

Российская Академия наук
Карельский научный центр
Институт водных проблем Севера

На правах рукописи

Галахина Наталия Евгеньевна

ОЦЕНКА ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРЕДПРИЯТИЙ ГОРНОДОБЫВАЮЩЕЙ
ЖЕЛЕЗОРУДНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ НА ВОДНУЮ СРЕДУ С УЧЕТОМ
ПРИРОДНО-ТЕХНОГЕННЫХ ФАКТОРОВ ФОРМИРОВАНИЯ ВОД

Специальность 25.00.27 – Гидрология суши, водные ресурсы, гидрохимия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель – доктор химических наук
П.А. Лозовик

Петрозаводск 2016

Содержание

	Стр.
Введение.....	4
1. Различные методические подходы оценки загрязнения водных объектов с целью выявления антропогенного влияния на них (литературный обзор)	10
2. Объекты и методы исследования	41
3. Источники загрязнения и последствия влияния Костомукшского горно-обогатительного комбината на окружающую среду	52
3.1. Газовые и пылевидные выбросы в атмосферу	52
3.2. Техногенные воды.....	57
3.3. Отвалы вскрышных пород	65
3.4. Изменение химического состава воды хвостохранилища за многолетний период.....	66
3.5. Изменение химического состава воды системы р. Кенти за многолетний период.....	77
3.6. Оценка загрязнения системы р. Кенти с использованием различных методических подходов.....	87
3.7. Разбавление техногенных вод Костомукшского ГОКа в системе р. Кенти..	101
4. Физико-химические и геохимические процессы, обуславливающие поступление и миграцию химических веществ в водной среде при технологической переработке железной руды и складировании отходов производства	106
4.1. Минералогический состав руды	106
4.2. Поступление веществ в воду в результате выщелачивания руды и сопутствующих пород	108
4.3. Изменение состава воды в результате действия природных и техногенных факторов	117
5. Мероприятия по снижению негативного воздействия Костомукшского ГОКа на окружающую среду.....	121
5.1. Сероочистка газовых выбросов	121
5.2. Попуски воды из хвостохранилища	123

5.3. Снижение токсического действия техногенных вод.....	124
5.4. Дообогащение магнетитового концентрата и его негативные экологические последствия.....	128
5.5. Нормирование сброса техногенных вод с экологических и геохимических позиций.....	131
Выводы	138
Список литературы	141
Список работ, опубликованных по теме диссертационной работы	158

Введение

Актуальность темы. В настоящее время проблема воздействия промышленных предприятий на окружающую среду, в том числе и на водную, остается весьма актуальной. С одной стороны, нет надежных универсальных методик оценки этого воздействия, а с другой – зачастую не понятны факторы, обуславливающие изменения состава воды в зоне техногенеза. Особенно это относится к предприятиям горнодобывающей промышленности. Для нее характерно существенное влияние на окружающую среду в связи с добычей полезных ископаемых, складированием вскрышных пород, проведением буровзрывных работ, созданием хвостохранилищ и наличием техногенных вод. Примером такого предприятия в Карелии является крупнейший на Северо-западе России Костомукшский горно-обогатительный комбинат (ГОК) (ОАО «Карельский окатыш»), функционирующий с 1982 г. Основным направлением деятельности комбината является добыча и переработка железистых кварцитов Костомукшского, а в последние годы и Корпангского месторождений, в высококачественное сырье – железорудные окатыши. Техногенное воздействие предприятия на водную среду привело к изменению гидрологического и гидрохимического режимов ряда водных объектов, находящихся в зоне его влияния. В тоже время негативное влияние предприятия может ослабляться действием природных факторов, в результате чего снижается антропогенная нагрузка на водные объекты.

Наряду с указанными выше аспектами немаловажной является достоверная оценка последствий влияния горнодобывающей промышленности на водную среду. В настоящее время разработано много методических подходов выявления загрязнения водных объектов, но насколько они применимы для водоемов, находящихся в зоне действия предприятий горнодобывающей железорудной промышленности, остается неясным. Поэтому требовалось их сравнение и анализ на примере конкретных водных объектов и разработка новых методов оценки их состояния и загрязнения.

Степень разработанности темы. Для оценки состояния водной среды можно выделить следующие методические подходы: 1) основанные на критерии

ПДК и наблюдаемых концентраций (Иванов, 1994; РД 52.24.643-2002), 2) учитывающие только наблюдаемые концентрации (Патин, 1979; Замолотчиков, 1993; Фрумин, 1998), 3) использующие фоновые и наблюдаемые концентрации (Янин, 1999). Недостаток этих методик заключается в том, что первая при низком геохимическом фоне элементов дает заниженную оценку загрязнения, а третья – наоборот, завышенную. Согласно второй – чем грязнее водоем, тем выше его экологический допустимый уровень и порог биогеохимической экологической толерантности. Для решения этой проблемы предложено использовать региональные предельно допустимые концентрации, учитывающие как фон элементов, так и его ПДК для рыбохозяйственных водоемов. Для горнодобывающей промышленности в литературе отсутствуют сведения по геохимическим процессам формирования химического состава воды зоны техногенеза. Эта работа выполнена в диссертации и показано, что для оценки состояния и загрязнения вод, а также нормирования сброса техногенных вод Костомукшского ГОКа достаточно использовать пять показателей, отражающих специфику техногенных вод (содержание K^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Li, Ni). Существующая в стране система нормирования сброса сточных вод (Методика..., 2007) имеет существенный недостаток – плата за загрязнение воды будет значительно больше, если предприятие сбрасывает воды в малопроточный водоем, чем в высокопроточный. В диссертации предложен единый подход для оценки объемов сброса и загрязнения.

Цели и задачи исследования. Цель работы заключалась в оценке влияния предприятий горнодобывающей железорудной промышленности на водную среду с учетом природных и техногенных факторов формирования вод и в разработке нормативов допустимого сброса техногенных вод на примере Костомукшского ГОКа.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Анализ и обобщение различных методических подходов оценки загрязнения водной среды применительно к водным объектам, подверженных влиянию предприятий горнодобывающей железорудной промышленности;
2. Модификация методики определения сульфатов с $BaCl_2$ и сульфазо III;

3. Обобщение и анализ многолетней (1970-2012 гг.) гидрохимической информации по техногенным водам Костомукшского ГОКа и их водоприемникам;
4. Проведение полевых гидрохимических исследований водных объектов района Костомукши (2008-2010 гг.);
5. Оценка поступления веществ в результате выщелачивания руды Костомукшского и Корпангского месторождений и степени токсичности техногенных вод Костомукшского ГОКа;
6. Обоснование возможности минимизации негативного воздействия Костомукшского ГОКа на окружающую среду;
7. Разработка методики нормирования допустимого сброса техногенных вод с учетом их объема и степени загрязнения.

Научная новизна исследования заключается в следующем: 1) впервые установлено, что наиболее объективную оценку загрязнения водоемов в зоне действия предприятий дает методика, учитывающая региональный фон элементов и их ПДК для рыбохозяйственных водоемов; 2) впервые выявлены природно-техногенные факторы и физико-химические процессы, обуславливающие формирование воды зоны техногенеза и водоприемников техногенных вод (разбавление техногенных вод, утилизация части азотсодержащих веществ, поступление и удаление из водной среды тяжелых металлов и Al и другие процессы); установлены компоненты (K^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Li, Ni) и показатели ($\Sigma_{и}$, соотношение главных катионов), наиболее полно отражающие специфику производства Костомукшского ГОКа и его влияние на водную среду; 3) предложены мероприятия по снижению токсического действия техногенных вод, заключающиеся в разбавлении их природными водами и добавлении солей Ca и Mg; 4) показано, что внедрение флотационного дообогащения магнетитового концентрата на Костомукшском ГОКе является нецелесообразным по причине негативных экологических последствий; 5) разработана новая методика нормирования допустимого сброса техногенных вод с учетом объема стока с водного объекта и его загрязнения.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость работы заключается в том, что разработана новая методика оценки

загрязнения вод с учетом их региональной специфики и ПДК для рыбохозяйственных водоемов, предложен простой метод оценки количества загрязненных вод, учитывающий региональный индекс загрязнения воды и объем стока с водного объекта. Это позволяет устанавливать степень воздействия предприятий на водную среду независимо от того, куда сбрасываются сточные воды, в отличие от существующей методики расчета НДС. Установлены приоритетные загрязнители техногенных вод Костомукшского ГОКа и впервые описаны геохимические процессы формирования вод зоны техногенеза. Практическая значимость работы заключается в том, что новые методики оценки загрязнения вод и нормирования допустимого сброса техногенных вод позволят снизить затраты на экологический контроль, упростить систему нормирования и обеспечить объективную оценку платы за сброс загрязняющих веществ.

Методология и методы исследования. В основу работы положены литературные сведения по оценке загрязнения вод, а также многолетние гидрохимические данные по водным объектам района Костомукши и собственные опыты по моделированию состава и токсичности техногенных вод горно-обогатительного комбината. Химические анализы воды выполнялись по аттестованным методикам в лаборатории гидрохимии и гидрологии ИВПС КарНЦ РАН, аккредитованной в системе аккредитации аналитических лабораторий России.

Положения, выносимые на защиту:

- Модифицированная методика спектрофотометрического определения SO_4^{2-} с BaCl_2 и сульфоназо III (последовательное добавление реактивов и расчет концентрации по разности оптической плотности в максимуме и минимуме спектра поглощения комплекса Ba^{2+} с сульфоназо III);
- Установленные физико-химические процессы и природно-техногенные факторы, обуславливающие формирование и изменчивость состава воды зоны техногенеза и водоприемников техногенных вод горно-обогатительного комбината;
- Новая методика оценки загрязнения водных объектов с использованием региональных ПДК;

- Перечень нормируемых компонентов, обоснованный с экологических и физико-химических позиций, необходимый для расчета допустимого сброса техногенных вод Костомукшского ГОКа;
- Мероприятия по снижению негативного влияния Костомукшского ГОКа на окружающую среду;
- Новая методика нормирования допустимого сброса сточных вод с учетом объема и загрязнения водного объекта, оцениваемого по региональному индексу загрязнения воды.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов обеспечивалась использованием современных методов анализа и обработки результатов, выполненных в соответствии с действующей нормативной документацией (ГОСТ, РД, ПНД Ф и др.), проверкой их на воспроизводимость, а также отсутствием противоречий с теми сведениями, которые были известны ранее.

Основные материалы диссертационной работы представлены и обсуждены на Всероссийской конференции с международным участием «Северные территории России: проблемы и перспективы развития» (Архангельск, 2008), научно-практической конференции с международным участием «Современные фундаментальные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод России» (Азов, 2009), I-ом региональном семинаре «Связь образования и науки в подготовке новых кадров» (Петрозаводск, 2009), III-ей и V-ой Всероссийской конференции с международным участием «Экологические проблемы Северных регионов и пути их решения» (Апатиты, 2010, 2014), IV-ой Школе-конференции молодых ученых с международным участием «Водная среда и природно-территориальные комплексы: исследование, использование, охрана» (Петрозаводск, 2011), 64-ой научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Науки о Земле: задачи молодых» (Петрозаводск, 2012), V Всероссийском симпозиуме с международным участием «Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоемах и морских водах» (Петрозаводск, 2012), научно-практической конференции, посвященной 80-летию ЕГФ КГПА (Петрозаводск, 2012), конференции «Химия – 2013. Физическая химия. Аналитическая химия. Нанохимия. Теория, эксперимент, практика, преподавание» (Москва, 2013).

Личный вклад автора. Анализ литературных данных, сбор и обработка гидрохимической информации, экспериментальные исследования по выщелачиванию руды и биотестированию техногенных вод, а также модификация методики определения сульфатов и выполнение химических анализов по определению pH, электропроводности, цветности, концентрации O_2 , CO_2 , HCO_3^- и SO_4^{2-} выполнены лично автором. Постановка цели и задач исследования, интерпретация и анализ полученных результатов, формулирование основных выводов диссертационной работы проведены совместно с научным руководителем.

1 Различные методические подходы оценки загрязнения водных объектов и антропогенного влияния на них (литературный обзор)

Под качеством воды понимают характеристику состава и свойств воды, определяющую ее пригодность для конкретных видов водопользования [18], а также для жизни водных организмов [71, 81]. Критериями оценки качества является любая совокупность количественных показателей, характеризующих свойства изучаемых объектов и используемых для их классифицирования или ранжирования [134]. Оценка качества пресноводных водоемов [40-42] осуществляется по трем основным направлениям, включающим следующие комплексы показателей:

1. Факторы, связанные с физико-географическим и гидрологическим описанием водоема, как целостного природного или водохозяйственного объекта;
2. Контролируемые показатели состава и свойств водной среды, дающие формализованную оценку качества воды и ее соответствия действующим нормативам;
3. Совокупность критериев, оценивающих специфику структурно-функциональной организации сообществ и динамику развития водных биоценозов.

Основной принцип оценки качества природных вод, используемый в Российской Федерации, заключается в сравнении значений показателей состава и свойств воды с существующими нормативными значениями [77], как правило, со значениями предельно допустимых концентраций. Предельно допустимая концентрация (ПДК) – «максимальное количество вредного вещества в единице объема (воздуха, воды и др. жидкостей) или веса (например, пищевых продуктов), которое при ежедневном воздействии в течение неограниченно продолжительного времени не вызывает в организме каких-либо патологических отклонений, а также неблагоприятных наследственных изменений у потомства» [100]. Согласно [19], ПДК – концентрация веществ, выше которой вода

непригодна для одного или нескольких видов водопользования. «ПДК представляют собой принципиально индивидуальные стандарты, регламентирующие изолированное действие нормируемого вредного агента и не предполагающие количественной корректировки в случае совместного присутствия нескольких компонентов» [134].

Требования к качеству воды водопотребителей зависят от цели ее использования: промышленное или питьевое водоснабжение, естественное или искусственное воспроизводство рыб и др. Нормативы качества вод применительно к водным объектам устанавливаются «в соответствии с химическими, биологическими и физическими показателями для оценки состояния вод в целях сохранения естественных водных экосистем, генетического фонда водных растений и животных и других водных организмов» [46]. Из нормируемых показателей качества вод в настоящее время установлены нормативы только по химическим показателям, в частности нормативы ПДК веществ для водных объектов рыбохозяйственного значения и водных объектов, являющихся источником питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения [46]. Наиболее жесткие требования к допустимому содержанию загрязняющих веществ в воде приняты для рыбохозяйственных водоемов ($\text{ПДК}_{\text{рбхз}}$), они сравнительно меньше значений ПДК для источников питьевого водоснабжения ($\text{ПДК}_{\text{сан}}$) [91]. Причина такого различия заключается в большей чувствительности гидробионтов к токсичным компонентам, поскольку они находятся в большей зависимости от факторов водной среды, в отличие от теплокровных животных [74].

По мнению С.А. Патины [90], нормативы ПДК предназначены для решения двух задач:

- оценки степени экологического неблагополучия водоемов путем сопоставления концентрации загрязняющих веществ в природных условиях с экспериментально установленной величиной их ПДК;
- расчета нормативов предельно-допустимого сброса (ПДС) для отдельных компонентов сточных вод, поступающих в водоемы.

Ряд критических замечаний высказывается о действующей системе ПДК некоторыми авторами [1, 12, 33, 66, 67, 102, 129, 131]:

1. Концентрация веществ в воде не отражает токсикологическую нагрузку на экосистему, так как не учитывается предыстория, связанная с накоплением в водной среде загрязняющих веществ.
2. Видовая токсикорезистентность водных животных зависит не столько от специфики механизмов действия ядов, сколько от уровня организации организма и от его отношения к общему фону загрязнения, обусловленному соответствующими механизмами адаптации, сформировавшимися в результате длительного эволюционного процесса [5, 6].
3. Федеральные ПДК не учитывают специфику функционирования водных экосистем в различных природно-климатических зонах (широтная и вертикальная зональность) и биогеохимических провинциях (естественные геохимические аномалии с различным уровнем содержания природных соединений), а значит, и их токсикорезистентность. Известно, что разные биогеохимические провинции (и отдельные водоемы) отличаются друг от друга по содержанию в поверхностных водах Pb в 2000 раз, Ni – в 1350, Zn – в 500, Cu – в 10 000, Cr – в 17 000 раз [29, 84].
4. Не учитываются эффекты синергизма, антагонизма, суммации.
5. Не решена проблема нормы и патологии в водной токсикологии, в частности не принимается во внимание принцип эмерджентности, т.е. качественного своеобразия функционирования и устойчивости биосистем на разных уровнях их организации (от молекулярного до экосистемного).
6. При обосновании ПДК не учитывается разный трофический статус экосистем, сезонные особенности природных факторов, на фоне которых проявляется токсичность загрязняющих веществ.

По мнению Т.И. Моисеенко [72], «система ПДК, основанная на биотестировании отдельных элементов и соединений, не дает научной основы для экологического нормирования поступающих в водоемы веществ».

«Если абстрагироваться от субъективных требований к качеству вод отдельных водопользователей, то более универсальным определением будет характеристика качества вод с позиций экологической парадигмы», а именно «качество вод – это свойства вод, сформированные в процессе химических, физических и биологических процессов, как на водоеме, так и водосборе», «хорошее качество вод в конкретном водоеме в том случае, если отвечает требованиям сохранения здоровья организма и воспроизводства видов, адаптированных в процессе эволюционного развития к существованию в условиях этого водоема» [72].

Качество воды характеризуется совокупностью качественных и количественных показателей, среди которых выделяют общие и специфические. К первым относятся параметры, присущие всей гидросфере, которые могут изменяться под влиянием хозяйственной деятельности (химические, биологические и физические); к специфическим – загрязняющие вещества, присутствие которых в воде характеризует эколого-токсикологическую и радиоэкологическую ситуации. Однако удовлетворительной экологической классификации качества вод, включающей как общие, так и специфические параметры, пока не создано [81]. Мнение о «необходимости разработки более объективных экологических критериев диагностики водных экосистем и оценки качества вод» высказывает и Т.И. Моисеенко [72].

Основной задачей нормирования является оценка класса качества водоема по всему комплексу информативных показателей [134]. Важность этой проблемы, по мнению В.К. Шитикова с соавторами [134], особенно проявляется в условиях резко возросшей многокомпонентности загрязнения окружающей среды, когда основным вредным фактором становится не сверхнормативная концентрация традиционных поллютантов, а целый комплекс загрязняющих веществ.

В настоящее время предложено много методик оценки загрязнения водной среды – одной из серьезных проблем современной гидроэкологии. В этом направлении можно выделить два принципиально разных подхода – это по фоновым концентрациям и по критерию ПДК. В первом случае рассчитывается

коэффициент концентрации $K_C = \frac{C_{\text{набл}}}{C_{\text{фон}}}$, во втором – кратность превышения ПДК:

$K_{\text{ПДК}} = \frac{C_{\text{набл}}}{\text{ПДК}}$ [86, 117]. Далее по ним определяется показатель геохимической

нагрузки $Z_C = \sum_{i=1}^n K_C - (n-1)$ и показатель техногенной нагрузки $Z_T = \sum_{i=1}^n K_{\text{ПДК}} - (n-1)$.

При расчете показателя геохимической нагрузки учитываются только те элементы, у которых $K_C > 1.5$. По показателю Z_C разработана шкала загрязнения вод. Если $Z_C < 10$ – слабый уровень техногенного загрязнения, 10-30 – средний, 30-100 – высокий, 100-300 – очень высокий, > 300 – чрезвычайно высокий [137]. Проблема оценки загрязнения по Z_C и Z_T заключается в том, что для территорий с низкими фоновыми концентрациями, когда $C_{\text{фон}} \ll \text{ПДК}$ будет наблюдаться более высокий уровень загрязнения по Z_C и более низкий по Z_T .

По мнению О.В. Гагариной [14], существующие методы комплексной оценки загрязненности поверхностных вод можно разделить на две группы, одна из которых включает методы, позволяющие оценить качество вод по совокупности химических, биологических, микробиологических, физических показателей, а другая – методы, связанные с расчетом комплексных индексов загрязненности воды. По своей сути обе группы включают методы, основанные на критерии ПДК.

Первая группа методов делит воду по качеству на классы с различной степенью загрязнения. Примером такой классификации является предложенная А.А. Былинкиной с соавторами [9] классификация водоемов по химическим (таблица 1.1), бактериологическим и гидробиологическим признакам (таблица 1.2), а также оценка состояния водоемов по физическим и органолептическим свойствам (таблица 1.3), заложившая основы шестибальной шкалы классификации водоемов. Помимо этого, авторы [45] выделяют еще такой показатель, как радиоактивность.

Таблица 1.1. Химические показатели состояния водоемов [9]

Степень загрязнения	Растворенный кислород		БПК ₅ , мгО ₂ /л	Перманганатная окисляемость, мгО/л	Аммонийный азот, мг/л	Токсичные вещества, доля ПДК	Радиоактивность общая, доля норматива	
	мг/л							% насыщения
	Лето	Зима						
Очень чистые	9	14-13	95	0.5-1.0	1	0.05	0	0.1
Чистые	8	12-11	80	1.1-1.9	2	0.1	0.1-0.9	0.1
Умеренно загрязненные	7-6	10-9	70	2.0-2.9	3	0.2-0.3	1.0-5.9	1.0
Загрязненные	5-4	5-4	60	3.0-3.9	4	0.4-1.0	6.0-10.9	10
Грязные	3-2	5-1-0	30	4.0-10.0	5-15	1.1-3.0	11.0-20.0	100
Очень грязные	0	0	0	<10	<15	<3	<20	1000

Примечание: Окисляемость относится к рекам с цветностью воды не более 30 град.

Таблица 1.2. Бактериологические и гидробиологические показатели [9]

Степень загрязнения	Бактериологические			Яйца гельминтов, в 1 м ³	Санитарно- гидробиологические	
	Кишечная палочка (титр)	Сапрофитные микроорганизмы, в 1 мл	Прямой счет		Сапробность	Биологический показатель загрязнения
Очень чистые	10-100	а·10	10 ⁵	Нет	Ксеносапробная	0-5
Чистые	10-1	а·100	10 ⁶	Нет	Олигосапробная	6-10
Умеренно загрязненные	1-0.05	а·1000	10 ⁶	1-3	β–Мезосапробная	11-20
Загрязненные	0.05-0.005	а·10000	10 ⁷	10	α–Мезосапробная	21-60
Грязные	0.005-0.001	а·100000	10 ⁷	500	Полисапробная	61-99
Очень грязные	<0.001	а·1000000	10 ⁸	1000	Полисапробная	100

Таблица 1.3. Показатели состояния водоемов по физическим и органолептическим свойствам [9]

Степень загрязнения	Взвешенные вещества, мг/л	Прозрачность		Запах, баллы	Нефть		pH
		по Секки, м	по Снеллену, см		баллы	мг/л	
Очень чистые	1-3	>2	>30	1	0	0.0	6.5-8.0
Чистые	4-10	2-1	30-20	2	1	0.1-0.2	6.5-8.5
Умеренно загрязненные	11-19	1-0.3	19-3.0	3	2	0.3	6.0-9.0
Загрязненные	20-50	0.3-0.1	2.0-1.0	4	3	1	5-6, 9-10
Грязные	51-100	0.1-0.02	1.0-0.5	5	4	2	5-6, 9-10
Очень грязные	>100	<0.02	<0.5	5	5	5	2-4, 11-13

В качестве приоритетных показателей А.А. Былинкина с соавторами [9] рекомендовали пять показателей: титр кишечной палочки, запах, БПК₅, азот аммонийный и внешний вид водоема по степени загрязнения нефтью у места взятия пробы. В рассматриваемой классификации каждому из показателей придается цифровое значение, соответствующее важности и значимости данного фактора. Недостатком этого метода является то, что одно и то же состояние воды по разным показателям может быть отнесено к различным классам качества. В этом случае необходимо рассчитывать общий показатель загрязнения путем усреднения числовых значений условных приоритетов. Коэффициенты для подсчета общего показателя, и группировка водоемов по сумме признаков приведены в таблица 1.4.

Таблица 1.4. Система коэффициентов для выведения общего значения показателя

Наименование показателя	Степень загрязнения					
	Очень чистые	Чистые	Умеренно загрязненные	Загрязненные	Грязные	Очень грязные
Азот аммонийный	0	1	3	6	12	15
БПК ₅ и токсические вещества	0	1	5	8	12	15
Радиоактивность общая	0	1	3	5	15	25
Титр кишечной палочки	0	2	4	10	15	30
Запах	0	1	2	8	10	20
Внешний вид	0	1	2	6	8	10
Средне-суммарный коэффициент загрязнения	0—1	2	3—4	5—7	8—10	>10

Некоторые авторы, по мнению [14], считают, что подход, примененный в рассмотренной классификации, явился основой для разработки комплексной оценки качества водоемов.

Вариантом последней является предложенная О.М. Оксиюком с соавторами комплексная экологическая классификация качества поверхностных вод суши [81], позволяющая «оценить состав и свойства воды как среды обитания гидробионтов и изменения состояния водных объектов под воздействием антропогенного пресса». Она включает в себя несколько частных классификаций:

- По солевому составу (минерализации и ионному составу);
- По эколого-санитарным (трофо-сапробиологическим) показателям;
- По эколого-токсикологическим показателям (содержанию токсических веществ и уровню токсичности);
- По радиоэкологическим показателям (содержанию радионуклеидов).

По величине минерализации и ионному составу можно определить галинность экосистем (таблица 1.5). Классификация поверхностных вод по степени минерализации «соответствует экологическим принципам построения так

называемой «венетцианской системы» [81], по ионному составу – дана по О.А. Алекину [4].

Таблица 1.5. Классификация качества поверхностных вод по степени минерализации и ионному составу [81]

А. По степени минерализации

Показатели	Пресные воды				Солоноватые воды			Соленые воды	
	Гипо-галинные (гг)		Олиго-галинные (ог)		Мезо-галинные (мг)		Поли-галинные (пг)	Эугалинные (эг)	Ультра-галинные (уг)
	β	α	β	α	β	α			
Соленость, г/л (‰)	<0.10	0.10-0.50	0.51-0.75	0.76-1.00	1.01-5.00	5.01-18.00	18.01-30.00	30.01-40.00	>40.00

Б. По ионному составу

Классы	Гидрокарбонатные (С)			Сульфатные (S)			Хлоридные (Cl)		
Группы	Ca	Mg	Na	Ca	Mg	Na	Ca	Mg	Na
Типы	I II III	I II III	I II III	II III IV	II III IV	I II III	II III IV	II III IV	I II III

Эколого-санитарная классификация (таблица 1.6) позволяет определить положение водного объекта в системе трофической классификации вод и оценивать его санитарно-биологическое состояние (сапробность). Она включает трофо-сапробиологические показатели, «отражающие абиотические и биотические параметры водных экосистем: химические, биологические, бактериологические, а также некоторые гидрофизические, играющие важную роль в функционировании биоты» [81].

Таблица 1.6. Классификация качества поверхностных вод по эколого-санитарным показателям [81]

Показатели	Классы качества воды								
	1 — предельно чистая	2 — чистая		3 — удовлетворительной чистоты		4 — загрязненная		5 — грязная	
	Разряды качества вод								
	предельно чистая	очень чистая	вполне чистая	достаточно чистая	слабо загрязненная	умеренно загрязненная	сильно загрязненная	весьма грязная	предельно грязная
	1	2а	2б	3а	3б	4а	4б	5а	5б
Гидрофизические									
Взвешенные вещества, мг/л	< 5	5-9	10-14	15-20	21-30	31-50	51-100	101-300	>300
Прозрачность, м	> 3.00	0.75-3.00	0.55-0.70	0.45-0.50	0.35-0.40	0.25-0.30	0.15-0.20	0.05-0.10	<0.05
Цветность по Pt-Co шкале, град.	< 10	10-20	21-30	31-40	41-50	51-60	61-80	81-100	>100
Трофические / Гидрохимические									
рН	7.0	6.5-6.9 7.1-7.5	6.1-6.4 7.6-7.9	5.9-6.0 8.0-8.1	5.7-5.8 8.2-8.3	5.5-5.6 8.4-8.5	5.3-5.4 8.6-8.7	4.0-5.2 8.8-9.5	<4.0 >9.5
НН ₄ ⁺ , мгN/л	< 0.05	0.05-0.10	0.11-0.20	0.21-0.30	0.31-0.50	0.51-1.00	1.01-2.50	2.51-5.00	>5.00
NO ₂ ⁻ , мг N/л	0	0.001-0.002	0.003-0.005	0.006-0.010	0.011-0.020	0.021-0.050	0.051-0.100	0.101-0.300	> 0.300
NO ₃ ⁻ , мг N/л	<0.05	0.05-0.20	0.21-0.30	0.31-0.50	0.51-0.70	0.71-1.00	1.01-2.50	2.51-4.00	>4.00
N _{общ} , мг N/л	<0.30	0.30-0.50	0.51-0.70	0.71-1.00	1.01-1.50	1.51-2.00	2.01-5.00	5.01-10.00	> 10.00
PO ₄ ³⁻ , мг P/л	< 0.005	0.005-0.015	0.016-0.030	0.031-0.050	0.051-0.100	0.101-0.200	0.201-0.300	0.301-0.600	>0.600
P _{общ} , мг P/л	< 0.010	0.010-0.030	0.031-0.050	0.051-0.100	0.101-0.200	0.201-0.300	0.301-0.500	0.501-1.00	> 1.00
O ₂ , % насыщения	100	96-99 101-105	91-95 106-110	81-90 111-120	71-80 121-130	61-70 131-140	41-60 141-150	20-40 151-160	< 20 > 160
Перманганатная окисляемость, мгO/л	< 2.0	2.1-4.0	4.1-6.0	6.1-8.0	8.1-10.0	10.1-15.0	15.1-20.0	20.1-25.0	>25.0
Бихроматная окисляемость, мгO/л	<8	8-12	13-18	19-25	26-30	31-40	41-60	61-80	>80
БПК ₅ , мгO ₂ /л	<0.4	0.4-0.7	0.8-1.2	1.3-1.6	1.7-2.1	2.2-4.0	4.1-7.0	7.1-10.0	> 10.0

Окончание таблицы 1.6.

0	1	2а	2б	3а	3б	4а	4б	5а	5б
Гидробиологические									
Биомасса фитопланктона, мг/л	<0.1	0.1-0.5	0.6-1.0	1.1-2.0	2.1-5.0	5.1-10.0	10.1-50.0	50.1-100.0	> 100.0
Хлорофилл <i>a</i> , мкг/л	<5	5-10	11-15	16-20	21-40	41-75	76-150	151-250	>250
Первичная продукция фитопланктона, г O ₂ /(м ² ·сут)	<0.5	0.5-0.9	1.0-1.5	1.6-2.0	2.1-5.0	5.1-7.5	7.6-10.0	10.1-12.0	> 12.0
Индекс самоочищения-самозагрязнения, (A/R)	1.0	1.0	0.9 1.1	0.8 1.2	0.7 1.3-1.5	0.6 1.6-2.0	0.5 2.1-2.2	0.2-0.4 2.6-5.0	<0.2 >5.0
Бактериологические									
Численность бактериопланктона, млн.кл/мл	<0.3	0.3-0.5	0.6-1.5	1.6-2.5	2.6-5.0	5.1-7.0	7.1-10.0	10,1-20,0	>20,0
Численность сапрофитных бактерий, тыс.кл/мл	<0.1	0.1-0.5	0.6-1.0	1.1-3.0	3.1-5.0	5.1-7.0	7.1-10.0	10.1-100.0	> 100.0
Численность бактерий группы кишечной палочки, тыс. кл/л	< 0.003	0.003-0.5	0.6-2.0	2.1-6.0	6.1-10.0	11.0-50.0	51.0-100.0	101.0-1000.0	> 1000.0
Биоиндикация сапробности									
Индекс сапробности	<0.5	0.5-1.0	1.1-1.5	1.6-2.0	2.1-2.5	2.6-3.0	3.1-3.5	3.6-4.0	> 4.0
Классы сапробности	Ксеносапробная	Олигосапробная		β–Мезосапробная		α–Мезосапробная		Полисапробная	
Разряды сапробности	Ксеносапробная	β–Олигосапробная	α–Олигосапробная	β–Мезосапробная	β–Мезосапробная	α–Мезосапробная	α–Мезосапробная	β–Полисапробная	α–Полисапробная
Классы трофности	Олиготрофная		Мезотрофная		Эвтрофная		Политрофная	Гипертрофная	
Разряды трофности	Олиготрофная	Олиго-мезотрофная	Мезотрофная	Мезо-эвтрофная	Эвтрофная	Эв-политрофная	Политрофная	Поли-гипертрофная	Гипертрофная

Классификация по эколого-токсикологическим показателям (табл. 1.7) включает в себя две частные классификации:

- по содержанию токсических веществ;
- по уровню токсичности (на основании результатов опытов по биотестированию).

Первая позволяет оценить уровень (класс) токсического загрязнения водоема, а также дает представления о потенциальной токсичности. Отнесение воды к определенному классу токсической загрязненности осуществляется в соответствии с принципом критериальной независимости: «если при наличии нескольких токсикантов хотя бы один из них относится к более высокому уровню загрязненности, чем все остальные, то качество воды следует охарактеризовать по этому наихудшему показателю» [81].

Разработка классификации водных объектов по уровню токсичности по данным биотестирования, по мнению Оксьюка О. М. с соавторами [81], является затруднительной в силу определенных причин. Во-первых, биотестирование – это своего рода эксперимент, который должен удовлетворять целому ряду условий, среди которых обязательный контроль на заведомо чистой воде, чувствительность, воспроизводимость, достоверность и другие. Во-вторых, результаты биотестирования зависят от ряда факторов, а именно выбора тест-объекта и критерия токсичности, соблюдения нормативных методических требований, условий проведения опыта [81].

О.М. Оксьюк с соавторами делят шкалу токсичности вод на две основные зоны, одна из которых - нетоксичные и слабо токсичные воды (природные воды), а другая – токсичные воды (сточные и приравняемые к ним воды).

Классификация поверхностных вод по уровню радиоактивного загрязнения (таблица 1.8) основана на оценке содержания в ней радионуклидов.

Таблица 1.7. Классификация качества поверхностных вод по эколого-токсикологическим показателям [81]

А. По содержанию токсических веществ, мкг/л

Токсические вещества	Уровни (классы) токсического загрязнения воды (УТЗ)					
	I — незагрязненная	II — слабо загрязненная	III — умеренно загрязненная	IV — сильно загрязненная	V — весьма загрязненная	VI — предельно грязная
	Классы качества воды					
	3 — удовлетворительной чистоты		4 — загрязненная		5 — грязная	
	Разряды качества воды					
	достаточно чистая	слабо загрязненная	умеренно загрязненная	сильно загрязненная	весьма грязная	предельно грязная
3а	3б	4а	4б	5а	5б	
Неорганические						
Ртуть	< 0.1	0.1-0.5	0.6-1.0	1.1-2.5	2.6-5.0	>5.0
Кадмий	< 0.1	0.1-0.5	0.6-1.0	1.1-2.5	2.6-5.0	>5.0
Медь	< 1	1-5	6-10	11-25	26-50	>50
Цинк	< 5	5-10	11-30	31-75	76-150	>150
Свинец	< 2	2-5	6-10	11-25	26-50	>50
Хром (общ.)	< 2	2-5	6-10	11-25	26-50	>50
Никель	< 2	2-10	11-20	21-50	51-100	>100
Мышьяк	< 0.5	0.5-1.0	1.1-2.0	2.1-5.0	5.1-10.0	> 10.0
Сурьма	< 0.1	0.1-0.5	0.6-1.0	1.1-2.5	2.6-5.0	>5.0
Железо	< 50	50-500	501-1000	1001-2500	2501-5000	>5000
Марганец	< 50	50-250	251-500	501-1250	1251-2500	>2500
Кобальт	< 1	1-5	6-10	11-25	26-50	>50
Фториды	< 100	100-200	201-500	501-1000	1001-3000	>3000
Цианиды	0	0	< 10	10-25	26-50	>50
Органические						
Нефть и нефтепродукты	0	<5	5-50	51-100	101 - 500	> 500
Фенолы (летучие)	0	следы	< 1	1-10	11-50	>50
СПАВ	0	<50	50-100	101-250	251-500	>500
Хлорорганические пестициды	0	0	0	0	<0.001	>0.01
Фосфорорганические пестициды	0	0	< 3	3-10	11-20	>20

Б. По уровню токсичности (на основании результатов биотестирования на дафниях, цериодафниях)

Критерии токсичности	Уровни (классы) токсичности воды								
	Зона нетоксичных и слаботоксичных вод (природные воды)					Зона токсичных вод (сточные и приравняемые к ним воды)			
	1 - нетоксичная			II – Слаботоксичная (хронотоксичная)		III - остротоксичная	IV – высоко-токсичная	V – чрезвычайно токсичная	
	Классы качества воды								
	1 — предельно чистая	2 — чистая		3 — удовлетворительной чистоты		4 — загрязненная		5 — грязная	
	Разряды качества вод								
	предельно чистая	очень чистая	вполне чистая	достаточно чистая	слабо загрязненная	умеренно загрязненная	сильно загрязненная	весьма грязная	предельно грязная
1	2а	2б	3а	3б	4а	4б	5а	5б	
Острый токсический эффект (смертность)	Отсутствие	Смертность менее 10 % в 48-часовом опыте			Отсутствие. Смертность менее 10 % в 48-часовом опыте		Смертность 50 % и более в 48-часовом опыте	Смертность 50 % и более в 24-часовом опыте	Смертность 100 % в течении менее 1 ч.
Поведенческие реакции	Не нарушены				Нарушены: иммобилизация, изменение характера движения, вращение вокруг своей оси		Реакции, предшествующие гибели (абортирование яиц, судорожные движения, вращение вокруг своей оси, иммобилизация)		
Хронический токсический эффект	Отсутствие в 30-суточном опыте (в отстоянной или отфильтрованной воде)				Выражен отчетливо		-		

Таблица 1.8. Классификация качества поверхностных вод по радиоэкологическим показателям
(по содержанию радионуклидов — Ки/л * 10⁻¹⁰) [81]

Радионуклиды	Уровни (классы) радиоактивного загрязнения воды					
	I — незагрязненная	II — слабо загрязненная	III — умеренно загрязненная	IV — сильно загрязненная	V — весьма загрязненная	VI — предельно грязная
	Классы качества воды					
	3 — удовлетворительной чистоты		4 — загрязненная		5 — грязная	
	Разряды качества воды					
	достаточно чистая	слабо загрязненная	умеренно загрязненная	сильно загрязненная	весьма грязная	предельно грязная
3а	3б	4а	4б	5а	5б	
Вездесущие						
⁹⁰ Sr	< 0.0062	0.0062 – 0.03	0.031 – 0.4	0.1-0.89	0,9-4,0	>4.0
¹³⁷ Cs	< 0.0012	0.0012 – 0.05	0.051-1.5	1.6-15.0	16,0-150,0	>150.0
Коррозионные						
⁵¹ Cr	0	< 4.0	4.0- 1500	1600 - 3300	3400 - 15000	> 15000
⁵⁴ Mn	0	<4.0	4.0- 120	130 - 270	380 - 1200	> 1200
⁵⁵ Fe	0	<5.0	5.0- 160	170 - 290	300 - 1000	> 1000
⁵⁹ Fe	0	< 0.3	0.3- 11.0	12.0 – 71.0	72 - 530	> 530
⁵⁸ Co	0	<30.0	30.0- 900			> 900
⁶⁰ Co	0	< 0.1	0.1- 3.5	3.6 – 43.0	44 - 350	> 350
⁶⁵ Zn	0	< 0.3	0.3- 10.0	11.0 - 120	130 - 1000	> 1000
Осколки деления						
⁸⁹ Sr	0	<1.0	1.0- 12.0	13.0 – 27.0	27 - 120	> 120
⁹⁵ Zn	0	<2.0	2.0- 62.0	63.0 - 140	150 - 620	> 620
⁹⁵ Nb	0	<3.0	3.0- 96.0	97.0 - 210	220 - 960	> 960
¹⁰³ Ru	0	<30.0	30- 800			> 800
¹⁰⁶ Ru	0	<4.0	40.0- 120			> 120
¹²⁵ Sb	0	<3.0	3.0- 30.0	31.0 – 58.0	58,0 - 220	> 220
¹³¹ I	0	<0.7	0.7- 10.0			> 10
¹³⁴ Cs	0	<0.03	0.03- 1.7			> 1.7
¹⁴¹ Ce	0	<3,0	3,0- 88,0	88,0 - 200	210 - 880	> 890
¹⁴⁴ Ce	0	<4,0	4,0- 120,0			> 120

Уровни (классы) радиоактивного загрязнения для воды установлены на основе значений рабочих и рекомендуемых пределов концентрация и допустимых концентраций наиболее экологически значимых радионуклидов.

По мнению авторов рассматриваемой классификации [81], она «позволяет всесторонне охарактеризовать качество поверхностных вод суши, поскольку... включает необходимый набор как общих, так и специфических показателей».

Авторы Фрумин Г.Т., Патин С.А., Замолодчиков Д.Г., Иванов В.В. предложили свои оригинальные подходы к оценке антропогенного влияния на водные объекты и методы определения допустимых уровней содержания загрязняющих веществ.

С.А. Патин [89] ввел понятие «биогеохимического порога экологической толерантности», который он рассматривал как предельно допустимое для данного вещества (соединения) содержание в водной среде, определяемое по формуле: биогеохимический порог = $C+2\sigma$, где C – средняя концентрация соединения в воде, σ – стандартное отклонение, 2 – округленное значение t -критерия Стьюдента для 95% уровня значимости (1.96).

Д.Г. Замолодчиков [32] предложил другой подход для определения экологически допустимого уровня концентрации исследуемого вещества, основанный на выявлении такого уровня содержания соединения в воде, который «выпадает» из наблюдаемого распределения. Этот уровень находят по формуле: ЭДУ = $UH+1.5(UH-LH)$, где UH и LH , соответственно, верхняя (75 %) и нижняя (25 %) квартили распределения.

Метод Г.Т. Фрумина [130] определения экологически допустимого уровня основан на построении для каждого вещества, ЭДУ которого определяют, функции распределения, после чего ЭДУ находят из уравнения $P = \int_0^{ЭДУ} F(t)dt$, где $F(t)$ — функция распределения вероятностей концентраций металла, P вероятность (чем меньше P , тем жестче требования к пороговым концентрациям). В настоящей работе P принималась равным 0.9.

Также необходимо отметить и методологический подход оценки загрязненности водного объекта, предложенный В.В. Ивановым [34]. Им введены

понятия гидроэкофильности (отношение кларка элемента в гидросфере к его ПДК) и гидроэкологичности (отношение наблюдаемой концентрации элемента, умноженной на коэффициент гидротоксичности, к его кларку). Согласно его методике осуществляется расчет суммарного показателя гидроэкологичности водного объекта:

$$\Gamma \mathcal{E} = \sum_{i=1}^n \Gamma \mathcal{E}_i \cdot \mathcal{E}_i,$$

где $\Gamma \mathcal{E}_i$ – гидроэкологичность элемента, \mathcal{E}_i – условные показатели, соответствующие значениям коэффициентов гидроэкофильности ($\Gamma \mathcal{E} \Phi$ – отношение кларка элемента в гидросфере к его ПДК).

$$\Gamma \mathcal{E}_i = T \cdot B,$$

где T – коэффициент гидротоксичности, B – отношение наблюдаемой концентрации к кларку в гидросфере. Для супертотоксичных веществ и первого класса опасности $T=100$, второго класса – 50, третьего класса и общетоксичные – 10.

Если рассмотреть детально переход от $\Gamma \mathcal{E} \Phi$ к коэффициенту \mathcal{E} по данным Иванова В.В., то можно заметить, что для веществ, у которых $0.01 \leq \Gamma \mathcal{E} \Phi_i \leq 0.1$, $\mathcal{E}_i = 1000 \cdot \Gamma \mathcal{E} \Phi_i$.

Если подставить соответствующие значения в формулу расчета показателя гидроэкологичности, то получим $\Gamma \mathcal{E} = \sum_{i=1}^n \frac{C_{набл_i}}{Kл_i} \cdot T_i \cdot \frac{Kл_i \cdot 1000}{ПДК_i} = 1000 \sum_{i=1}^n \frac{C_{набл_i}}{ПДК_i} \cdot T_i$. В случае, если T окажется одинаковым для всех веществ, то $\Gamma \mathcal{E} = 1000T \sum_{i=1}^n \frac{C_{набл_i}}{ПДК_i} = 1000T \cdot Z_T$. Фактически, получается, что $\Gamma \mathcal{E}$ есть ни что иное, как в 1000T раз больший коэффициент техногенной нагрузки, рассчитываемый по наблюдаемой концентрации элемента и его ПДК.

Что касается группы методов расчета комплексных индексов на основе ПДК, то одним из примеров является подход Ю.В. Новикова с соавторами [87], в котором они предлагают рассчитывать комплексную оценку уровня загрязнения по каждому лимитирующему признаку вредности (ЛВП). При этом используется

четыре критерия вредности, по каждому из которых сформирована определенная группа веществ и специфических показателей качества воды:

- Критерий санитарного режима (W_c), когда учитывают БПК₅, растворенный кислород, ХПК и специфические загрязнения, нормируемые по влиянию на санитарный режим;
- Критерий органолептических свойств (W_ϕ), учитывающий запах, взвешенные вещества, ХПК и специфические загрязнения, нормируемые по органолептическому признаку вредности;
- Критерий опасности санитарно-токсикологического загрязнения (W_{cm}), когда учитывают ХПК и специфические загрязнения, нормируемые по санитарно-токсикологическому признаку;
- Эпидемиологический критерий (W_ε), учитывающий опасность микробного загрязнения.

Вычисление комплексной оценки осуществляется отдельно для каждого лимитирующего признака вредности (W_c , W_ϕ , W_{cm} и W_ε) по формуле:

$$W = 1 + \frac{\sum_{i=1}^n (\delta_i - 1)}{n},$$

$$\delta_i = C_i / N_i,$$

где W – комплексная оценка уровня загрязнения воды по данному ЛВП, n – число показателей, используемых в расчете; N_i – нормативное значение единичного показателя (чаще всего $N_i = \text{ПДК}_i$).

По мнению Ю.В. Новикова с соавторами [87], «если интегральный показатель характеризует биологическое действие группы загрязняющих веществ, то его надо использовать вместо этой группы (подобно тому, как коли-индекс используют вместо целой группы эпидемиологических показателей). Но если в комплексной оценке учтен каждый из единичных показателей загрязнения, то соответствующий интегральный показатель применять не следует».

Авторы [87] предлагают четыре уровня загрязнения водоемов (таблица 1.9) в зависимости от значений комплексных оценок (W).

Таблица 1.9. Степень загрязнения водоемов в зависимости от значений комплексных показателей (W), рассчитанных по лимитирующим признакам вредности

Уровень загрязнения	Критерий загрязнения по величинам комплексных оценок			
	Органо-лептический (W_{ϕ})	Санитарный режим (W_c)	Санитарно-токсикологический (W_{cm})	Эпидемиологический ($W_э$)
Допустимый	1	1	1	1
Умеренный	1.0-1.5	1.0-3.0	1.0-3.0	1.0-10.0
Высокий	1.5-2.0	3.0-6.0	3.0-10.0	10.0-100.0
Чрезвычайно высокий	>2.0	>6.0	>10.0	>100.0

К достоинствам методики [87], по мнению О. В. Гагариной [14], относится «не только более полный учет химических показателей качества воды, но и то, что... в данном случае учитываются еще и бактериологические показатели», что особенно важно для водоемов хозяйственно-питьевого и рекреационного назначения. Среди недостатков этого подхода отмечается отсутствие четкого определения приоритетных показателей микробного загрязнения, а также наличия всего четырех градаций уровня загрязнения, чего не всегда достаточно при работе с водными объектами, отличающимися разным уровнем антропогенной нагрузки.

До последнего времени наиболее широко используемым был расчет индекса загрязнения воды (ИЗВ), предложенный Роскомгидрометом [13]. Этот индекс представляет собой среднюю долю превышения ПДК по строго лимитированному числу индивидуальных ингредиентов, как правило, шести:

$$ИЗВ = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^{n=6} \frac{C_i}{ПДК},$$

где C_i – концентрация компонента; n – число показателей, используемых для расчета индекса, $n = 6$; $ПДК$ – установленная величина норматива для соответствующего типа водного объекта. В число обязательных компонентов для расчета индекса входят растворенный кислород и БПК₅, остальные четыре выбираются по признаку наибольшей токсичности. При этом необходимо учитывать приоритетные загрязнители водных объектов, иначе можно получить

заниженные значения ИЗВ. По величине ИЗВ выделяют следующие классы качества воды (таблица 1.10)

Таблица 1.10. Индексы загрязнённости вод [13]

Характеристика и класс качества воды	ИЗВ
1. «очень чистые»	<0.2
2. «чистые»	0.2-1
3. «умеренно загрязнённые»	1-2
4. «загрязнённые»	2-4
5. «грязные»	4-6
6. «очень грязная»	6-10
7. «чрезвычайно грязная»	>10

Другой метод расчета индексов качества воды, а именно комбинаторного индекса загрязненности воды (КИЗВ), предложен В. П. Емельяновой с соавторами [28] и взят за основу при разработке [104].

КИЗВ рассчитывается по формуле:

$$\text{КИЗВ} = \sum_{i=1}^N S_i,$$

где S_i – обобщенный оценочный балл.

Расчет КИЗВ осуществляется поэтапно. На первом этапе устанавливается повторяемость случаев превышения ПДК:

$$H_i = \frac{N_{\text{ПДК}}}{N_i},$$

где H_i – повторяемость случаев превышения по i -му ингредиенту; $N_{\text{ПДК}}$ – число результатов анализа, в которых содержание i -го ингредиента превышает его предельную допустимую концентрацию; N_i – общее число результатов анализа по i -му ингредиенту.

На втором этапе осуществляется определение показателя кратности превышения ПДК:

$$K_i = \frac{C_i}{C_{\text{ПДК}}},$$

где K_i – кратность превышения ПДК по i -му ингредиенту; C_i – концентрация i -го ингредиента в воде водного объекта, мг/л; $C_{ПДК}$ – предельная допустимая концентрация i -го ингредиента, мг/л.

По признаку повторяемости и по кратности превышения ПДК выделяются качественные характеристики загрязненности, которым присваиваются количественные выражения градаций в баллах.

Результаты обоих этапов по каждому из учитываемых компонентов суммируются и в итоге появляются обобщенные характеристики загрязненности, которым присвоены обобщенные оценочные баллы S_i , полученные как произведение оценок по отдельным характеристикам. Затем производится суммирование обобщенных оценочных баллов, в результате чего получается комбинаторный индекс загрязненности.

По величине КИЗВ и числу ингредиентов, учтенных в оценке, воду относят к определенному классу качества, всего их пять: условно чистая, слабо загрязненная, загрязненная, грязная и очень грязная (таблица 1.11). Поскольку третий и четвертый классы, по сравнению с первым и вторым, характеризуются более широкими пределами колебаний значений КИЗВ, авторы вводят в эти классы разряды качества.

Таблица 1.11. Классификация качества воды водотоков по значению комбинаторного индекса загрязненности воды (КИЗВ)

Класс	Характеристика состояния загрязненности воды	Комбинаторный индекс загрязненности воды					
		без учета числа КПЗ	в зависимости от числа учитываемых КПЗ				
			1 ($k=0,9$)	2 ($k=0,8$)	3 ($k=0,7$)	4 ($k=0,6$)	5 ($k=0,5$)
1-й	Условно чистая	$1N_i$	$0,9N_i$	$0,8N_i$	$0,7N_i$	$0,6N_i$	$0,5N_i$
2-й	Слабо загрязненная	$(1N_i; 1N_i]$	$(0,9N_i; 1,8N_i]$	$(0,8N_i; 1,6N_i]$	$(0,7N_i; 1,4N_i]$	$(0,6N_i; 1,2N_i]$	$(0,5N_i; 1,0N_i]$
3-й	Загрязненная	$(2N_i; 4N_i]$	$(1,8N_i; 3,6N_i]$	$(1,6N_i; 3,2N_i]$	$(1,4N_i; 2,8N_i]$	$(1,2N_i; 2,4N_i]$	$(1,0N_i; 2,0N_i]$
4-й	Грязная	$(4N_i; 11N_i]$	$(3,6N_i; 9,9N_i]$	$(3,2N_i; 8,8N_i]$	$(2,8N_i; 7,7N_i]$	$(2,4N_i; 6,6N_i]$	$(2,0N_i; 5,5N_i]$
5-й	Экстремально грязная	$(11N_i; \infty]$	$(9,9N_i; \infty]$	$(8,8N_i; \infty]$	$(7,7N_i; \infty]$	$(6,6N_i; \infty]$	$(5,5N_i; \infty]$

В методике [104], кроме алгоритма расчета КИЗВ, предложен алгоритм расчета удельного комбинаторного индекса загрязнения воды (УКИЗВ) и количества показателей, по которым наблюдается наибольшая степень загрязнения воды (КПЗ).

Преимуществом КИЗВ по сравнению с ИЗВ является то, что при его расчете, кроме кратности превышения ПДК, учитывается повторяемость превышения ПДК.

Авторы рассматриваемого метода не ограничивают количество ингредиентов, участвующих в расчете КИЗВ. Хотя, как считает О.В. Гагарина [14], «при оценке качества воды водных объектов, подверженных высокой антропогенной нагрузке, чем больше ингредиентов участвует в расчете КИЗВ, тем хуже класс качества воды».

Т.И. Моисеенко [71, 75] предложен суммарный индекс качества вод, который рассчитывается по формуле:

$$I_{\text{сум}} = I_{\text{ф-х}} + I_{\text{эвт}} + I_{\text{токс}}.$$

Каждая составляющая общего индекса определяется отдельно. Степень загрязнения токсичными веществами оценивается суммой превышений концентрации соответствующих элементов (C_i) к их предельно допустимым концентрациям ($ПДК_i$):

$$I_{\text{токс}} = \sum (C_i / ПДК_i).$$

Евтрофирование вод оценивается по кратности превышения содержания фосфора ($C_{\text{фос}}$) к его фоновым значениям для водного объекта:

$$I_{\text{эвт}} = (C_{\text{фос}} / C_{\text{фон(фос)}} - 1) \cdot 2 \text{ (или 3)},$$

для мезотрофных водоемов, значения увеличивались вдвое, для эвтрофных – втрое, как степень экологического риска.

При оценке изменения основных физико-химических условий водоема учитываются наиболее важные показатели: увеличение содержания взвесей, общей минерализации и доли сульфат-иона. Для этих критериев рассчитывается суммарная кратность превышений концентрации элементов к фоновым их значениям за вычетом естественного соотношения – единицы:

$$I_{\text{ф-х}} = \sum (C_i / C_{\text{фон.мах } i} - 1).$$

Схема расчетов, предложенная в [71, 75], ориентирована таким образом, что суммарный индекс качества вод для «абсолютно» чистых озер будет иметь нулевое значение и повышаться при любом виде антропогенного воздействия. Кроме того, данная методика [71, 75] позволяет не только вычислить суммарный индекс качества, но и оценить вклад каждого вида загрязнения.

Существует определенная проблема оценки степени загрязнения водного объекта по отдельным веществам с использованием только критерия ПДК, которая связана с тем, что в расчетах не учитываются региональные особенности вод. Эта проблема решается рядом авторов путем разработки так называемых региональных допустимых концентраций (РДК) [118] или региональных нормативов качества вод, или бассейновых допустимых концентраций ($C_{\text{РНКВ}}$) [85]. Первые авторы [118] предлагают рассчитывать РДК для бассейна или водохозяйственного участка по формуле: $\text{РДК}_i = (\check{C}_i + \sigma_i \cdot t_{\text{St}} / n^{1/2}) - \Delta\check{C}_i$, а в работе [85] – $C_{\text{РНКВ}} = \check{C}_i + \sigma_i \cdot t_{\text{St}} / n^{1/2}$, где \check{C}_i – средняя концентрация вещества в фоновом створе; t_{St} – коэффициент Стьюдента; n – число данных; σ_i – среднеквадратичное отклонение, $\Delta\check{C}_i$ – антропогенная составляющая концентрации вещества, которая определяется по формуле: $\Delta\check{C}_i = M_{\text{СВ}i} / Q$, где $M_{\text{СВ}i}$ – масса вещества, поступающая ежегодно в водохранилище в составе сточных вод; Q – годовой сток водохранилища. В последнем случае $C_{\text{РНКВ}}$ есть не что иное, как фоновая концентрация вещества в водном объекте согласно [103]. Трудно согласится с тем, что в [103] проводится расчет именно фоновой концентрации, поскольку он осуществляется по данным наблюдений за качеством воды конкретного объекта, который может быть подвержен загрязнению, и в таком случае "фоновая" концентрация будет отражать и его загрязнение. Вообще, под фоновыми концентрациями понимают концентрации веществ, соответствующие незагрязненным водным объектам, т.е. находящимся в естественном или близком к нему состоянии, что собственно и имеет место в нашей работе.

В формуле, представленной в [118], из "фоновой" концентрации вычитается антропогенная составляющая, и это есть не что иное, как близкая к фоновой

концентрация вещества в водном объекте, но полученная расчетным путем. В таком случае встает вопрос, каким образом осуществлять нормирование сброса сточных вод, если уже нельзя менять параметры воды.

В качестве региональной величины ПДК (РПДК) для веществ, у которых $\text{ПДК} \gg C_{\text{фон}}$, предложено использовать их среднее геометрическое значение [56]: $\text{РПДК} = \sqrt{\text{ПДК} \cdot C_{\text{фон}}}$. Для веществ, у которых $\text{ПДК} \leq C_{\text{фон}}$, в качестве региональной величины ПДК можно принять сумму фоновой концентрации и ПДК: $\text{РПДК} = C_{\text{фон}} + \text{ПДК}$. Таким образом, при расчете РПДК учитываются как геохимические особенности территории, так и токсичность элемента по критерию ПДК.

Кроме того, оценку загрязнения того или иного водного объекта можно осуществить с использованием показателя кратности разбавления сточных вод. Для того, чтобы такую оценку произвести, необходимо выбрать приоритетные химические показатели сточных вод, концентрация которых определяется только физическими процессами разбавления и не зависит от внутриводоемных процессов. Для этих целей подходят только те компоненты, концентрация которых в сточных водах существенно отличается от природных вод.

Расчет кратности разбавления сточных вод в точке наблюдения осуществляется по формуле: $K_{\text{разб}} = \frac{C_{\text{ст}} - C_{\text{фон}}}{C_{\text{набл}} - C_{\text{фон}}}$, где $C_{\text{ст}}$ – концентрация приоритетного консервативного вещества в сточной воде, $C_{\text{фон}}$ и $C_{\text{набл}}$ – его фоновая и наблюдаемая концентрация в водном объекте, соответственно. Параметр $K_{\text{разб}}$ при сопоставлении его с безвредной кратностью разбавления сточных вод, получаемый в токсикологическом опыте, позволяет установить, возможно ли токсическое действие загрязненных вод, не проводя при этом достаточно трудоемких опытов по биотестированию [54].

Все подходы к оценке загрязнения водной среды, о которых упоминалось ранее, можно отнести к группе методов, использующих химические показатели. Также существуют и биологические методы оценки качества вод, которые изучают эффекты воздействия на экосистемы и их структурные элементы

(отдельные организмы, популяции, сообщества) [72], среди них выделяют два общепризнанных метода:

- Биотестирование – метод, позволяющий оценить потенциальную опасность поступающих в водоем загрязняющих веществ (или конкретных сточных и загрязненных вод) по результатам экспериментальных лабораторных определений (*ex-situ*);
- Биоиндикация – метод, используемый для оценки качества вод по показателям состояния сообществ или индикаторных видов в одном объекте (*in situ*).

Эти биологические подходы обладают как достоинствами, так и недостатками. Так, например, к преимуществам биотестирования, при помощи которого представляется возможным выявить летальные и сублетальные концентрации потенциальных загрязняющих веществ, а также сточных вод производств или загрязненных вод из водоемов для живых организмов (тест-объектов) в лабораторных условиях, «можно отнести сравнительно быстрое получение информации о токсичности отдельных веществ или сточных вод... в целом» [72]. Недостаток биотестирования заключается в том, что не совсем ясно, насколько правомерен перенос полученных результатов экспериментов, проведенных в лабораторных условиях, на природные объекты.

Что касается биоиндикации, то этот метод позволяет получить «оценку качества вод природных водоемов (или зоны загрязнения) по состоянию индикаторных видов или сообществ организмов» [72]. При этом каждая группа организмов, используемая в качестве биологического индикатора, обладает своими преимуществами и недостатками, определяющими границы ее использования при решении поставленных задач.

Однако оба этих метода, являясь качественными методами оценки состояния экосистем, по мнению Моисеенко Т.И. [72], не получили широкого распространения, а индексы и показатели, получаемые на их основе, зависят от ряда факторов (однородность биотопа, сезона года), в связи с чем являются субъективными.

Моисеенко Т.И. [73] считает, что в последнее время все более популярным становится экотоксикологический подход к оценке антропогенной нагрузки на водоем, позволяющий комплексно оценить «здоровье» экосистемы. Водная экотоксикология впервые была выделена, как одно из направлений токсикологии, Р. Трухаутом [150]. В России основы водной токсикологии были заложены Н.С. Строгановым. Еще в 1941 г. им был введен термин «водная токсикология» и сформированы представления о биологической норме. Н.С. Строганов определяет водную токсикологию как науку, «изучающей закономерности токсического влияния водной среды на водные организмы и на биологические процессы, протекающие в водоеме» [121, 122].

Экотоксикологический подход «объединяет результаты биотестирования (информацию об относительной токсичности отдельных элементов) и биоиндикации (информацию о состоянии организмов или сообществ водной экосистемы)» [72]. Однако в отличие от методов биоиндикации, конечной целью экотоксикологического подхода является установление доза-эффектных зависимостей между показателями загрязнения вод и нарушений в биологических системах, на основе которых определяются экологически допустимые нормы содержания в воде вредных веществ.

Основная задача экотоксикологической диагностики сводится к «определению пограничных состояний биологических систем, т.е. той критической черты, которая разделяет норму и патологию в состоянии организмов, адаптационные и деградационные процессы в популяциях или качественно новые состояния экосистем» [73].

Патологические нарушения могут быть выявлены у различных видов водных организмов, но наиболее объективная оценка «здоровья» экосистемы возникает на основании патофизиологических показателей рыб. Поскольку рыбы как верхнее трофическое звено водной экосистемы являются индикаторами токсического загрязнения водоемов, и по изменению их физиологических показателей можно прогнозировать последствия нахождения токсических веществ в воде и для человека. Состояние рыбы оценивается с использованием

клинических, патологоанатомических, гематологических и биохимических методов [75]. В свою очередь доза-эффективные зависимости (между численными показателями патофизиологического состояния рыб и химическими показателями) являются основанием для определения критического уровня загрязнения вод [73, 75].

Методы комплексной оценки загрязненности поверхностных вод, существующие за рубежом, по мнению О.В. Гагариной [15], можно аналогично отечественным разделить на две группы:

- Позволяющие оценить качество воды по совокупности химических, физических, биологических и микробиологических показателей;
- Основанные на расчете комплексных индексов загрязненности воды.

Развитие комплексных показателей загрязненности воды за рубежом запоздало по времени по сравнению с развитием классификаций качества воды. Одна из первых классификаций преимущественно с химическими показателями была предложена Королевской комиссией по сточным водам (Англия) в 1912 г., тогда как первая попытка создать обобщенный показатель качества воды в США была предпринята в 1965 г.

Национальная организация по санитарии (США) разработала индекс качества воды WQI, включающий девять параметров: растворенный кислород, коли-индекс, рН, БПК₅, нитраты, фосфаты, температура, мутность, взвешенные вещества.

В Финляндии используется классификация качества вод, разработанная на основе нормативных показателей, применяемых для водоемов, используемых в целях рекреации, рыболовства и как источника питьевого водоснабжения [142, 151].

При классификации водоемов для рекреационных целей выделяют шесть классов качества: отличное, хорошее, удовлетворительное, посредственное, плохое и непригодное. К двум первым классам относятся водоемы, находящиеся в природном состоянии (водные объекты, не подверженные прямой нагрузке сточными водами или значительной нагрузке от рассеянных источников

загрязнения) или близком к нему. Удовлетворительным качеством обладают водоемы, в которых в больших количествах находятся гумусовые вещества, а также эвтрофные и слабо загрязненные сточными водами водные объекты. К последним двум классам принадлежат водоемы, которые в разной степени подвержены загрязнению (сточными водами и др.).

В качестве факторов, влияющих на качество воды в водоемах, используемых в указанных целях, учитываются следующие параметры: цветность воды, содержание фосфора (степень евтрофирования), взвешенные вещества (мутность), изменение кислородного режима, химическое потребление кислорода, бактериологические показатели воды.

В классификации водоемов, используемых для рыбохозяйственных целей, водные объекты подразделяют на шесть групп качества: отличное, хорошее, удовлетворительное, посредственное, плохое и очень плохое. В первую группу включают лишь олиготрофные водоемы, находящиеся в природном состоянии. В группы хорошего и удовлетворительного качества входят естественно евтрофированные, гумусные или содержащие взвешенные вещества, или слегка измененные водоемы. На три группы плохого качества воды подразделяются водные объекты, четко отличающиеся от природного состояния, в зависимости от степени загрязнения.

Классы определяются, прежде всего, на основе нормативных параметров, установленных для характеристики качества воды. Кроме того, для каждого класса предусматривается описание водоема, включающее сведения о типе вылова, о наиболее значимых видах рыб, разрешенных для вылова, и другие показатели. Основными параметрами в рассматриваемой классификации являются показатели, влияющие на окружающую среду рыб, на объемы рыболовства и использование рыбы в качестве продукта питания. Такими параметрами являются: содержание кислорода, рН, щелочность, цветность, ХПК и содержание ртути.

Основными критериями классификации водоемов для питьевых целей являются содержание гумусовых веществ, железа, марганца, санитарно-

гигиенические показатели (коли-индекс), а также уровень трофии и присутствие токсических веществ.

Еще одним примером классификации в Финляндии является, так называемая, экологическая классификация в рамках Рамочной Директивы по воде, которая оценивает экологический статус водоема по четырем качественным биологическим показателям: фитопланктон, макрофиты, зообентос и рыба. При этом учитываются величины отдельных показателей и их средние значения. В связи с этим разработаны 2 шкалы величин. По отдельным показателям различают водоемы: с высоким статусом – 0.9, хорошим – 0.7, средним – 0.5, ниже среднего – 0.3 и плохим – 0.1. В соответствии с величиной медианы 4-х параметров выделены следующие классы качества вод: высокий – выше 0.8, хороший – 0.8, средний – 0.6, ниже среднего – 0.4, плохой – 0.2.

В странах ЕС качество воды регулируется Рамочной Директивой [138], которая вступила в силу в конце 2000 г. Общей целью Рамочной Директивы по Воде (WFD) является установление охранного режима для внутренних поверхностных вод Европы, межграничных, морских прибрежных и грунтовых вод. Природоохранной целью WFD, в свою очередь, является достижение «хорошего статуса» для всех грунтовых и поверхностных вод.

Схема классификации качества воды WFD включает в себя пять классов по качеству: высокое, хорошее, умеренное, посредственное и плохое. «Высокое качество» определяется отсутствием или очень низким уровнем влияния человека на биологические, химические и морфологические параметры. Оно является эталоном и различно для различных типов рек, озер и прибрежных вод.

Для поверхностных вод данная Директива содержит ряд общих требований по экологической защите («хороший экологический статус») и общие минимальные требования по химическим параметрам («хороший химический статус»). Хороший экологический статус определяется биологическими, гидрологическими и химическими характеристиками. Контроль допускает лишь незначительное отклонение от биологических требований в условиях с минимальным антропогенным воздействием, таким образом, учитывается

экологическое разнообразие для разных видов вод. Хороший химический статус определяется соответствием всем европейским стандартам качества для всех видов химических веществ.

Для грунтовых вод WFD руководствуется методом предосторожности и определяет «хороший статус» как одновременные химическую чистоту и баланс между естественными убываниями и пополнениями.

При многообразии методик оценки качества и загрязнения воды, отсутствует их сравнительный анализ, что представляет определенные сложности при анализе гидрохимических данных по состоянию водных объектов. Поэтому в работе были рассмотрены все методики применительно к конкретным водным объектам, подверженным воздействию техногенных вод горнодобывающей промышленности (см. гл. 3). В результате чего удалось выявить их преимущества и недостатки.

2 Объекты и методы исследования

Анализ материалов литературы показал, что в настоящее время имеется много методических подходов оценки загрязнения и степени антропогенного влияния на водные объекты. В тоже время отсутствует их сравнение и анализ их репрезентативности к конкретным видам загрязнения. В этой связи представляло интерес выполнить эту работу применительно к одному виду загрязнения, на примере Костомукшского ГОКа. Техногенные воды горнодобывающей промышленности отличаются высокой вариабельностью химического состава и по ним имеется достаточно мало сведений в литературе. Следует иметь в виду, что эта отрасль промышленности наиболее развита в России, а в Республике Карелия на сегодняшний день она является ведущей отраслью. В качестве объектов исследования рассмотрена озерно-речная система Кенти, подверженная наибольшему влиянию техногенных вод Костомукшского ГОКа.

Деятельность комбината связана с добычей и переработкой железистых кварцитов в высококачественное сырье – железорудные окатыши. В среднем объем их производства (по данным 2011-2012 гг.) составляет около 10 млн. т в год. В настоящее время в эксплуатации находятся 4 карьера: центральный, южный и северный, относящиеся к Костомукшскому месторождению, и западный Корпангский карьер. Общий объем добываемой руды в среднем составляет около 30,6 млн. т в год (по данным 2011-2012 гг.), при этом наибольшая часть руды добывается на центральном (41%) и западном (38%) карьерах.

Река Кенти (рисунок 2.1) протекает через 10 озер и впадает в оз. Ср. Куйто, ее протяженность составляет 75 км, а водосбор является частным водосбором р. Кеми [11]. Верхний водоем системы, оз. Костомукшское, используется в качестве хвостохранилища Костомукшского ГОКа. Озера системы в основном небольшие, высокопроточные, за исключением двух нижних озер Койвас и Кенто, имеющих наибольшие размеры и замедленный водообмен.



Рисунок 2.1. Карта-схема системы р. Кенти и озер Ср. и В. Куйто

Строительство и эксплуатация Костомукшского ГОКа привели к изменениям структуры гидрографической сети и к количественным изменениям в гидрологическом режиме водоемов системы. Вследствие сокращения площади водосборов уменьшился среднегодовой приток в водоемы и его доля в водном балансе. В результате этого изменилась степень проточности озер. К настоящему времени продолжительность периодов условного водообмена озер Окуновое и

Куроярви увеличилась более чем в 2 раза. В таблице 2.1 приведены гидрологические показатели озер до ввода в строй комбината и после.

Таблица 2.1. Изменение гидрологических показателей озер системы р. Кенти [88]

Озеро	$F_{\text{вод}}, \text{км}^2$			$W, \text{км}^3$			$\tau, \text{сут}$		
	до 1978	1983-1988	1989-1992	до 1978	1983-1988	1989-1992	до 1978	1983-1988	1989-1992
Окуневое	145	51,0	51,0	0,047	0,018	0,021	7	17	15
Куроярви	170	76,3	76,3	0,055	0,025	0,028	21	48	43
Поппаллярви	197	103	128	0,063	0,033	0,033	42	81	65
Юриккаярви	218	125	150	0,070	0,040	0,040	39	67	56
Койвас	425	331	356	0,136	0,106	0,115	240	309	285

В основу диссертации положены многолетние гидрохимические материалы (1970-2012 гг.), собранные в результате комплексных исследований водоемов района Костомукши. Наблюдения за состоянием оз. Костомукшского, а впоследствии хвостохранилища, а также водоемов системы р. Кенти, ведутся с 70-х гг. XX века и по настоящее время [61, 62, 64, 76, 99, 124-127, 133]. Весь этот временной промежуток можно разделить на 3 периода:

1. 1970-1978 гг. – до эксплуатации железорудного месторождения, когда водоемы находились в естественном состоянии;
2. 1984-1993 гг. – период выхода комбината на проектные показатели, эксплуатация хвостохранилища в бесбросовом режиме;
3. 1994-2012 гг. – период регулируемых пусков воды из хвостохранилища в систему р. Кенти.

Наблюдения за химическим составом техногенных вод Костомукшского ГОКа, а также за состоянием водоемов, находящихся в зоне влияния комбината, начиная с 2008 г., велись при непосредственном участии автора работы.

Опыты по выщелачиванию железной руды

Для оценки поступления веществ из руды при контакте с водой в производственном цикле были проведены лабораторные опыты по выщелачиванию руды из различных карьеров Костомукшского ГОКа аналогично

методике [126]. В опытах последних авторов после каждого пробоотбора использовались свежие образцы руды, и эти опыты отражали работу оборотного водоснабжения в системе «обогащительная фабрика - хвостохранилище». В настоящих опытах использовался один и тот же образец руды, и эти опыты имитировали выщелачивание компонентов при технологической переработке руды и после поступления отработанной пульпы в хвостохранилище.

Образцы руды были взяты с трех действующих карьеров Костомукшского (центрального и северного) и Корпангского (западного) месторождений. Мелко раздробленную руду (фракция частиц менее 1 мм) массой 200 г заливали дистиллированной водой объемом 1 л (соотношение "порода-вода" по весу – 1:5). Исходное количество опытных сосудов было 8 и оно уменьшалось на единицу после каждого пробоотбора. Ежедневно опытные растворы тщательно перемешивали и после суточного (или более по схеме опыта) отстаивания сливали воду из всех стаканов в одну емкость, отбирали 1 литр на химические анализы, а остаток воды разливали в оставшиеся с рудой опытные стаканы по 1 литру. В опытах с рудой западного карьера отбор проб на химический анализ осуществляли на 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13 и 15 сутки с момента их постановки, а в опытах с рудой центрального и северного карьеров – на 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25 и 30 сутки. В связи с наличием большого количества мелкодисперсной взвеси, которую невозможно было удалить фильтрованием, пробы воды для анализов подвергались центрифугированию.

В водных вытяжках измерялись электропроводность и pH, а также определялось содержание следующих компонентов: K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , $N_{орг}$, $P_{мин}$, $P_{общ}$, $Fe_{общ}$, Mn , Si .

Опыты по биотестированию техногенных вод Костомукшского ГОК'а

Проведена серия экспериментов по установлению токсичности техногенных вод Костомукшского ГОКа методом биотестирования [31]. В лабораторных условиях были приготовлены экспериментальные образцы техногенных вод в том соотношении, в котором они поступают в систему р. Кенти. Техногенные воды, а именно фильтрационная вода, вода хвостохранилища и воды отводных каналов,

были отобраны во время летней гидрохимической съемки в районе Костомукши в июле 2009 г. В опытах использовали неразбавленные техногенные воды, а также их 2, 5, 10, 20, 50 – кратное разбавления.

В качестве тест-объекта был выбран рачок *Ceriodaphnia affinis* (цериодафния). Разбавляющей средой и контролем служила подземная вода, отобранная из источника на территории г. Петрозаводска. Ее химический состав вполне удовлетворяет требованиям, предъявляемым к контрольным средам в используемой методике [31]. Рачков кормили одноклеточными зелеными водорослями *Scenedesmus quadricauda*.

Все опыты ставили в 15 повторностях, в каждый сосуд наливали по 15 мл исследуемой воды, в которую помещали по 1 экземпляру цериодафний. Продолжительность опытов составляла 7 и 14 дней.

В результате экспериментов определялось хроническое токсическое действие техногенных вод по двум параметрам: смертности и изменению плодовитости тест-объекта в исследуемой воде по сравнению с контролем. Основанием для заключения о токсичном действии воды служило достоверное отклонение от контроля этих показателей (смертности и плодовитости). Достоверность отличий оценивалась с использованием критериев Фишера и Стьюдента [35].

Методы химического анализа

Химические анализы воды объектов исследования выполнялись по аттестованным методикам в лаборатории гидрохимии и гидрологии ИВПС КарНЦ РАН, аккредитованной в системе аккредитации аналитических лабораторий России. Методы анализа представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Методы химического анализа

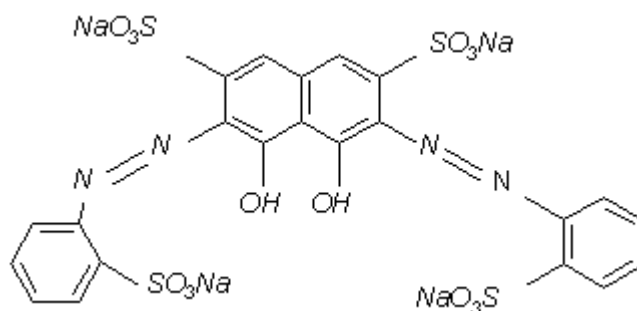
Параметр	Метод определения	Погрешность метода	Источник
pH, удельная электропроводность	Потенциометрическое определение, измеритель электропроводности	pH - $\pm 0,2$ α - 4%	[95]
Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , мг/л	Атомно-адсорбционное определение	Ca ²⁺ - $\pm 0,1$ Mg ²⁺ - $\pm 0,04$	[96]
Na ⁺ , K ⁺ , мг/л	Пламенно-фотометрическое определение	Na ⁺ - $\pm 0,2$ K ⁺ - $\pm 0,1$	[115]
Щелочность, мгHCO ₃ ⁻ /л	Потенциометрическое определение с двухточечным титрованием до pH 4.5 и 4.2	$\pm 0,2-0,3$	[113, 116]
O ₂ , мг/л	Титриметрическое определение по Винклеру	$\pm 0,3$	[106]
БПК ₅ , мгO ₂ /л	Скляночный кислородный метод	$\pm 0,37$	[110]
SO ₄ ²⁻ , мг/л	Фотометрическое определение с BaCl ₂ и сульфоназо III, $\lambda = 610$ и 640 нм	$\pm 0,2$	[47]
СГ, мг/л	Фотометрическое определение с роданидом ртути и нитратом железа (III), $\lambda = 460$ нм	$\pm 0,1$	[58]
Fe _{общ} , Mn, мг/л	Атомно-абсорбционное определение	Fe _{общ} - $\pm 0,02$ Mn - 25%	[93, 97]
NH ₄ ⁺ , мгN/л	Фотометрическое определение с гипохлоритом и фенолом, $\lambda = 630$ нм	$\pm 0,02$	[105]
NO ₂ ⁻ , мгN/л	Фотометрическое определение с сульфаниламидом и N-(1-нафтил)-этилендиамином, $\lambda = 543$ нм	$\pm 0,001$	[111]
NO ₃ ⁻ , мгN/л	Восстановление до NO ₂ ⁻ на Cd редуторе и определение NO ₂ ⁻	$\pm 0,01$	[112]
N _{общ} , мгN/л	Окисление K ₂ S ₂ O ₈ в щелочной среде под давлением и определение NO ₃ ⁻	$\pm 0,01$	[114]
P _{мин} , мкг/л	Фотометрическое определение с молибдатом аммония, $\lambda = 882$ нм	± 1	[94]
P _{общ} , мкг/л	Окисление K ₂ S ₂ O ₈ в кислой среде и определение фосфатов	± 2	[109]
Перманганатная окисляемость (ПО), мгO/л	Титриметрическое определение в кислой среде по Кубелю	0,25-2,0 – 20% 2-100 – 10%	[98]
SiO ₂ , мгSi/л	Фотометрическое определение с молибдатом аммония, $\lambda = 410$ нм	$\pm 0,1$	[107]
Al, мкг/л	Фотометрическое определение с эриохромцианином P, $\lambda = 540$ нм	± 9	[78]
Тяжелые металлы (Zn, Cu, Pb, Cd, Ni), мкг/л	Атомно-абсорбционное определение	Zn – 20%, Cu – 24%, Pb – 30%, Cd – 16%, Ni – 14%	[69]
Взвешенное вещество, мг/л	Весовое определение после фильтрования на мембранных фильтрах с размером пор 1.5 μ m	4%	[108]
Тринитротолуол, мг/л	Экстракционно-фотометрический метод		[68]

Достоверность химических анализов проверялась путем внутреннего и внешнего контроля. Последний осуществлялся с Институтом исследования вод Норвегии в рамках проекта «ICP-Water» [143]. В 2012 г. в нем приняло участие 68 аналитических лаборатории из 26 стран мира. Получено хорошее соответствие результатов анализа Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , электропроводности, Mn, Ni, Cd, Pb, Zn, Cu лаборатории гидрохимии и гидрогеологии данным при их международном сличении.

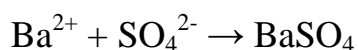
Определение сульфатов

В связи с тем, что для техногенных вод Костомукшского ГОКа и системы р. Кенти характерно загрязнение сульфатами, анализ которых достаточно проблематичный, было проведено сопоставление различных методов их определения и усовершенствована методика определения сульфат-ионов.

В аналитической практике широко используют фотометрические методы определения сульфатов с применением производных хромотроповой кислоты: нитрхромазо [7], диметилсульфоназо III [154], ортанилового К [25] и др. Очень часто в качестве такого индикатора применяют сульфоназо III, или [2,7-бис(2-сульфофенилазо)]хромотроповая кислота тетранатриевая соль [92]:



Все фотометрические методы с сульфоназо и его производными основаны на осаждении сульфатов ионами бария и фотометрическом определении остаточных количеств Ba^{2+} :



В результате взаимодействия ионов бария с сульфоназо III образуется комплекс составом 1:1, согласно результатам работы [7].

Устойчивость окраски комплекса зависит от ряда факторов, прежде всего от pH и наличия щелочных и особенно щелочно-земельных металлов. Для

устранения мешающего влияния последних к пробе воды добавляли катионит КУ-2 в H^+ – форме [25], предварительно промытый пробой, и выдерживали в течение суток. В диапазоне рН 3-5 наблюдается максимальное значение оптической плотности растворов Ba^{2+} с сульфоназо III и в качестве оптимальной величины рН было выбрано значение 3,0.

Опыт проведения анализа сульфатов с использованием нитхромазо и сульфоназо III в лаборатории гидрохимии и гидрогеологии ИВПС КарНЦ РАН показал, что основным недостатком методики является низкая воспроизводимость градуировочных графиков, причины которого связаны с тем, что при одновременном добавлении к воде всех реактивов происходят две конкурентные реакции за ионы Ba^{2+} – сульфатов и сульфоназо III. Это отражалось на калибровочном графике, который имел слабый перегиб, а окраска растворов при низких концентрациях сульфатов - ярко-синяя, а при больших – фиолетовая. Для устранения этого эффекта сначала использовали осаждение SO_4^{2-} ионами Ba^{2+} , а затем к раствору добавляли сульфоназо III, как это рекомендовано в методике [154]. Для лучшего связывания Ba^{2+} с SO_4^{2-} реакцию проводили в водно-ацетоновой среде (1:2) не менее одного часа.

Второе обстоятельство, которое позволяет улучшить воспроизводимость градуировочных графиков – это использование не абсолютных значений оптической плотности при $\lambda = 640$ нм, а разности в максимуме и минимуме светопоглощения [47]: $\Delta A = A_{640} - A_{610}$ (рисунок 2.2), что позволяет получить более воспроизводимые калибровочные графики.

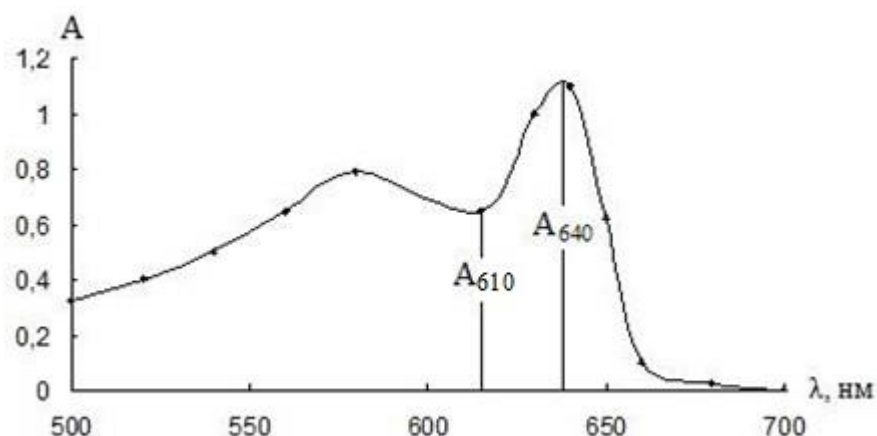


Рисунок 2.2. Спектр поглощения комплекса бария с сульфоназо III

Измерение оптической плотности после добавления сульфоназо III показало высокую устойчивость окраски во времени (рисунок 2.3), что является большим выигрышем методики, так как все проводимые при анализе процедуры требуют временных затрат.

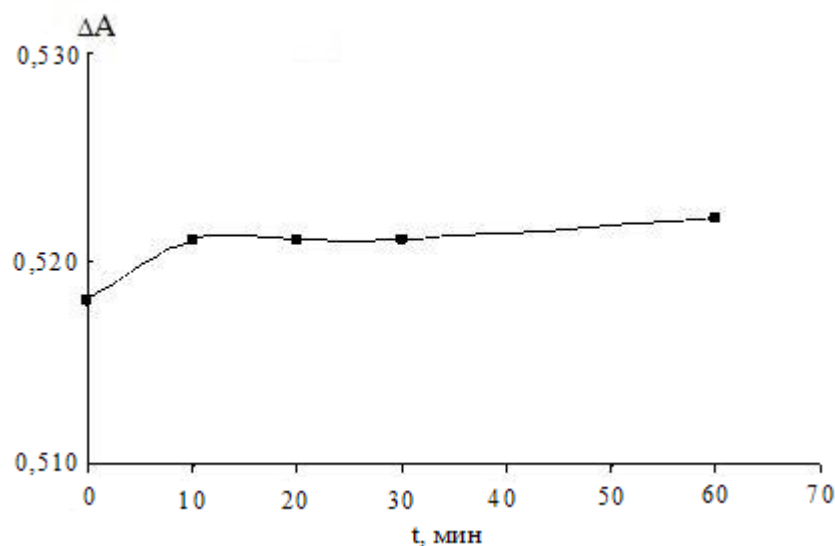


Рисунок 2.3. Устойчивость окраски комплекса барий-сульфоназо III во времени

Методика определения сульфатов сводится к следующему. В пробе воды после ее катионирования доводят pH до 3,0, добавляя по каплям 0,5 н. HCl (контроль по pH-метру). К 5 мл полученной пробы воды приливают 10 мл ацетона и 2 мл рабочего раствора BaCl₂ ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Раствор тщательно перемешивают и выдерживают при комнатной температуре в течение 1,5 часов. После чего добавляют 2 мл рабочего раствора сульфоназо III ($2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и проводят

фотометрические измерения через 10 мин. В случае, если рН катионированных проб меньше 3,0, то подготовленную пробу разбавляют дистиллированной водой.

В результате указанных выше процедур удалось получить воспроизводимые калибровочные графики (рисунок 2.4) и хорошую сходимость данных анализа с образцами внутреннего и внешнего контроля (таблица 2.3).

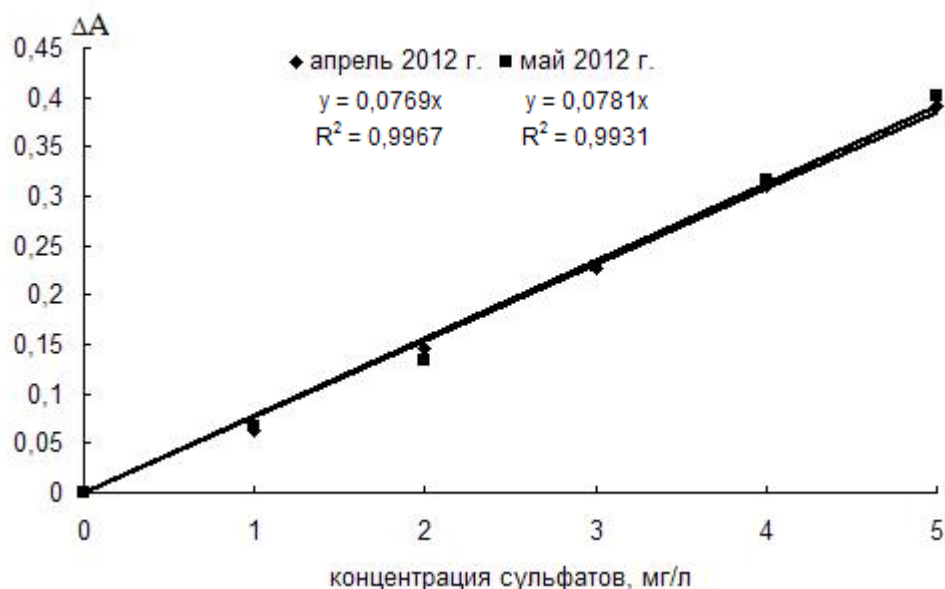


Рисунок 2.4. Градуировочные графики на сульфаты, выполненные в разное время

Таблица 2.3. Результаты проверки достоверности определения сульфатов методом внутреннего контроля

Образец воды	$C(\text{SO}_4^{2-})$, мг/л	$C(\text{SO}_4^{2-})_{\text{опр}}$, мг/л	δ , %
Стандартный раствор	2.0	2.05	2.5
Стандартный раствор	4.0	4.06	1.5
Проба	проба	1.53	-
Внутренний контроль	Проба+2.0 мг/л	3.64 (2.08*)	4.0
ICP Waters	3.04	2.88	5.3
ICP Waters	2.79	2.70	3.2

Примечание. * – концентрация сульфатов во внутреннем контроле.

Как видно из табл., получены весьма хорошие результаты анализа сульфатов на стандартных образцах и пробах воды внутреннего и внешнего контроля. Последний проводится ежегодно в рамках международного проекта «ICP Waters» [143]. Расхождение данных определения сульфатов при низкой их концентрации не превышало 5,3% (в среднем 3,3%), что является хорошим показателем сходимости результатов анализа.

Получены метрологические характеристики результата анализа. Для этого было проведено определение содержания сульфатов в одной и той же пробе природной воды в шести повторностях, результаты были следующие: 3,6; 3,3; 3,1; 2,7; 3,2; 3,8 мг/л (среднее 3,3 мг/л). Стандартное отклонение составило 0,3 мг/л, границы интервала относительной погрешности $\pm \delta - 9 \%$ ($n = 6, P = 0,95$).

Таким образом, для надежного определения низких концентраций сульфатов в природных водах фотометрическим методом с BaCl_2 и сульфоназо III требуется первоначально осуществить осаждение SO_4^{2-} ионами Ba^{2+} , а затем добавить сульфоназо. Положительный результат дает использование разности оптических плотностей в максимуме (640 нм) и минимуме (610 нм) спектра поглощения комплекса Ba^{2+} с сульфоназо III, а не абсолютных значений при $\lambda =$
640 нм.

3 Источники загрязнения и последствия влияния Костомукшского горно-обогатительного комбината на окружающую среду

Костомукшский ГОК является крупнейшим предприятием горнодобывающей промышленности Республики Карелия и оказывает мощное антропогенное влияние на окружающую среду, как и все предприятия аналогичного профиля [36]. Основным направлением деятельности комбината, как было указано ранее, является добыча и переработка железистых кварцитов в высококачественное сырье – железорудные окатыши. В среднем объем их производства (по данным 2011-2012 гг.) составляет около 10 млн. т в год.

По существующей на ГОКе технологии, дробленая руда измельчается и в виде водной взвеси проходит через магнитные сепараторы. После отделения железорудного концентрата оставшаяся взвесь перекачивается в хвостохранилище, которое было сформировано на основе оз. Костомукшское путем намыва дамбы в истоке из него р. Кенти. Хвостохранилище используется для оборотного водоснабжения комбината, а также для захоронения отходов производства (хвостов).

Костомукшский ГОК оказывает существенное техногенное влияние на окружающую среду. К источникам загрязнения воздушной и водной среды относятся выбросы в атмосферу, а также отвалы вскрышных пород и техногенные воды [11, 51, 61, 64, 99].

3.1 Газовые и пылевидные выбросы в атмосферу

Выброс загрязняющих веществ горно-обогатительных производств в атмосферу является мощным антропогенным фактором, оказывающим негативное влияние на водные и наземные экосистемы. Перемещаясь воздушными потоками на большие расстояния от места выброса, они частично выпадают на землю с атмосферными осадками.

Среди загрязняющих веществ, поступающих в атмосферу Республики Карелия от предприятий горнодобывающей промышленности подавляющая доля (97%) приходится на ОАО «Карельский окатыш». Увеличение объемов

производства на ОАО «Карельский окатыш» обуславливает динамику роста выбросов загрязняющих веществ от горнодобывающих предприятий наблюдающуюся в последнее десятилетие (рисунок 3.1).

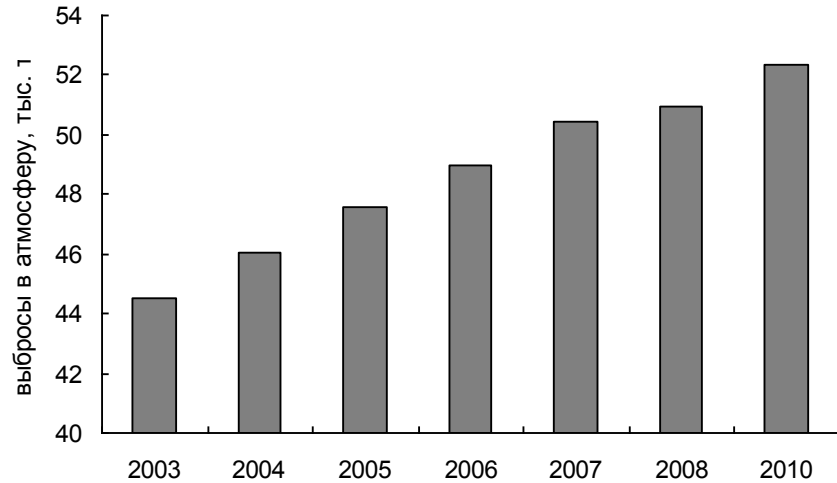


Рисунок 3.1. Динамика выбросов загрязняющих веществ в атмосферу горнодобывающими предприятиями, тыс. т

В выбросах комбината в атмосферу преобладает диоксид серы (75-77%), образующийся в процессе обжига железной руды, за счет использования топлива – мазута и окисления сульфидов, входящих в состав руды, на втором месте находятся твердые вещества (14-18%), затем следуют оксиды азота и углерода (3-5%) и прочие вещества (<1%) (таблица 3.1) [20-24, 99].

Таблица 3.1. Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу горнодобывающими предприятиями в 2003-2007 гг. [20, 21]

Показатели	2003 г.	2004 г.	2005 г.	2006 г.	2007 г.
Выброшено вредных веществ, всего, тыс. т	44,5	46,0	47,6	49,0	50,5
в том числе: твердых	7,8	7,4	7,0	7,0	7,4
газообразных и жидких	36,7	38,6	40,6	42,0	43,1
из них: диоксид серы	33,5	35,4	36,6	37,9	38,7
оксид углерода	1,4	1,4	1,5	1,7	1,8
оксиды азота	1,4	1,5	2,1	2,1	2,3
прочие	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3

Для оценки аэротехногенного влияния Костомукшского ГОКа на окружающую среду были проведены исследования атмосферных осадков на окружающей комбинат территории радиусом до 60 км [99, 139].

По распределению пыли были выделены 3 зоны загрязнения: максимального выпадения пыли (0-6 км от комбината) – 7-9 г/м², зона умеренного загрязнения (7-25 км) – 1,0-1,4 г/м² и зона минимального воздействия (удаление более 25 км) – 0,1-0,7 г/м². Элементный анализ состава пыли показал превышение содержания железа над другими элементами, что подтверждает ее техногенное происхождение.

В ионном составе талой снеговой воды вблизи ГОКа отмечается высокое содержание ионов кальция (до 2,75 мг/л) и калия (до 7,0 мг/л). Концентрации и выпадения этих элементов в среднем составляют 0,94 мг/л (36,9 мг/м²·мес) и 2,05 мг/л (80,4 мг/м²·мес) соответственно. По мере удаления от комбината содержание этих веществ уменьшается и их средние значения составляют: кальция – 0,37 мг/л (17,9 мг/м²·мес), калия – 0,15 мг/л (13,4 мг/м²·мес), что в любом случае превышает средние данные по Карелии (Ca²⁺ – 13,3; K⁺ – 2,8 мг/м²·мес) [59] и Финляндии (Ca²⁺ – 8,0; K⁺ – 3,4 мг/м²·мес) [152]. Содержание Mg²⁺ (до 0,45 мг/л) и Na⁺ (до 0,8 мг/л) достаточно низкое и не зависит от расстояния от комбината.

В пробах, отобранных вблизи комбината, высоким концентрациям калия соответствуют высокие концентрации гидрокарбонатов (до 5,2 мг/л). Это обусловлено влиянием пылевидных выбросов в районе комбината. В среднем объем выпадения HCO₃⁻ составляет 197 мг/м²·мес. В пробах, отобранных на удалении от комбината свыше 10 км, гидрокарбонаты отсутствуют, что связано с кислым характером осадков (рН<5,0).

Значения рН осадков вблизи комбината выше (5,77-6,93), чем на удалении от него (4,91). Связано это с тем, что в импактной зоне происходит нейтрализация осадков за счет пылевидных выбросов комбината, содержащих карбонатные и силикатные частицы. По мере удаления от комбината ситуация меняется и кислотность осадков возрастает. Кислотное воздействие на

окружающую среду вблизи комбината значительно меньше, чем на удалении. Вблизи комбинатов «Североникель» и «Печенганикель» наблюдается обратная картина, там кислотность осадков наибольшая в импактной зоне [128].

Содержание сульфатов изменяется достаточно широко (0,3-8,0 мг/л). Наибольшие концентрации SO_4^{2-} обнаружены вблизи комбината (в среднем 2,8 мг/л, объем выпадения – $109,4 \text{ мг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{мес}^{-1}$), где наблюдаются и повышенные величины рН. Причем выпадение сульфатов в виде солей здесь достигает 98%. При удалении от комбината отмечается тенденция снижения содержания SO_4^{2-} в виде солей и увеличение содержания их в виде кислоты и объем выпадения сульфатов составляет 19-66 $\text{мг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{мес}^{-1}$, а выпадения хлоридов в среднем – 21,3 $\text{мг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{мес}^{-1}$, что близко к средним данным по Карелии ($22,5 \text{ мг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{мес}^{-1}$) [59] и Финляндии ($19,6 \text{ мг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{мес}^{-1}$) [150].

С использованием данных по хлоридам и их соотношения с другими элементами в морских аэрозолях [44], рассчитано количество элементов в атмосферных осадках антропогенного (неморского) происхождения (таблица 3.2).

Таблица 3.2. Доля ионов антропогенного происхождения в атмосферных осадках [98]

Расстояние от комбината, км	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	K^+
	%		
0-3,5	94	96	97
10-15	88	90	86
20-25	80	84	81
40-45	87	91	55
60	71	94	57

Выпадения сульфатов, кальция и калия связаны, главным образом, с антропогенным влиянием. При удалении от комбината существенно уменьшается доля калия техногенного происхождения.

Среди азотсодержащих соединений преобладающей формой в осадках являются нитраты (в среднем 0,24 мгN/л), на втором месте – аммоний (в среднем 0,094 мгN/л), количество нитритов незначительное (0,002 мгN/л).

Концентрации всех минеральных форм азота близки к средним по Карелии [59], но ниже, чем в среднем по Финляндии [150].

Из микроэлементов по мере приближения к комбинату отмечается тенденция увеличения железа общего, алюминия, никеля и ванадия (таблица 3.3). Наибольшие концентрации $Fe_{\text{общ}}$ наблюдаются в пробах, отобранных вблизи ГОКа, и в среднем составляют 0,71 мг/л (выпадения – $27,8 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{мес}^{-1}$), его содержание на удалении от комбината – 0,09 мг/л (выпадения – $3,53 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{мес}^{-1}$).

Таблица 3.3. Содержание микроэлементов и их выпадения вблизи Костомукшского ГОКа [99]

Микроэлемент	Концентрация, мг/л	Выпадения, $\text{мг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{мес}$
Al	160	6,4
Ni	3	123
V	9,1	0,41

Исследования атмосферных осадков в районе Костомукши показали, что вблизи комбината в осадках наблюдаются высокие концентрации кальция, калия, сульфатов техногенного происхождения, а также железа общего, алюминия, ванадия и никеля. Влияние Костомукшского ГОКа по данным анализов снеговых вод наиболее значительно проявляется в радиусе до 3 км и ограничивается радиусом 30-50 км [140].

Наряду с газовыми выбросами для рассматриваемой территории имеют большое значение и пылевидные выбросы, образующиеся за счет буровзрывных работ, при транспортировке руды и вскрышных пород и намыве дамбы. Пылевое загрязнение обнаруживалось по изменению естественного содержания золы в талломах лишайников и их субстратов [123]. Исследования накопления продуктов эмиссии ГОКа лишайниками, их субстратом и мхами проводились в рамках экологического лесного мониторинга Институтом Леса КарНЦ РАН. Изучаемые участки располагались на расстоянии 0,5-34 км от комбината. Контрольный лесной массив находился в 45 км от ГОКа. По данным наблюдений [123] установлено, что импактная зона получает

максимальное количество пыли, в ее пределах коэффициент биологической аккумуляции загрязнителя ($K_{ба}$ – отношение концентрации загрязняющего вещества в биопробе к условному фону) составляет 8,3. В зоне слабого пылевого загрязнения показатели запыления более низкие ($K_{ба}$ пыли = 1,2-2,7), а на незагрязненной (условно чистой) территории величина зольности лишайника сохраняется на уровне условного фона.

По результатам многолетних исследований химического состава лишайников выявлено, что очаг загрязнения, где осаждается основная масса пылевидных частиц, прослеживается до 15 км от ГОКа. Слабое загрязнение ими наблюдается на территории до 34 км от комбината.

3.2 Техногенные воды

Источником загрязнения поверхностных вод в зоне действия Костомукшского ГОКа являются его техногенные воды [61], среди них выделяют 4 типа. Первый тип – это рудничные воды, которые накапливаются в карьерах и откачиваются из них в хвостохранилище на Костомукшском месторождении, а на Корпангском поступают в р. Полвиярвийоки. Их объем по данным комбината оценивается около 9 млн. м³ в год. Второй тип – это воды хвостохранилища, которое используется для захоронения хвостов и обратного водоснабжения комбината. Последнее обуславливает дополнительное поступление компонентов при технологической переработке руды. В настоящее время объем хвостохранилища оценивается около 430 млн. м³. Ежегодно из него в систему р. Кенти сбрасывается от 9 до 24 млн. м³ воды в зависимости от водности года (в среднем около 13,1 млн. м³/год). Третий тип вод – фильтрационные, образующиеся при фильтрации воды через дамбу плотины, которая намыта из «хвостов» комбината. Объем фильтрационных вод оценивается около 2 млн. м³ в год. К четвертому типу мы относим воды, фильтрующиеся из отвалов вскрышных пород. Их объем трудно оценить, но по своему составу они существенно отличаются от природных вод региона и имеют весьма специфический состав.

Что касается отводных каналов (южного и северо-западного), которые были построены для отведения вод с водосбора хвостохранилища, то на первый оказывают влияние воды, фильтрующиеся через дамбу плотины, на второй – поступающие из отвалов вскрышных пород. Отводные каналы не являются собственно источником техногенных вод, а являются их приемниками. Среднемноголетний расход воды южного канала составляет 15,5, а северо-западного – 8,0 млн. м³ в год.

Техногенные воды отличаются очень высокой минерализацией и аномальным соотношением главных ионов. Наибольшую $\Sigma_{и}$ имеют рудничные воды (в среднем 1500 мг/л) (рисунок 3.2).

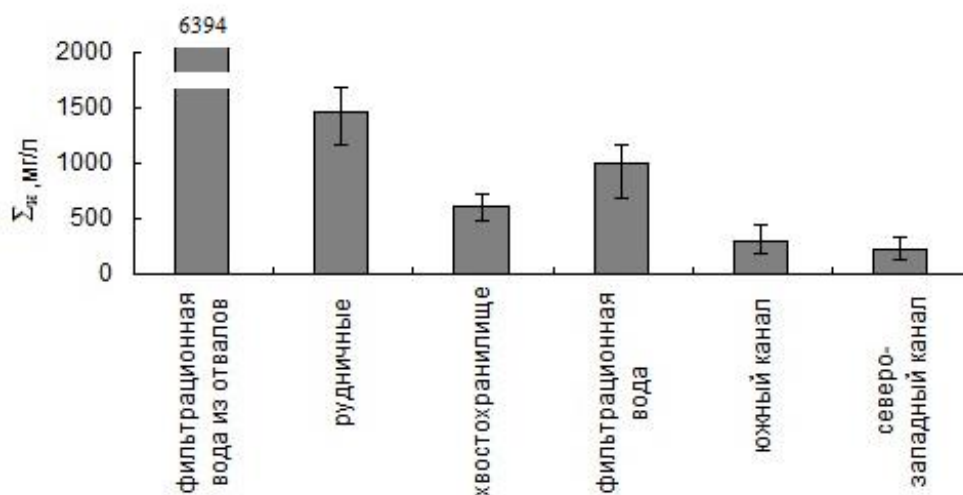


Рисунок 3.2. Минерализация техногенных вод Костомукшского ГОКа и отводных каналов

В воде хвостохранилища $\Sigma_{и}$ достигает 650 мг/л и она почти в 3 раза меньше, чем в рудничной воде. Несмотря на то, что вода хвостохранилища используется для оборотного водоснабжения, незначительное время контакта воды с породой в технологическом цикле (около 1 суток) не приводит к существенному обогащению воды солями. Кроме того, поступление вод с водосборной территории хвостохранилища и атмосферных осадков на его поверхность приводит к разбавлению его вод. Фильтрационная вода имеет почти в 2 раза большую $\Sigma_{и}$, чем вода хвостохранилища. Процесс фильтрации

обеспечивает дополнительное поступление солей по сравнению с водой хвостохранилища.

Анализируя многолетнюю динамику $\Sigma_{\text{и}}$ в техногенных водах, следует отметить наличие тренда ее увеличения во всех техногенных водах, особенно, начиная с 2004 г. (рисунок 3.3).

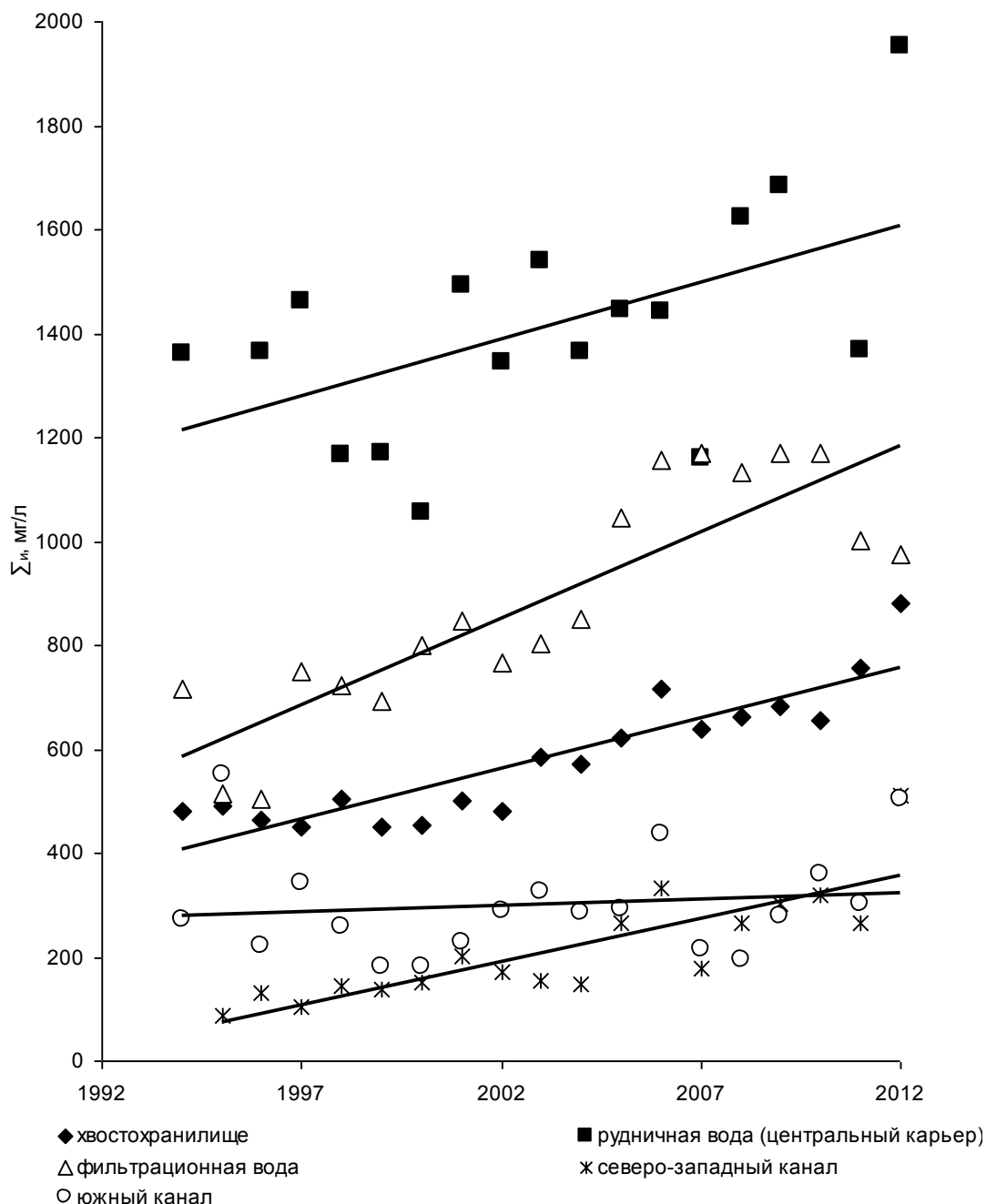


Рисунок 3.3. Многолетняя динамика $\Sigma_{\text{и}}$ в техногенных водах и отводных каналах

Техногенные воды отличаются между собой по ионному составу (таблица 3.4). Для рудничных вод характерно преобладание ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} , а в некоторых случаях и NO_3^- . Большей частью эти воды соответствуют гипсовым, что является типичной картиной для рудничных вод. Фильтрационная вода, как и рудничные, относится к сульфатно-кальциевому типу. Вода хвостохранилища по ионному составу относится к сульфатно-калиевому типу.

Таблица 3.4. Электропроводность, минерализация и ионный состав техногенных вод и отводных каналов

Объект	æ, мкСм/см (25°C)	$\Sigma_{\text{и}}$		% -экв.
		мг/л	ммоль- экв/л	
Рудничные (западный)	1344	658	12,10	Ca45Mg19NH ₄ 15Na13K8
				NO ₃ 44SO ₄ 35HCO ₃ 15Cl6
Рудничные (северный)	735	611	7,10	Ca52Mg20K14NH ₄ 8Na7
				SO ₄ 59HCO ₃ 26NO ₃ 12Cl3
Рудничные (южный)	1870	1626	21,99	Ca51Mg29K9Na9NH ₄ 3
				SO ₄ 84NO ₃ 7HCO ₃ 6Cl3
Рудничные (центральный)	2490	2037	29,51	Ca49Mg27Na10K10NH ₄ 4
				SO ₄ 76NO ₃ 14HCO ₃ 7Cl3
Хвостохранилище	1076	889	11,83	K59Ca19Mg14Na9
				SO ₄ 67HCO ₃ 15A _{орг} 12NO ₃ 2Cl2
Фильтрационная вода	1230	976	8,97	Ca44Mg26K22Na8
				SO ₄ 70HCO ₃ 28Cl1
Северо-западный канал	674	513	6,92	Mg45Ca34K15Na6
				SO ₄ 87HCO ₃ 11NO ₃ 1
Южный канал	621	504	6,62	K42Ca34Mg15Na8
				SO ₄ 63HCO ₃ 28A _{орг} 7Cl2
Фильтрационная вода из отвала	6760	5900	90,6	Mg67Ca27K4Na2
				SO ₄ 96NO ₃ 4

Ионный состав южного канала очень близок к составу воды хвостохранилища, что свидетельствует о их поступлении в южный канал. Очень необычным ионным составом выделяются воды, фильтрующиеся из отвалов вскрышных пород. Они относятся к сульфатно-магниевому типу. Ионный состав воды северо-западного канала подтверждает поступление в него вод, фильтрующимся из отвалов. Воды южного канала генетически близки к

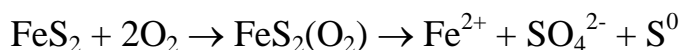
водам хвостохранилища, рудничной и фильтрационной, как бы представляя их «симбиоз».

Высокое содержание ионов K^+ в воде хвостохранилища обуславливает аномальные соотношения ионов щелочных металлов Na^+ и K^+ (среднемноголетнее 0,11) и щелочно-земельных к щелочным (среднемноголетнее 0,54), которые в природных водах не встречаются, что существенно сказывается на выживаемости некоторых гидробионтов [27].

Основным источником поступления калия в техногенные воды являются, прежде всего, биотиты, источник магния – биотиты и амфиболы, натрия и кальция – щелочные амфиболы, щелочные роговые обманки, а также постоянно присутствующий в железистых кварцитах минерал кальцит [37]. Источником неорганических соединений серы служит минерал пирит (FeS_2) [37], который окисляется с образованием гидроксида железа (нерастворимый минерал – лимонит) и серной кислоты [82, 144, 145].

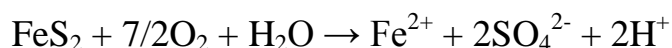
Проблема окисления пирита молекулярным кислородом в водной среде волновала ученых более 100 лет. К настоящему времени известны 3 возможных способа окисления пирита:

1. При участии тионовых бактерий, среди которых основную роль играет *Th. ferrooxidans*, выделенный в 1947 г. А. Колмером и М. Хинклером из кислых вод угольных шахт [30].
2. В результате протекания последовательных химических реакций. В частности, авторы [146] предложили следующую схему реакций окисления пирита:



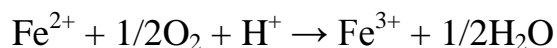
Позднее рядом авторов [147-149] была предложена модель окисления пирита для кислых шахтных дренажных вод:

- 1) Окисление пирита (FeS_2) кислородом до Fe^{2+} и SO_4^{2-}

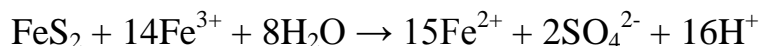


- 2) Окисление Fe^{2+} до Fe^{3+}





3) Окисление пирита ионами железа



3. В результате электрохимической реакции, протекающей в гидromеталлургических условиях при температуре 100°C и давлении 2-7 МПа [145].

Для техногенных вод Костомукшского ГОКа, за исключением фильтрационных вод, характерны высокие концентрации азотсодержащих веществ, среди которых преобладают нитраты, содержание которых в последние годы достигает 9,3 мгN/л в воде хвостохранилища и 39,0 мгN/л в рудничной воде центрального карьера (рисунок 3.4). В этих водах отмечается и высокое содержание $\text{N}_{\text{орг}}$ (4,1 – 21,7 мг/л) за счет наличия тринитротолуола и продуктов его окисления. Концентрация тринитротолуола достигает 4 мг/л (8ПДК) в рудничной воде и 1 мг/л (2ПДК) в воде хвостохранилища.

В фильтрационных водах концентрация NO_3^- составляет 0,06 мгN/л и находится на уровне регионального фона. По-видимому, при фильтрации воды через дамбу активно идет химическая денитрификация.

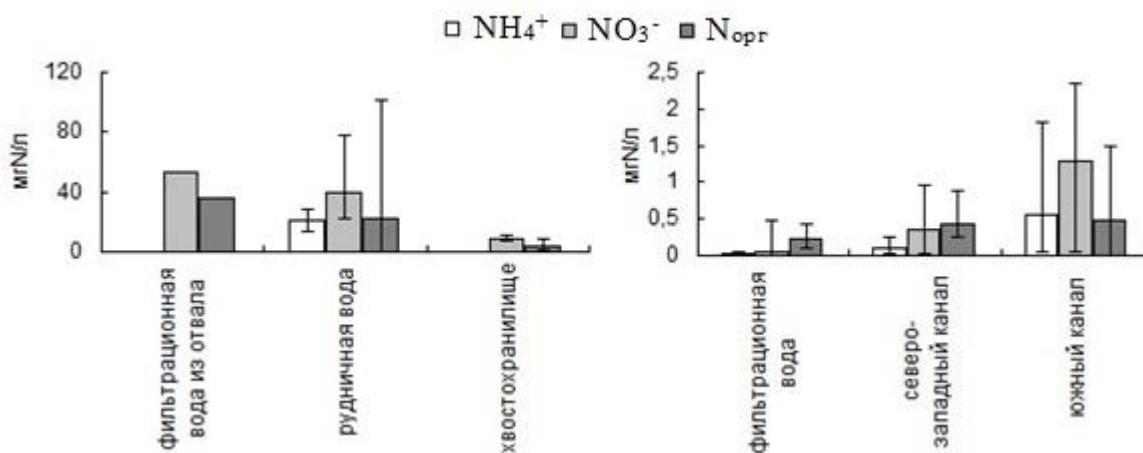


Рисунок 3.4. Содержание азотсодержащих веществ в техногенных водах и отводных каналах

Высокие концентрации азотсодержащих веществ в рудничных водах обусловлены их поступлением при буровзрывных работах при добыче руды. В воду хвостохранилища они поступают с рудничными водами, а также в

результате растворения азотсодержащих веществ, находящихся в виде остатков взрывчатых веществ на руде, при ее технологической переработке. В водах южного и северо-западного отводных каналов содержание азотсодержащих веществ повышено ($N_{\text{общ}}$ – 1,6 и 3,7 мг/л соответственно) и связано это с влиянием техногенных источников, но оно намного меньше, чем в воде хвостохранилища и рудничных водах.

В ряде случаев техногенные воды характеризуются очень высоким содержанием микроэлементов, прежде всего Ni, Li, Mn и Al (рисунок 3.5). При этом из всех вод в наибольшей степени выделяются рудничные воды (Ni – 56 мкг/л, Li – 95 мкг/л, Mn – 1,23 мг/л, Al – 4928 мкг/л) и воды, фильтрующиеся из отвалов вскрышных пород (Ni – 3910 мкг/л, Li – 137 мкг/л, Mn – 24,4 мг/л, Al – 29210 мкг/л).

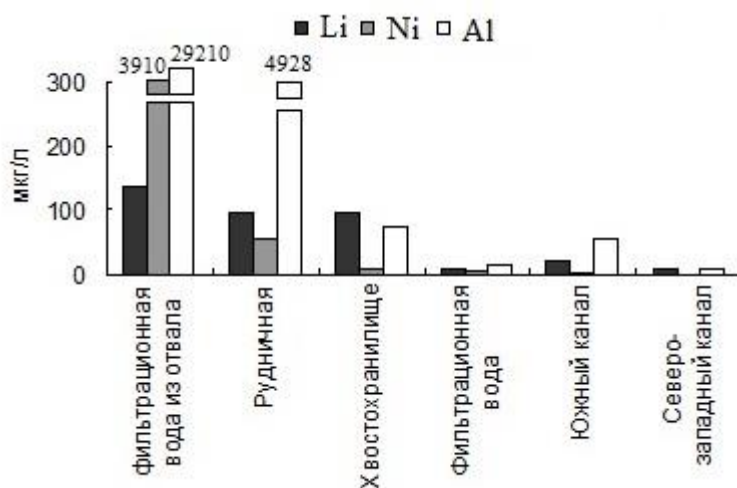


Рисунок 3.5. Содержание микроэлементов в техногенных водах и отводных каналах

В фильтрационной воде и в водоотводных каналах содержание микроэлементов повышено по сравнению с природным фоном, но оно ниже ПДК этих элементов для рыбохозяйственных водоемов. Концентрация лития в фильтрационной воде в 2,5 раза ниже по сравнению с водой хвостохранилища. Повышенные концентрации лития наблюдаются в тех водах, где больше калия, это связано с их совместным выщелачиванием при переработке руды и при взаимодействии воды с породой в естественных условиях. В тоже время карбонаты лития труднорастворимы в воде, а калия очень хорошо растворимы.

По этой причине, по-видимому, наблюдается снижение концентраций лития в воде при ее фильтрации через дамбу плотины. На фоне других микроэлементов концентрации Fe не столь контрастны в техногенных водах и находятся на уровне концентраций, наблюдающихся в водах гумидной зоны. Степень гидролизуемости солей никеля, марганца, меньше чем солей железа, и это обуславливает их более высокие концентрации в техногенных водах по сравнению с Fe.

Техногенные воды отличаются весьма низким содержанием органического вещества (ОВ) и фосфора минерального и общего и зачастую их концентрации ниже, чем в водах природных объектов (таблица 3.5). Это связано с отсутствием ОВ в составе вскрышных пород и добываемой руды. Более высокие показатели содержания ОВ отмечены в воде отводных каналов, дренирующих водосборную территорию, что является весьма закономерным и типичным в формировании поверхностных вод.

Таблица 3.5. Органическое и взвешенное вещество, рН в техногенных водах и отводных каналах

Объект	ЦВ, град.	ПО, мгО/л	БПК ₅ , мгО ₂ /л	рН	Взв.в-во, мг/л
Рудничная (центральный карьер)	7	3,9	2,1	7,9	1,0
Фильтрационная	21	3,4	1,3	7,8	8,2
Хвостохранилище	6	1,5* / 1,0**	1,2* / 2,0**	8,4	1,8
Северо-западный канал	53	13,7	1,2	6,9	12,3
Южный канал	47	9,8	1,8	7,6	4,2

Примечание. * - поверхностный горизонт, ** - придонный горизонт.

По величине БПК₅ выделяются воды из карьеров, в которых более высокие их величины, чем в воде хвостохранилища и отводных каналов. Связано это с биохимическим и химическим окислением тринитротолуола и продуктов его деструкции. О наличии последних свидетельствуют высокие показатели содержания N_{орг}. Концентрация взвешенного вещества колеблется в пределах 1,0-12,3 мг/л. Реакция среды в техногенных водах является

слабощелочной (рН 7,8-8,4), за исключением кислых фильтрационных вод из отвалов вскрышных пород.

На основании представленной характеристики техногенных вод Костомукшского ГОКа можно сделать вывод о том, что к компонентам, определяющим их специфику, относятся, прежде всего, сульфаты, калий, нитраты, Li, Ni, Mn, азоторганические соединения, а также высокая минерализация воды и аномальное соотношение главных ионов.

3.3 Отвалы вскрышных пород

Горнодобывающая деятельность связана с образованием большого количества вскрышных пород и «хвостов» производства, которые аккумулируются на земной поверхности. Средний объем образования вскрышных пород на Костомукшском ГОКе в 2007-2010 гг. составил 88,8 млн. т в год [21-24]. Считается, что отвалы вскрышных пород являются источником сильнейшего техногенного влияния [139], поскольку они могут быть причиной образования дренажных вод с низкими величинами рН и высокими концентрациями металлов [153], поступающих в поверхностные водные объекты.

$\Sigma_{\text{и}}$ в воде, фильтрующейся из отвалов достигает 6,4 г/л, а содержание сульфатов – 5 г/л. Поступление последних связано с процессами окисления пирита (FeS_2) с образованием кислой среды [82, 142, 143], которая способствует усилению выщелачивания других компонентов из сопутствующих руде пород. В тоже время контакт фильтрационных вод с отвалов на дневной поверхности с силикатными и вкраплениями карбонатных пород приводит к нейтрализации этих кислых вод и выпадению в осадок гидроксидов Al, Fe, Mn и др. Воды с отвалов относятся к сульфатно-магниевым, это связано с тем, что CaSO_4 – труднорастворимая соль, а MgSO_4 – хорошо растворимая. Поэтому поступление в воду ионов Ca^{2+} ограничивается растворимостью CaSO_4 .

В фильтрационной воде из отвала концентрация $\text{N}_{\text{орг}}$ составляет 36,6 мгN/л, содержание NO_3^- достигает 52,8 мгN/л, а в водоеме рядом с отвалом оно снижается до 34,2 мгN/л.

Высокое содержание Ni, Li, Mn и Al отмечено в кислой фильтрационной воде из отвалов (pH 4,5) (Ni – 3910 мкг/л, Li – 137 мкг/л, Mn – 24,4 мг/л, Al – 29210 мкг/л) (рисунок 3.5), тогда как уже в поверхностном источнике вблизи отвалов (pH 6,9) концентрации Ni и Al резко падают до 465 и 18 мкг/л соответственно. При взаимодействии кислых растворов с породами происходит их активное выщелачивание, как только среда становится близкой к нейтральной, идет гидролиз их солей и снижение концентрации в воде.

3.4 Изменение химического состава воды хвостохранилища за многолетний период

Хвостохранилище Костомукшского ГОКа было создано в начале 80-х гг. прошлого века для оборотного водоснабжения комбината, а также для захоронения отходов производства (хвостов). В результате превращения оз. Костомукшское в хвостохранилище произошло существенное изменение его гидрологического режима [88]. Так, уровень воды в озере поднялся со 157,12 до 180,30 м БС (июль 1993 г.), существенно увеличилась площадь зеркала (от 5,18 до 34,2 км²) и объем воды (от 0,017 до 0,430 км³). В 1982 г. был введен в эксплуатацию южный канал, отводящий сток рек Ивапаоя, Пахкаланоя и малых водотоков в оз. Окуневое. Площадь водосбора канала составила 48,6 км². В 1989 г. поэтапно вводится в действие северо-западный канал с площадью водосбора 25,0 км², отводящий сток северных притоков хвостохранилища в р. Шуойоки и далее в оз. Поппалиярви. Таким образом, площадь водосбора хвостохранилища уменьшилась со 142 км² до 68,4 км². Период условного водообмена в естественном состоянии составлял 0,23 года, а в настоящее время в соответствии со средними попусками воды из хвостохранилища – около 30 лет.

Анализ гидрохимического режима оз. Костомукшского в естественном состоянии выполнен по данным наблюдений ИВПС КарНЦ РАН в 1970-1978 гг.

Вода оз. Костомукшского до превращения его в хвостохранилище характеризовалась невысокой минерализацией в пределах 17-30 мг/л. В 1970-

1978 гг. самая высокая минерализация наблюдалась в зимний период, как правило, в придонных слоях воды, что обусловлено повышением в это время года подземного питания озера. По ионному составу вода относилась к гидрокарбонатному классу группы кальция.

Поскольку оз. Костомукшское было высокопроточным водоемом, это сказывалось на содержании ОВ и его сезонной динамике. По величинам косвенных показателей содержания ОВ (цветность, ПО) вода оз. Костомукшского в естественном состоянии относилась к мезогумусному типу, а в отдельные годы мезополигумусному. Цветность воды за период 1970-1978 гг. изменялась в пределах 50-80 град., перманганатная окисляемость – 9-13 мгО/л (таблица 3.6). Содержание биохимически легкоокисляемых ОВ в воде озера было невысоким (БПК₅ – 0,3-1,3 мгО₂/л), за исключением 1976 и 1977 г. (БПК₅ – 2,0-2,6 мгО₂/л).

Таблица 3.6. Органическое и взвешенное вещество, рН, О₂ и СО₂ в воде оз. Костомукшское за многолетний период

Год исследования	ЦВ, град.	ПО, мгО/л	БПК ₅ , мгО ₂ /л	О ₂ , %	СО ₂ , мг/л	рН	Взв. в-во, мг/л
1970	50	9,2	0,9	88 [*] /31 ^{**}	2,0 [*] /9,6 ^{**}	6,4	0,2
1972	80	13,1	0,3	69	5,7 [*] /11,4 ^{**}	6,9	1,1
1973	-	-	-	52	7,9 [*] /15,1 ^{**}	6,3	-
1974	72	10,4	1,0	93 [*] /49 ^{**}	5,3	6,6	2,0
1975	73	15,6	1,3	81	4,6	6,5	0,6
1976	55	9,4	2,0	85	3,9	6,6	1,3
1977	61	10,4	2,6	84	2,0 [*] /4,8 ^{**}	6,6	3,1
1978	70	12,7	0,6	79 [*] /36 ^{**}	5,2 [*] /13,1 ^{**}	6,4	1,3

Примечание. * – поверхностный горизонт, ** – придонный горизонт, - – данные отсутствуют.

Из отдельных органических веществ в воде оз. Костомукшского были определены нефтепродукты и летучие фенолы. Нефтепродукты были обнаружены в низких концентрациях и их содержание в единичных пробах не превышало 0,04 мг/л. Летучие фенолы в воде оз. Костомукшского чаще отсутствовали.

Содержание железа в воде Костомукшского озера также испытывало значительные колебания, как и ОВ этого озера. С 1970 по 1974 г. концентрации его изменялись в пределах 0,19-0,93 мг/л. В 1975 г., который и по другим показателям был несколько аномальным, они составляли зимой 0,8-1,56, летом и осенью – 0,33-0,50 мг/л. В 1976 г. концентрации железа сохранялись на уровне лета 1975 г. с небольшим возрастанием весной и осенью. Летом и зимой 1977-1978 гг. содержание железа изменялось в пределах 0,38-0,46 мг/л, весной достигало 1,1 мг/л. Содержание кремния на протяжении всего периода исследований колебалось в пределах от 0,8 до 4,9 мг/л.

Вода оз. Костомукшского отличалась низким содержанием фосфора. Концентрации минерального фосфора колебались в пределах 2-6 мкг/л, а общего – 10-20 мкг/л.

Азот был представлен преимущественно в органической форме (таблица 3.7). На втором месте находился аммонийный азот, его среднее содержание изменялось в пределах 0,07-0,16 мгN/л. Концентрация нитратов варьировала от <0,01 до 0,02 мгN/л. Нитритный азот найден в единичных пробах и не более 0,007 мгN/л.

Таблица 3.7. Содержание азотсодержащих веществ в воде оз. Костомукшского за многолетний период

Год исследования	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	N _{орг}
	мгN/л		
1970	0,09	<0,01	0,74
1972	0,10	<0,01	-
1973	0,16	-	-
1974	0,15	<0,01	-
1975	0,11	0,02	0,48
1976	0,07	0,01	-
1977	0,13	-	0,72
1978	0,08	<0,01	-

Примечание. - - нет данных.

Величина рН находилась в пределах 6,3-6,9 на протяжении всего периода наблюдений. Максимальная концентрация СО₂ наблюдалась зимой (9,7-15,1 мг/л) и летом (3,0-9,6 мг/л) в придонных горизонтах. Насыщение воды

кислородом было выше 80%, но ко дну в отдельные годы оно снижалось до 30%.

Таким образом, в период 1970-1978 гг. в естественном состоянии оз. Костомукшское являлось мезогумусным водоемом, маломинерализованным, со слабокислой реакцией среды. В нем отмечалось низкое содержание биогенных элементов, а также высокие концентрации железа, что является типичной картиной для поверхностных вод Карелии.

В химическом составе оз. Костомукшского, превращенном в хвостохранилище, с вводом в эксплуатацию Костомукшского ГОКа постепенно происходили существенные изменения, о чем свидетельствуют данные многолетних гидрохимических наблюдений лаборатории гидрохимии и гидрогеологии ИВПС КарНЦ РАН. Формирование химического состава воды хвостохранилища в период наполнения осуществлялось в основном за счет выщелачивания руды при контакте с оборотной водой в производственном цикле и поступления рудничных вод, а также поверхностного притока с водосбора, выпадения атмосферных осадков на водную поверхность и испарения.

Данные, полученные в период 1984-1993 гг. (таблица 3.8), позволили проследить изменение гидрохимического режима хвостохранилища на разных стадиях его наполнения [126].

Таблица 3.8. Некоторые показатели химического состава воды оз. Костомукшского (1970-78 гг.) и хвостохранилища

Год исследования	K ⁺	SO ₄ ²⁻	Σ _и	pH	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Классификация по Алейкину
	мг/л				мгN/л		
1970-1978	0,8	2,5*	21,1	6,5	0,11	0,006	HCO ₃ ⁻ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺
1984	59	31,2	247	8,0	0,06	0,24	HCO ₃ ⁻ , K ⁺
1987-1993	105	69,5	380	8,2	0,04	0,95	HCO ₃ ⁻ , K ⁺
1994-2011	146	199	565	8,0	0,1	7,5	HCO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , K ⁺ (1994-1998 гг.) SO ₄ ²⁻ , HCO ₃ ⁻ , K ⁺ (1998-2002 гг.) SO ₄ ²⁻ , K ⁺ (2003-2011 гг.)

Примечание. * - за содержание сульфатов взято среднерегиональное фоновое значение для водных объектов района Костомукши.

Уже в 1984 г. минерализация воды превысила фоновые значения почти в 10 раз и составляла 247 мг/л, а в 1993 г. достигла 420 мг/л. Среди главных ионов в большей степени увеличилась концентрация калия, гидрокарбонатов и сульфатов. Высокое содержание ионов K^+ обуславливает аномальное соотношения ионов щелочных металлов Na^+ и K^+ и щелочно-земельных к щелочным (таблица 3.9), которые в природных водах не встречаются, что существенно сказывается на выживаемости некоторых гидробионтов [27].

Таблица 3.9. Соотношение катионов и ионный состав воды хвостохранилища за многолетний период

Год наблюдения	$\Sigma_{и}$, ммоль-экв/л	Формула Курлова	$[Ca^{2+}+Mg^{2+}]/[Na^++K^+]$	$[Na^+]/[K^+]$
1970-1978	0,34	Ca41Mg32Na21K6	2,78	3,50
		HCO ₃ 53A _{орг} 21SO ₄ 15Cl12		
1984	2,76	K55Ca27Mg13Na5	0,68	0,09
		HCO ₃ 76SO ₄ 22Cl2		
1987	3,98	K62,5Ca18,5Mg13Na6	0,46	0,10
		HCO ₃ 72SO ₄ 26Cl2		
1988	4,12	K60Ca18Mg17Na5	0,53	0,08
		HCO ₃ 60SO ₄ 30Cl3NO ₃ 2		
1989	4,47	K57Ca19Mg17Na7	0,56	0,12
		HCO ₃ 62,5SO ₄ 29,5Cl4NO ₃ 3		
1991	4,87	K62Ca18Mg15Na5	0,50	0,08
		HCO ₃ 55SO ₄ 40Cl4NO ₃ 1		
1993	5,09	K49Ca28Mg15Na8	0,50	0,17
		HCO ₃ 56SO ₄ 40Cl3NO ₃ 1		

По ионному составу вода хвостохранилища по сравнению с естественным состоянием превратилась в гидрокарбонатно-калиевую (таблица 3.9) при этом наблюдалось постепенное увеличение эквивалентной доли сульфатов и уменьшение гидрокарбонатов.

С превращением оз. Костомукшского в хвостохранилище в нем снизилось содержание органического вещества. Величины ПО и цветности в 1993 г. составили 3,2 мгО/л и 29 град. против 12,7 и 70 в 1978 г. соответственно.

Связано это с тем, что в водоеме происходило увеличение доли техногенных вод по сравнению с притоком с водосборной территории.

В период 1984-1993 гг. отмечен рост концентрации некоторых форм азота (таблица 3.10), а именно нитратов, за счет поступления их в хвостохранилище с рудничными водами.

Таблица 3.10. Средние концентрации форм азота в воде хвостохранилища

Год исследования	N _{орг}	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻
	мгN/л			
1984-1985	0,58	0,06	0,002	0,24
1987	0,72	0,00	0,001	0,21
1988	0,47	0,04	0,002	1,17
1989	-	0,08	0,002	1,72
1993	0,94	0,02	0	0,69

Изменения затронули и микроэлементный состав. Так, с 1984 по 1993 г. происходило снижение концентрации железа в связи с уменьшением содержания ОВ и повышением величины рН до 8,0-8,4, которая в естественном состоянии водоема отвечала слабокислой реакции среды (рН 6,5) (таблица 3.8). Причиной такого изменения рН стало увеличение щелочности воды. По литературным данным [26], при таких значениях рН для слабоминерализованных вод характерны наибольшие концентрации гидрокарбонатов.

В период 1984-1993 гг. наблюдалось увеличение содержания такого микрокомпонента, как литий. Так, если его природные фоновые величины в водоемах района Костомукши <2 мкг/л, то к 1993 г. содержание в хвостохранилище возросло до 5,9 мкг/л. Загрязнения тяжелыми металлами (Cu, Ni, Pb, Cd, Zn) в указанные выше годы не было обнаружено.

На начальном этапе эксплуатации хвостохранилища в воде резко увеличилось содержание железа и взвешенных веществ. Так, в 1984 г. концентрация взвешенных веществ достигала 112 мг/л, по мере наполнения хвостохранилища количество взвеси и железа уменьшалось и в 1993 г. не превышало 2 и 0,1 мг/л соответственно. Высокие концентрации железа и

взвешенных веществ, а также $P_{\text{общ}}$ (в 1984-85 гг. содержание достигало 220-380 мкг/л, причем подавляющая его часть находилась во взвешенном состоянии, а к 1993 г. оно снизилось до 20 мкг/л) в первые годы эксплуатации хвостохранилища связаны со взмучиванием естественных донных отложений, накопленных в оз. Костомукшское. В дальнейшем при аккумуляции пульпы на дне озера, которая характеризуется большой плотностью, этот эффект был утрачен.

Таким образом, уже на начальном этапе эксплуатации хвостохранилища произошли изменения в его химическом составе. К 1993 г. вода в нем стала высокоминерализованной со слабощелочной реакцией среды, гидрокарбонатно-калиевого типа с низким содержанием органического вещества и железа.

С 1994 г. начались регулируемые попуски воды хвостохранилища в систему р. Кенти и, согласно полученным гидрохимическим данным, в этот период происходит дальнейшее изменение химического состава воды хвостохранилища [61, 64, 76, 99]. Продолжается рост минерализации (рисунок 3.7), значения которой к 2011 г. достигли 757 мг/л.

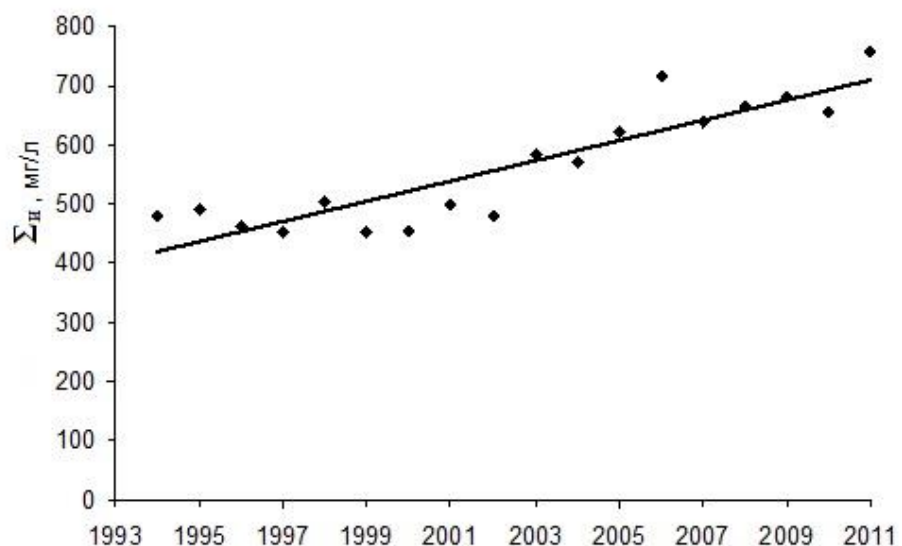


Рисунок 3.7. Изменение минерализации хвостохранилища
в многолетнем плане

В многолетнем плане отмечается увеличение концентрации всех ионов, но особенно K^+ и SO_4^{2-} , но при этом наблюдается снижение содержания гидрокарбонатов (рисунки 3.8, 3.9). Лабораторными опытами было установлено, что увеличение выщелачивания сульфатов связано с окислением сульфидов, содержащихся в виде примесей в рудах Костомукшского и Корпангского месторождений [50, 52]. Известно, что окисление пирита железа сопровождается образованием серной кислоты, в присутствии которой будут разлагаться гидрокарбонаты. По этой причине и отмечается тренд уменьшения их содержания за последние десятилетия.

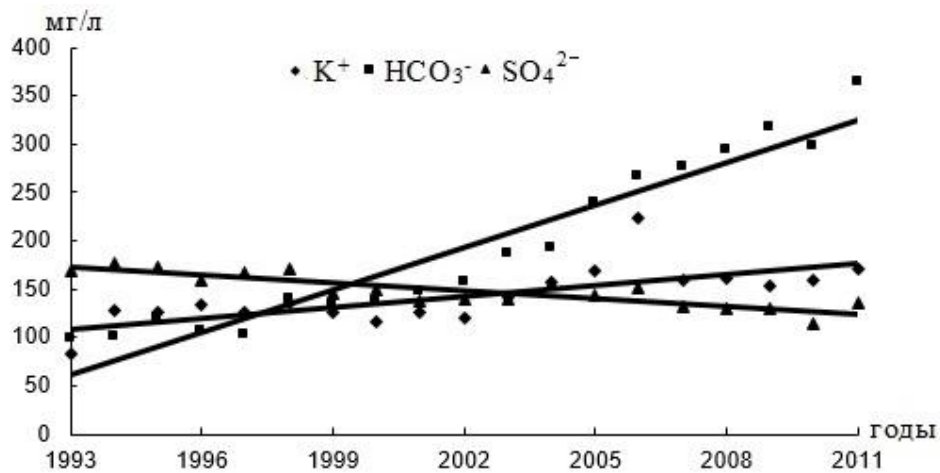


Рисунок 3.8. Многолетняя динамика содержания ионов K^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} в воде хвостохранилища

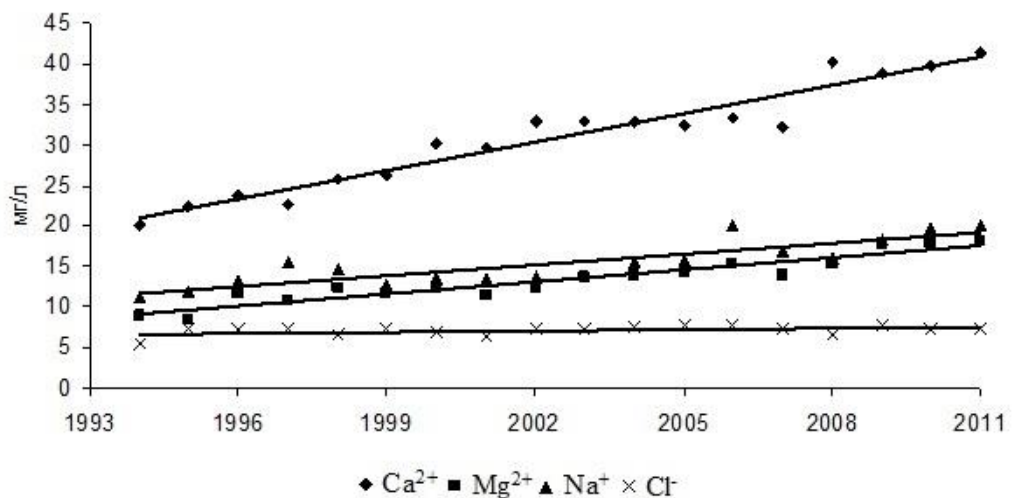


Рисунок 3.9. Многолетняя динамика содержания ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и Cl^- в воде хвостохранилища

В связи с постоянным увеличением содержания сульфатов в воде хвостохранилища произошли изменения в ионном составе, она стала сульфатного класса группы калия (рисунок 3.10). Соотношение ионов щелочных металлов и щелочно-земельных к щелочным остается аномальным, как и на начальном этапе эксплуатации хвостохранилища, и сохраняется на одном уровне и в среднем составляет 0,18 и 0,59 соответственно.

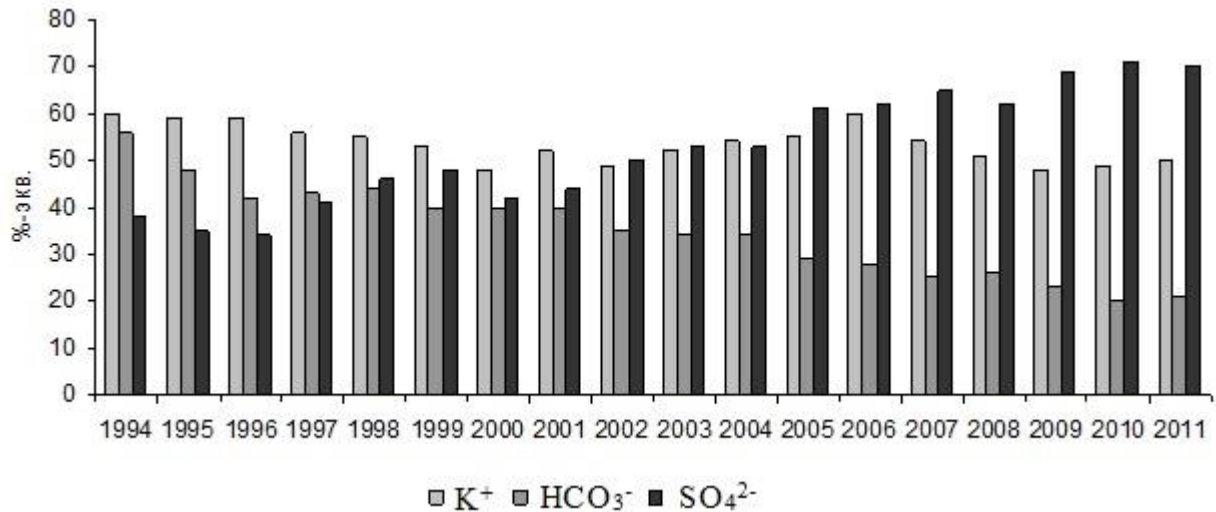


Рисунок 3.10. Изменение эквивалентной доли K⁺, SO₄²⁻ и HCO₃⁻ в многолетнем плане

В период 1994-2002 г. наблюдалось увеличение содержания нитратов, которое в последующие годы стабилизировалось и стало относительно постоянным (рисунок 3.11), но на высоком уровне (среднее значение за 1998-2011 гг. составило 8,7 мгN/л) по сравнению с 1984-1989 гг. (в среднем 0,7 мг/л). Аммония в воде хвостохранилища мало (среднее содержание за весь рассматриваемый период составляет 0,06 мгN/л), несмотря на высокое его поступление с рудничными водами. По-видимому, происходит улетучивание NH₃ из воды хвостохранилища, имеющей слабощелочную реакцию.

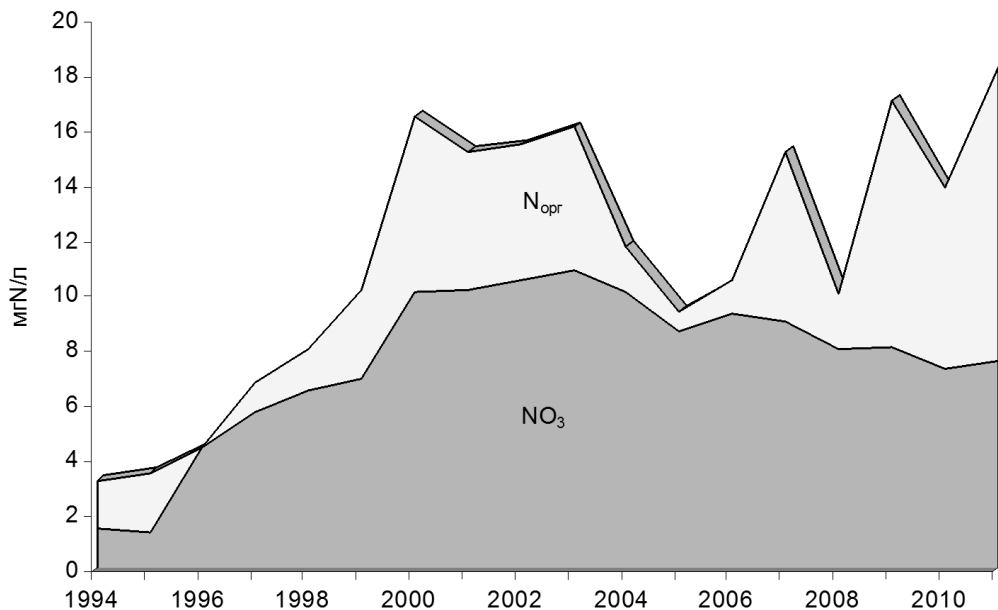


Рисунок 3.11. Многолетнее изменение содержания NO_3^- и $\text{N}_{\text{орг}}$ в воде хвостохранилища

Содержание железа и кремния в рассматриваемый период было достаточно стабильным (рисунок 3.12). Концентрации $\text{Fe}_{\text{общ}}$ невысокие и они ниже, чем среднерегиональный фон, характерный для поверхностных вод Карелии (0,43 мг/л) [57]. Содержание кремния находится на уровне природных величин.

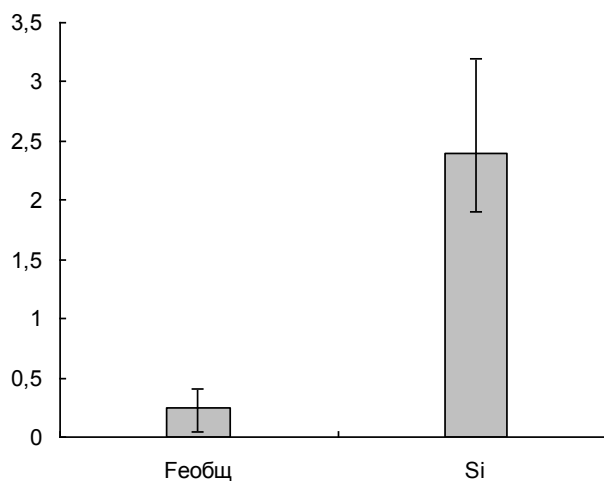


Рисунок 3.12. Средние и пределы колебаний содержания $\text{Fe}_{\text{общ}}$ и Si за 1994-2010 гг.

Что касается органического вещества, то его содержание несколько снизилось по сравнению с предыдущим периодом, судя по величине его

косвенных показателей. Так, перманганатная окисляемость и цветность в 2011 г. составили 1,0-1,5 мгО/л и 6 град. против 3,2 и 29 соответственно в 1993 г.

Содержание взвешенного вещества было достаточно стабильным с 1996 по 2006 г. и находилось в пределах 0,8-2,7 мг/л, составляя в среднем 1,4 мг/л. В 2007-2010 гг. наблюдалось повышение концентрации взвешенных веществ, которая в эти годы в среднем стала составлять 5,8 мг/л (рисунок 3.13).

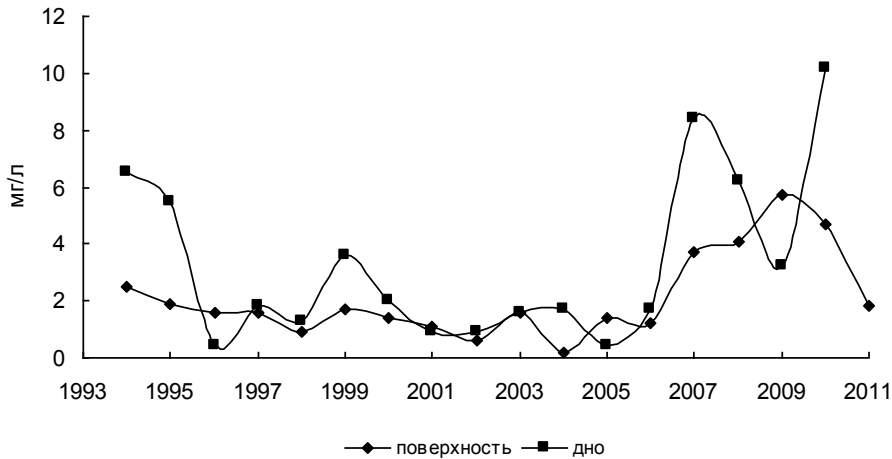


Рисунок 3.13. Изменение содержания взвешенного вещества

(1994-2006, 2011 гг. – зимний период, 2007-2010 гг. – период открытой воды)

По сравнению с бесбросовым периодом отмечается тренд роста содержания лития (от 55 в 1995 г. до 98 мкг/л в 2011 г.) и плавное колебание концентрации никеля в пределах 5-20 мкг/л (рисунок 3.14). Концентрации других микроэлементов находятся на уровне региональных фоновых величин.

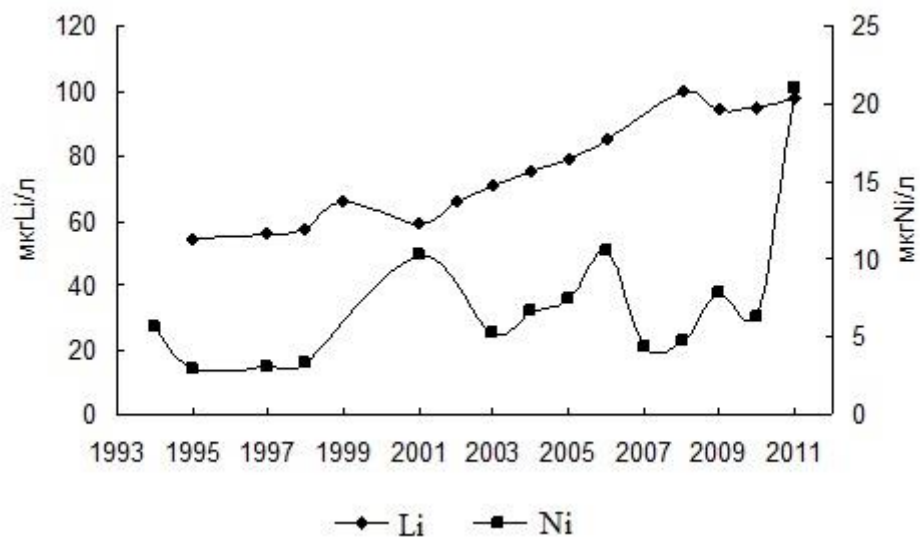


Рисунок 3.14. Содержание лития и никеля в 1994-2011 гг.

Таким образом, в последнее десятилетие в воде хвостохранилища отмечается стабилизация ряда химических показателей (содержание нитратов, железа, взвешенных веществ и никеля), но продолжают расти концентрации калия, сульфатов и лития, а также наблюдается увеличение минерализации воды и уменьшение ее щелочности. Такая тенденция связана с многократным использованием воды хвостохранилища для водоснабжения комбината и с увеличением примеси сернистых соединений в руде.

3.5 Изменение химического состава воды системы р. Кенти за многолетний период

Наблюдения за качеством воды системы р. Кенти, как и оз. Костомукшское, осуществляются с 1970 г. [132]. Анализ многолетних данных показал, что с вводом в строй Костомукшского ГОКа произошли существенные изменения в химическом составе воды озер системы [51, 55, 60, 62-64, 76, 99, 124-127, 132, 133] (таблицы 3.11, 3.12).

Минерализация воды в естественном состоянии изменялась в пределах 20-25 мг/л. Ионный состав воды соответствовал гидрокарбонатному классу группе кальция, магния. Азот был представлен в основном органической формой. Отмечалось невысокое содержание аммония и зачастую отсутствие нитритов и нитратов. Содержание железа находилось на региональном уровне.

Таблица 3.11. Некоторые показатели химического состава воды системы р. Кенти в естественном состоянии (1977-1978 гг.) и в бес сбросовом режиме эксплуатации хвостохранилища (1993 г.)

Озеро	1977-78 гг.					1993 г.				
	K ⁺ +Na ⁺	SO ₄ ²⁻	Σ _и	NO ₃ ⁻ ,	pH	K ⁺	SO ₄ ²⁻	Σ _и	NO ₃ ⁻ ,	pH
	мг/л			мгN/л						
Окуневое	1,2	5,3	24,5	<0,01	6,6	49	153	361	0,32	7,4
Поппаллярви	2,0	7,0	23,7	<0,01	6,6	11	43	99	0,33	7,2
Койвас	2,4	5,7	20,3	<0,01	6,6	4	9	32	0,02	7,0
Кенто	2,1	5,5	18,3	-	6,6					
Ср. Куйто	-	-	21,3*	0,1*	6,0-6,98*					

Примечание. * – данные 1982-1983 гг., - – нет данных.

Таблица 3.12. Косвенные показатели содержания органического вещества в водоемах системы р. Кенти и оз. Ср. Куйто в естественном состоянии (1977-1978 гг.) и в бесбросовом режиме эксплуатации хвостохранилища (1993 г.)

Озеро	1977-78 гг.				1993 г.		
	ПО	ХПК	БПК ₅ ,	ЦВ,	ПО	БПК ₅ ,	ЦВ,
	мгО/л		мгО ₂ /л	град.	мгО/л	мгО ₂ /л	град.
Окуневое	10,9	19,8	0,7	51	11,2	0,6	64
Поппаллярви	12,0	20,4	0,8	48	12,2	0,9	71
Койвас	10,0	17,3	0,9	39	10,1	0,8	48
Кенто	10,7	17,6	1,0	35			
Ср. Куйто	8,8*	18,7*	0,6*	44*			

Примечание. * – данные 1982-1983 гг.

В период бесбросового режима эксплуатации хвостохранилища основное антропогенное влияние приходилось на оз. Окуневое в результате поступления фильтрационных вод. Это отразилось в основном на повышении содержания минеральных компонентов и в первую очередь ионов калия. К 1993 г. $\Sigma_{и}$ в воде оз. Окуневое достигла 360 мг/л. При этом снизилось содержание ОВ и возросло значение рН (7,4). В озерах Поппаллярви и Койвас также произошло увеличение минерализации, содержания железа общего и взвешенных веществ, но в меньшей степени, чем в оз. Окуневое. Озера системы, расположенные ниже оз. Койвас, находились в состоянии близком к естественному.

Начиная с 1994 г., основное антропогенное влияние на систему р. Кенти стали оказывать попуски воды из хвостохранилища. Водоотводные каналы и поступление фильтрационных вод способствуют всего лишь повышению солевого фона системы р. Кенти. С техногенными водами в водоемы системы р. Кенти поступает большое количество минеральных компонентов (K^+ , SO_4^{2-}), а также лития и нитратов (таблица 3.13).

Техногенное влияние ограничивается системой р. Кенти и, благодаря значительному разбавлению вод в устье р. Кенти водами, поступающими из оз. В. Куйто, почти не затрагивает оз. Ср. Куйто. Среднегодовое количество воды в устье р. Кенти составляет 263,1 млн. м³/год, а с учетом стока из оз. В. Куйто – 352

млн. м³/год, в результате чего ионный состав воды оз. Ср. Куйто не отличается от природного типа.

Таблица 3.13. Вынос веществ с водами хвостохранилища, включая фильтрационные воды, в систему р. Кенти (т) [99]

Показатель	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2003	2009	2010
$\Sigma_{и}$	5490	9470	7850	7760	13600	8376	6946	5548	9139	8594
K ⁺	1490	2540	2200	2060	3400	2058	1760	1349	2037	2083
SO ₄ ²⁻	989	2449	1646	1390	3186	1715	1913	1777	4248	3904
NO ₃ ⁻	13,8	27,1	74,6	82,5	150	93,3	150	103	107	95,6
Li	0,62	1,07	0,88	0,87	1,41	0,82	10,1	6,75	12,6	12,5
Объем сброса, млн. м ³	9,56	18,0	14,5	14,3	22,96	13,6	15,3	9,5	13,4	13,1

Поступление техногенных вод при попусках воды из хвостохранилища еще в большей степени отразилось на минерализации воды и ее ионном составе, чем это имело место до 1994 г. Так, $\Sigma_{и}$ в среднем изменяется в пределах от 450 в оз. Окуновое до 120 мг/л в оз. Кенто и только в оз. Ср. Куйто ее значение не превышает 24 мг/л (рисунок 3.15).

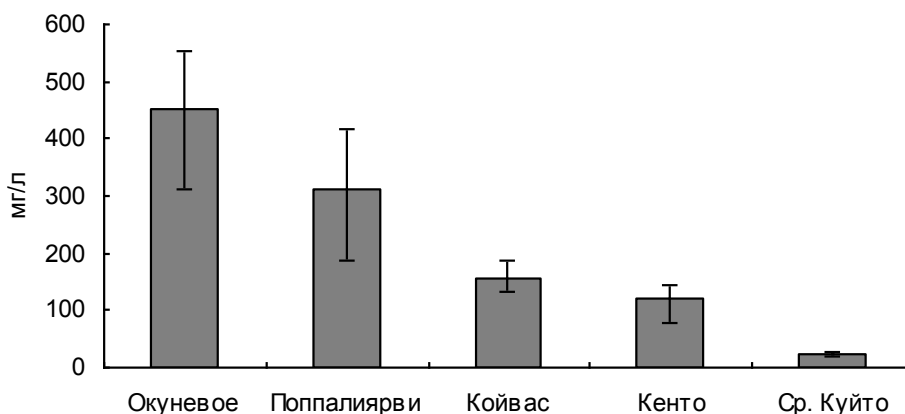


Рисунок 3.15. Минерализация в системе р. Кенти и оз. Ср. Куйто (2001-2010 гг.)

При этом соотношение ионов мало меняется в связи с тем, что они разбавляются приточными водами с низкими концентрациями веществ в них. Вода верхних озер (Окуновое, Поппалиярви) относится к сульфатно-калиевому типу, а нижних (Койвас, Кенто) – к сульфатно-калиево-кальциевому. Вода оз. Ср. Куйто вблизи устья р. Кенти соответствует гидрокарбонатному классу группы кальция, магния, т. е. природному типу вод. Поступление вод из В. Куйто

способствует разбавлению вод р. Кенти, что сказывается на минерализации воды (существенное ее снижение) и на соотношении ионов. Если сравнить ионный состав воды озер системы р. Кенти со средневзвешенным техногенных вод, то видно, что воды озер Койвас и Кенто почти в точности соответствуют средневзвешенному соотношению ионов в техногенных водах. Верхние озера отличаются от последних повышенной эквивалентной долей K^+ . Озера Окуневое и Поппаллярви находятся под прямым влиянием попусков воды из хвостохранилища в связи с их малыми размерами и небольшим притоком с водосбора, нижние озера как более крупные с учетом их замедленного водообмена по сравнению с верхними обладают большей буферностью к изменению ионного состава воды.

Высокие концентрации ионов калия в водоемах обуславливают аномальное соотношение щелочных металлов и щелочно-земельных к щелочным, которое к настоящему времени выровнялось по системе и в среднем составляет 0,24 и 0,93 соответственно.

Низкое содержание ОВ наблюдается в верхних озерах – приемниках техногенных вод, в нижних – сказывается влияние боковых притоков и концентрации ОВ выше (таблицы 3.14, 3.15). В природном состоянии картина была другой. В верхних озерах, как более проточных, концентрация ОВ была выше, чем в нижних.

Таблица 3.14. Органическое и взвешенное вещество, рН, O_2 и CO_2 в водоемах системы р. Кенти в летний период 2010 г.

Объект	ЦВ, град.	ПО, мгО/л	БПК ₅ , мгО ₂ /л	O ₂ , %насыщ. (пов./дно)	CO ₂ , мг/л (пов./дно)	рН (пов./дно)	Взв. в-во, мг/л
Окуневое	8	4.2	1.4	93/98	0/0.2	8.0/8.3	2.0
Поппалярви	12	4.6	0.8	90/98	1.1/1.4	8.0/7.8	1.9
Койвас	20	6.0	0.4	84/84	3.4	7.1/7.5	1.7
Кенто	27	7.6	0.6	80	4.3	7.3/7.4	1.8
Ср. Куйто	30	7.7	0.6	84/84	3.5/4.0	6.9/6.8	1.9

Таблица 3.15. Органическое и взвешенное вещество, рН, O₂ и CO₂ в водоемах системы р. Кенти в зимний период 2006 г.

Объект	ЦВ, град.	ПО, мгО/л	БПК ₅ , мгО ₂ /л	O ₂ , %насыщ.	CO ₂ , мг/л	рН	Взв. в-во, мг/л
Окуневое	41 [*] /13 ^{**}	7.0 [*] /2.3 ^{**}	0.9	85 [*] /42 ^{**}	11.4 [*] / 18.3 ^{**}	7.46	1.4
Поппалиярви	52 [*] /38 ^{**}	7.9	0.5	56	11.0	7.36	1.1
Койвас	30	6.9	0.9	75	4.4 [*] /8.6 ^{**}	7.30	1.0
Кенто	56 [*] /31 ^{**}	10.5	0.6	72/36	6.8	7.14	1.4
Ср. Куйто	41	8.2	0.8	84	3.6	6.90	1.2

Примечание. * – поверхность, ** – дно.

Насыщение воды кислородом изменяется в пределах 80-98% в период открытой воды и 36-85% зимой, концентрация CO₂ – 0,1-4,3 мг/л, взвешенных веществ – 1,7-2,0 мг/л, а зимой – 3,6-18,3 и до 1,4 мг/л соответственно. Значения рН колеблются от 8.3 в оз. Окуневом до 7.4 в оз. Кенто в период открытой воды, а в зимний период их величины ниже (7,5-7,1). Полученные данные по содержанию O₂, CO₂ и взвеси свидетельствуют, что попуски воды из хвостохранилища несущественно сказываются на газовом режиме водоемов и содержании взвешенных веществ. В тоже время попуски способствуют повышению рН воды, но его величины находятся в пределах биологического оптимума рН (6.5-8.5).

С момента попусков для системы р. Кенти стало более характерным азотное загрязнение ее воды. Анализ среднесезонного содержания нитратов позволил выявить закономерное уменьшение их концентраций от верхних озер системы к нижним (рисунок 3.16). В тоже время расчеты средневзвешенного содержания нитратов показали совпадение их значений с наблюдаемыми для озер Окуневое (расчетное – 4,6, наблюдаемое 4,4 мгN/л), Поппалиярви (2,5 и 2,6 мгN/л) и Койвас (0,92 и 0,88 мгN/л соответственно). В то время как для оз. Кенто получено почти 2-кратное различие (0,64 мгN/л – расчетное и 0,35 мгN/л – наблюдаемое). Такое изменение содержания нитратов связано с их «утилизацией» в оз. Кенто. По-видимому, такая картина наблюдается и в оз. Койвас как малопроточном, но которая замаскирована разложением азоторганических веществ с образованием нитратов. Сравнение расчетных концентраций N_{орг} с наблюдаемыми в озерах

показало, что их различие, начиная с оз. Поппалиярви, составляет 1,2-1,6-кратное. На основании чего можно сделать вывод о том, по системе происходит разложение азотсодержащих органических веществ.

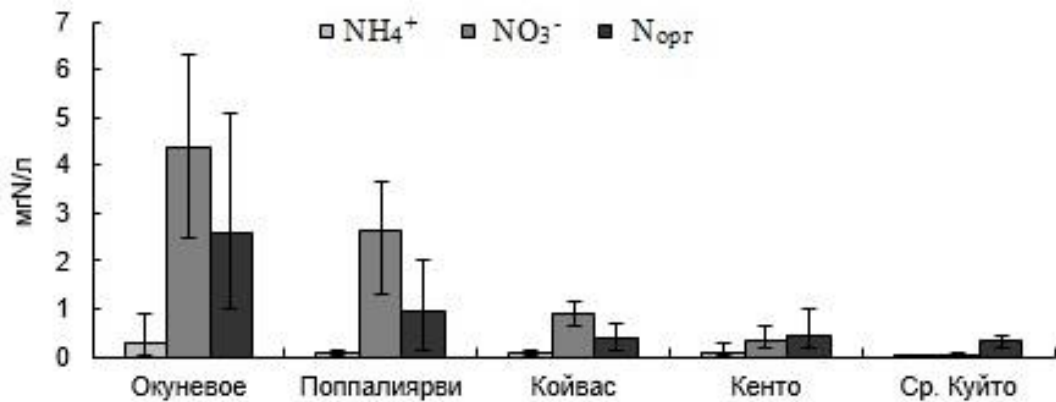


Рисунок 3.16. Концентрация азотсодержащих соединений в водоемах системы р. Кенти и оз. Ср. Куйто (2001-2010 гг.)

Используя аналогичную методику, разработанную для оценки трансформации лабильных веществ в озерных системах на примере лигносульфонатов [65], можно получить кинетические параметры трансформации нитратов в оз. Кенто.

Рассчитаем константу скорости трансформации нитратов в оз. Кенто по

формуле: $k = \frac{R}{\tau(1 - Re^{-1/\tau})}$ (1), где R – удерживающая способность. Период

водообмена оз. Кенто составляет 0,54 года, с учетом содержания нитратов в озере

$R = \frac{0.64 - 0.35}{0.64} = 0.45$. Тогда по формуле (1) k для нитратов будет равняться:

$k = \frac{1}{0.54} \frac{0.45}{1 - 0.45e^{-1/0.54}} = 0.77 \text{ год}^{-1}$. Скорость трансформации нитратов

составит $v = 0,77 \text{ год}^{-1} \cdot 0,35 \text{ мгN/л} = 0,27 \text{ мгN/л в год}$.

На основании проведенных расчетов установлено, что истинная скорость трансформации нитратов составляет 0,27 мгN/л в год, период полупревращения 0,9 года, константа скорости – 0,77 год⁻¹. Благодаря этим процессам и снижается концентрация NO₃⁻ в оз. Кенто.

Микроэлементный состав, за исключением лития и никеля, полностью соответствует природным фоновым показателям. Концентрации лития и никеля закономерно уменьшаются от верхних озер к нижним за счет разбавления приточными водами, а концентрация алюминия – наоборот, растет (рисунок 3.17). Последнее связано с его большим поступлением с приточными водами, имеющих слабокислую реакцию среды.

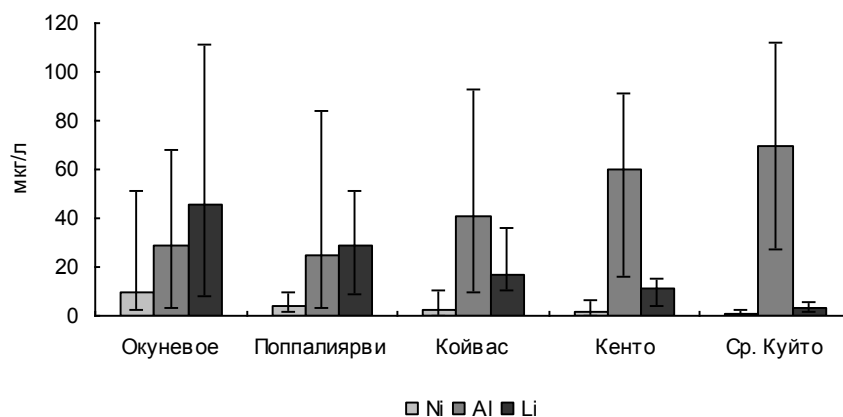


Рис. 3.17. Содержание микроэлементов в системе р. Кенти и оз. Ср. Куйто (2001-2010 гг.)

Таким образом, попуски воды из хвостохранилища в систему р. Кенти привели к еще большим изменениям химического состава воды и наиболее существенно это отразилось на величине минерализации, содержании калия, сульфатов, нитратов, лития и никеля. Техногенное влияние закономерно уменьшается к устью р. Кенти за счет боковой приточности.

Анализируя многолетнюю динамику состава воды системы р. Кенти (рисунки 3.18-3.23) с момента попусков воды из хвостохранилища по настоящее время, следует отметить положительный тренд всех показателей.

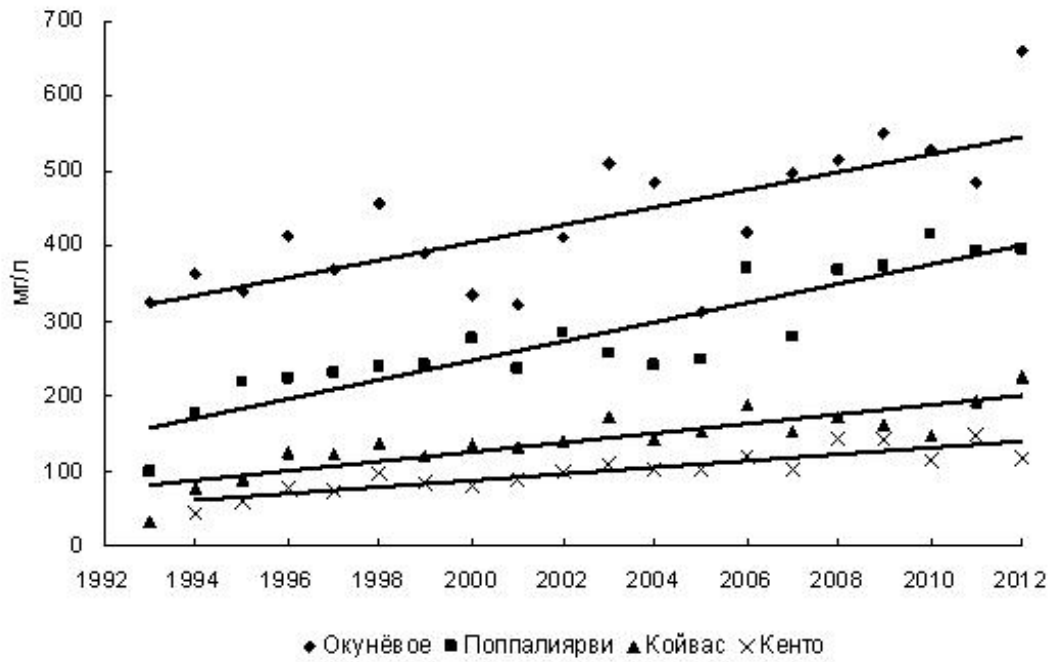


Рисунок 3.18. Многолетняя динамика $\Sigma_{и}$ в водоемах системы р. Кенти

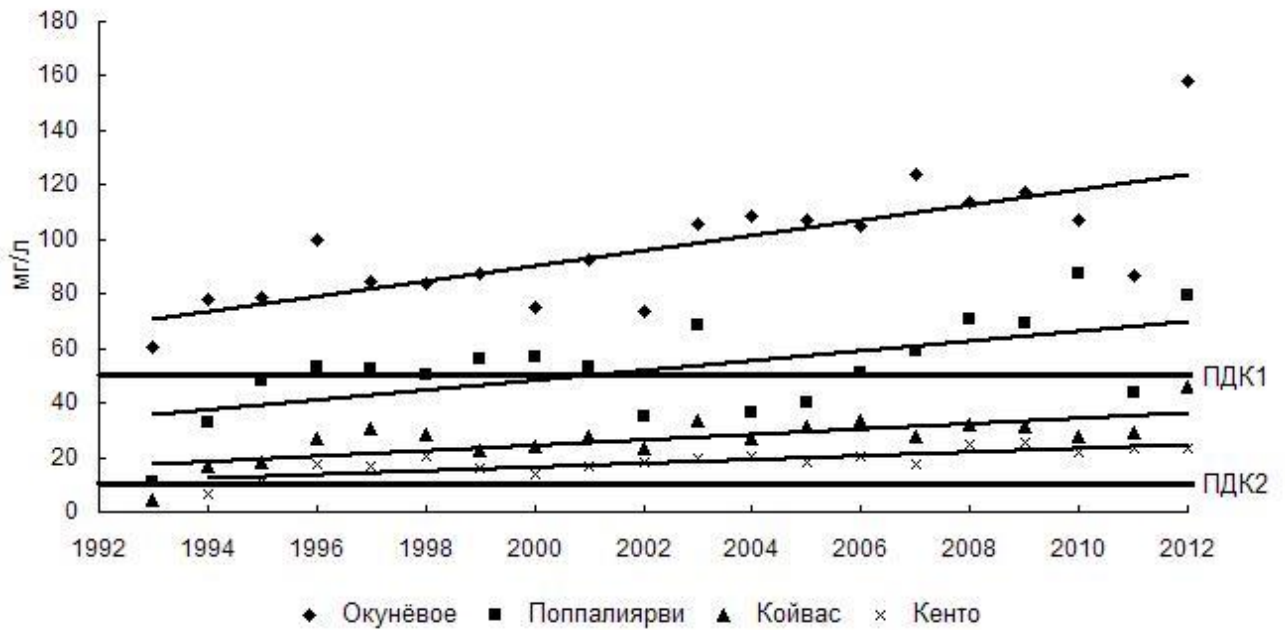


Рисунок 3.19. Многолетняя динамика содержания K^{+} в водоемах системы р. Кенти (ПДК₁: $\Sigma_{и} > 100$ мг/л; ПДК₂: $\Sigma_{и} < 100$ мг/л)

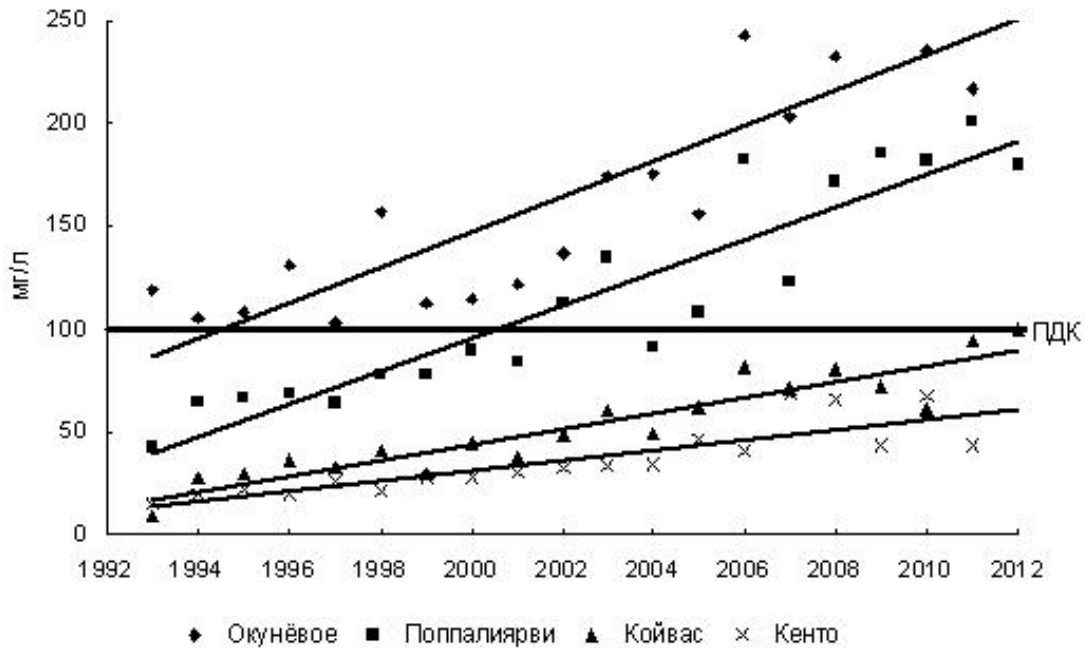


Рисунок 3.20. Многолетняя динамика содержания SO_4^{2-} в водоемах системы р. Кенти

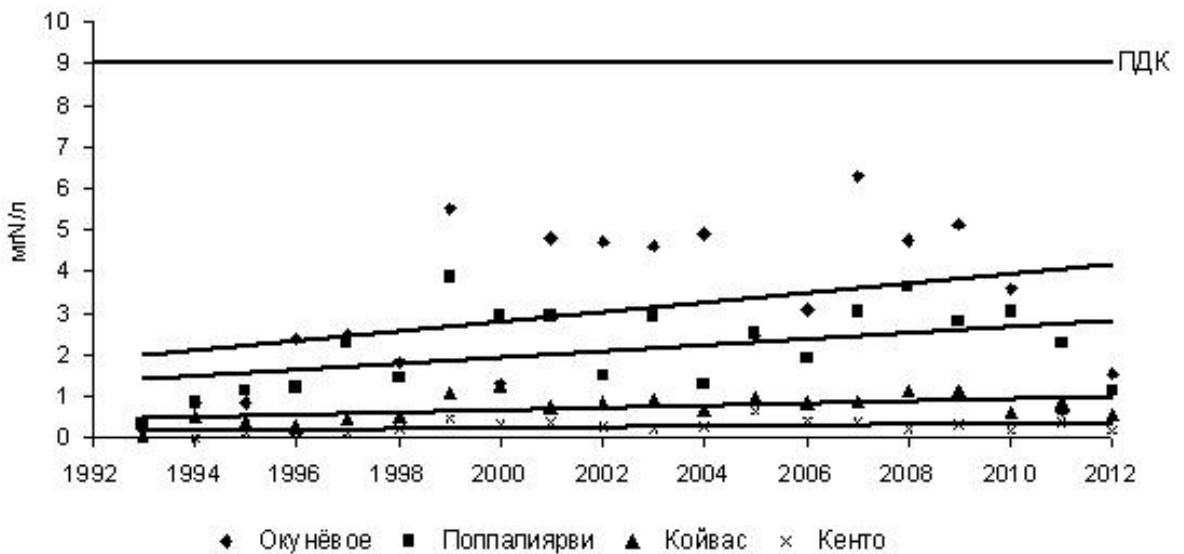


Рисунок 3.21. Многолетняя динамика содержания NO_3^- в водоемах системы р. Кенти

Наиболее интенсивная изменчивость отмечается для K^+ , SO_4^{2-} и $\Sigma_{\text{и}}$ по всем озерам системы. Что касается Ni , Li и NO_3^- , то в нижних озерах (Койвас, Кенто) их многолетняя изменчивость слабо выражена.

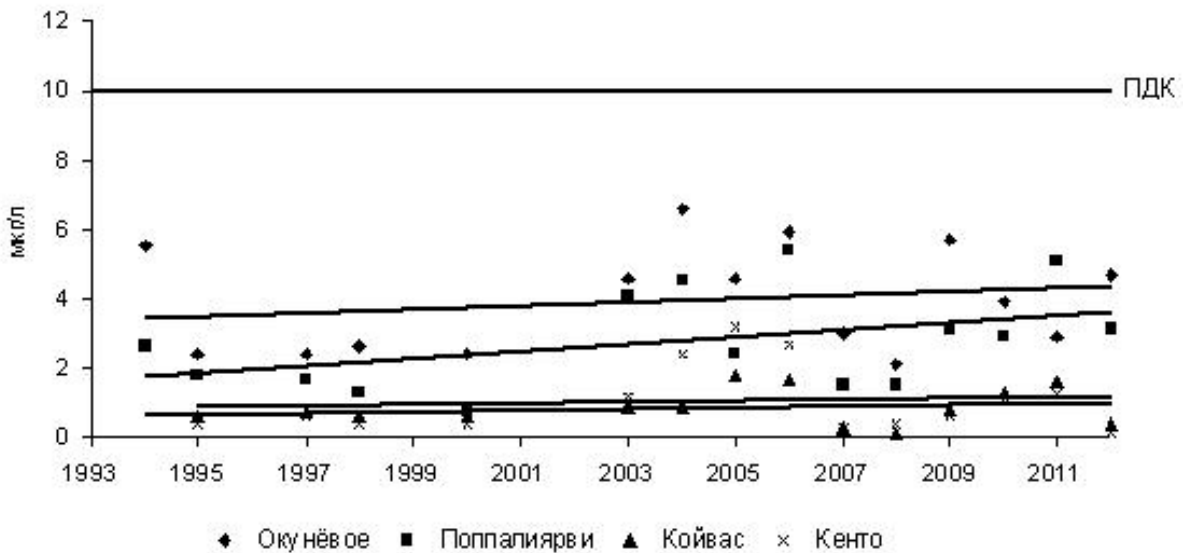


Рисунок 3.22. Многолетняя динамика содержания никеля в водоемах системы р. Кенти

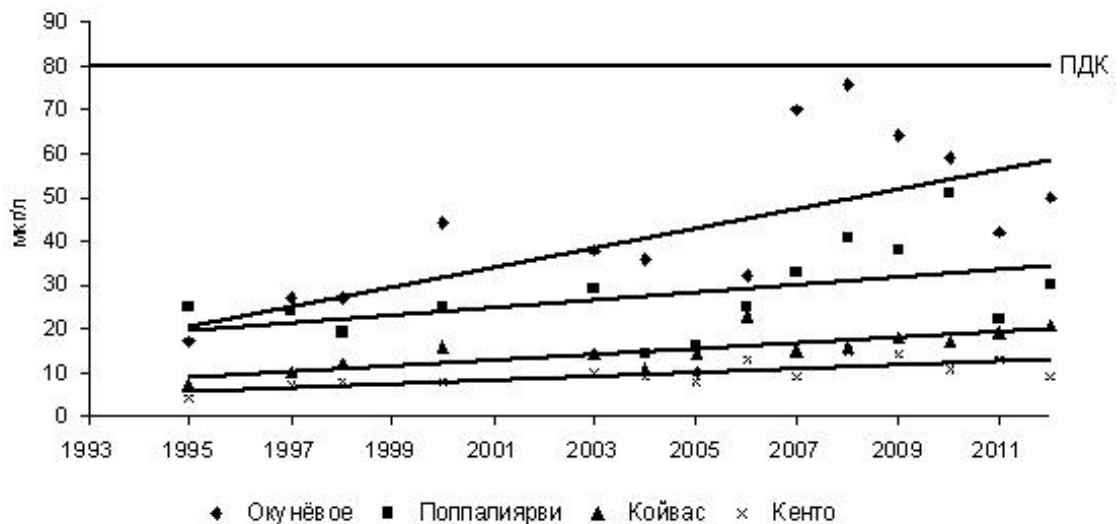


Рисунок 3.23. Многолетняя динамика содержания лития в водоемах системы р. Кенти

Положительный тренд содержания большинства компонентов в многолетнем плане объясняется увеличением их количества в воде хвостохранилища (см. рисунки 3.3, 3.8, 3.11). Верхние озера (Окунёвое, Поппалиярви) характеризуются значительной межгодовой изменчивостью химических показателей, что обусловлено их высокой проточностью и сбросом в них техногенных вод. Превышение ПДК выявлено по калию и сульфатам в

верхних озерах системы, тогда как содержание Ni, Li и NO₃⁻ во всех объектах системы ниже ПДК.

3.6 Оценка загрязнения системы р. Кенти с использованием различных методических подходов

Используя различные методические подходы, попытаемся оценить загрязнение водоемов системы р. Кенти техногенными водами Костомукшского ГОКа с использованием данных гидрохимических (таблица 3.16) и гидробиологических наблюдений этого объекта [10].

Оценить загрязнение системы р. Кенти по методике А.А. Былинкиной с соавторами [9] не предоставляется возможным, поскольку из химических показателей используются только два (содержание аммония и БПК₅), которые не отражают загрязнение системы.

По данным, представленным в таблице 3.16, проведена оценка качества вод системы р. Кенти по отдельным показателям в соответствии с методикой О.М. Оксьюка с соавторами [81]. Согласно полученным результатам, по степени минерализации все водоемы системы являются пресными, а по ионному составу относятся к сульфатному классу группе калия (хвостохранилище и озера Окуневое и Поппалиярви), группе калия, кальция (озера Койвас, Кенто), а оз. Ср. Куйто – гидрокарбонатному классу группе кальция, магния (в последнем случае – к типично природным водам). Из физических показателей загрязнение выявлено по цветности в нижних озерах и оз. Ср. Куйто и их воды относятся к "слабо загрязненным" и "умеренно-загрязненным". Это объясняется тем, что в эти озера наблюдается большой приток природных гумусных вод с водосбора, чем в верхние озера, куда в основном поступают техногенные воды с низкими показателями цветности. И фактически, характеристика загрязненности не соответствует реальной действительности, а отражает природную специфику вод.

По химическим показателям выявлено загрязнение водоемов системы р. Кенти азотными соединениями, особенно нитратами.

Таблица 3.16. Химический состав воды системы р. Кенти в 2009 г.

Водный объект	$\Sigma_{и}$	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	$\text{P}_{\text{общ}}$	O_2	БПК_5	ПО	ЦВ	Fe	Mn	Cu	Ni
	мг/л	мгN/л			мкг/л	%	мгO ₂ /л	мгO/л	град.	мг/л		мкг/л	
Хвостохранилище	682	0,08	0,027	8,00	14	93	0,8	1,4	3	0,37	0,06	3,1	7,8
Оз. Окуновое	552	0,07	0,016	5,14	11	101	1,1	4,7	10	0,21	0,05	1,1	5,7
Оз. Поппалиярви	374	0,05	0,011	2,80	12	96	1,8	6,2	25	0,18	0,02	1,3	3,1
Оз. Койвас	161	0,02	0,004	1,13	9	85	0,9	7,7	37	0,29	0,03	1,4	0,8
Оз. Кенто	141	0,04	0,003	0,32	10	80	0,9	6,9	39	0,29	0,05	1,3	0,6
Оз. Ср. Куйто	23,1	0,04	0,002	0,04	12	92	0,9	7,6	45	0,26	0,03	1,6	0,2

Степень загрязнения изменяется от "предельно грязной" до "предельно чистой" от верхних к нижним озерам, что вполне закономерно за счет боковой приточности к ним и трансформации азотсодержащих веществ в системе. Содержание фосфора в водоемах системы р. Кенти находится на уровне фона и согласно классификации [81] по этому показателю воды относятся к "очень" и "предельно чистым". Загрязнение вод токсичными веществами выявлено по таким металлам, как марганец и медь, но оно связано с геохимическими особенностями региона.

Классифицировать систему р. Кенти по другим показателям в рамках этой методики, например, гидробиологическим, не предоставляется возможным в связи с отсутствием этих данных, за исключением биомассы фитопланктона. Величина последней колеблется в пределах 0.1-0.4 г/м³ [10] и, согласно [81], водоемы системы относятся к "предельно чистым", несмотря на то, что водные объекты системы выделяются высоким содержанием нитратов, но основное биогенное лимитирование фитопланктона связано с фосфором, концентрации которого весьма низкие. В целом, авторы [81] используют только частные показатели, и в их методике нет интегрированной оценки качества воды и не учитываются геохимические особенности региона. В результате получается завышенная степень загрязненности вод (по цветности, Fe, Mn), которая связана с региональной спецификой вод.

Расчеты по методикам С.А. Патины [89], Г.Т. Фрумина [130], Д.Г. Замолодчикова [32] и В.В. Иванова [34] показали, чем больше загрязнен водоем, тем выше экологически допустимый уровень воздействия и биогеохимический порог экологической толерантности (таблица 3.17). Это противоречит сути самих понятий, предложенных авторами, и не согласуется с другими подходами. По-видимому, расчет допустимых уровней содержания химических соединений в водном объекте только по данным химического состава его воды вряд ли возможен в принципе, поскольку помимо этих данных требуется еще экологически обоснованная величина, относительно которой следует проводить сравнение. ГЭ по [34] получилась приблизительно в 15 тыс. раз больше, чем

значения Z_T и ГЭ есть ни что иное, как в несколько тысяч раз больший коэффициент техногенной нагрузки.

Таблица 3.17. Оценка загрязненности водных объектов системы р. Кенти по различным методикам

Водный объект	ЭДУ, рассчитанные по методикам						Порог толерантности по Патину			ГЭ по Иванову	Z_T
	Фрумина			Замолодчикова			K^+ , мг/л	SO_4^{2-} , мг/л	Li, мкг/л		
	K^+ , мг/л	SO_4^{2-} , мг/л	Li, мкг/л	K^+ , мг/л	SO_4^{2-} , мг/л	Li, мкг/л					
Хвостохранилище	162	266	93	173	294	114	193	273	109	162964	9,1
Оз. Окуновое	122	206	57	206	268	93	158	254	84	102730	6,8
Оз. Поппалиярви	67	137	33	90	181	44	81	165	40	58995	4,3
Оз. Койвас	33	73	19	49	113	25	43	86	23	28870	1,8
Оз. Кенто	22	43	14	31	64	19	28	56	16	21021	1,4
Оз. Ср. Куйто	2.2	5	6	4	6	9	3	5	7	7687	0,1

Расчет ИЗВ по общероссийским ПДК ($ИЗВ_{росс}$) и региональным ($ИЗВ_{рег}$) выполнен по 6 показателям (O_2 , БПК₅, K^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- и Li) (таблица 3.18). Полученные результаты (таблица 3.19) свидетельствуют о том, что характеристика загрязненности вод по $ИЗВ_{росс}$ и $ИЗВ_{рег}$ существенно отличается между собой. Следует отметить, что для оценки загрязненности вод по $ИЗВ_{росс}$ и $ИЗВ_{рег}$ мы использовали одну и ту же шкалу градации вод, предложенную в [13]. Согласно $ИЗВ_{росс}$, водоемы системы р. Кенти относятся к "чистым", кроме "умеренно загрязненного" оз. Окуновое. Совсем иная картина получается по $ИЗВ_{рег}$, в соответствии с которыми, хвостохранилище и оз. Окуновое – "чрезвычайно грязные", оз. Поппалиярви – "очень грязное", нижние озера (Койвас, Кенто) – "загрязненные" и только оз. Ср. Куйто – "чистое". Данные по $ИЗВ_{рег}$, на наш взгляд, более реально отражают состояние водоемов, чем $ИЗВ_{росс}$, и согласуются с данными гидробиологических наблюдений системы р. Кенти [53], согласно которым установлено, что в зоопланктонном сообществе водоемов системы р. Кенти происходит структурная перестройка, связанная в большей мере с уязвимостью его представителей к минеральному загрязнению. Сообщество зоопланктона водоемов системы р. Кенти, особенно верхних озер (Окуновое, Поппалиярви), претерпело значительные изменения в результате прямого влияния

техногенных вод: произошла перестройка видового состава, в десятки раз снизились численность и биомасса. Типичные представители северных водоемов оказались менее устойчивыми к действию загрязняющих веществ, что способствовало их вымиранию. Выжили эврибионтные виды, оказавшиеся толерантными к минеральному загрязнению.

Поскольку загрязнение системы р. Кенти является минеральным, а не органическим, то логично в этом случае не учитывать содержание кислорода и величину БПК₅, а вместо них взять никель, который отражает специфику техногенных вод и слабое загрязнение системы этим металлом и для расчета ИЗВ использовать пять показателей: K^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Li и Ni. Значения ИЗВ_{рег}, рассчитанные по 5 компонентам, получились несколько выше ИЗВ_{рег}, вычисленным по 6 показателям. Связано это с тем, что основное загрязнение системы обусловлено содержанием K^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Li и Ni, а концентрация O_2 и величина БПК₅ не отражают загрязнение вод. Поэтому индексы, где использованы 6 показателей, включая O_2 и БПК₅, получились меньше, чем по 5 показателям (K^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Li и Ni). Расчет ИЗВ лучше проводить только по тем показателям, которые отражают специфику самих техногенных вод, и не учитывать остальные.

Показатели техногенной и геохимической нагрузки (таблица 3.19) рассчитывались по тем же пяти показателям, что и ИЗВ. Так, уровень геохимической нагрузки на хвостохранилище и верхние озера (Окуневое, Поппаллярви) оценивается как "чрезвычайно высокий", на нижние озера (Койвас, Кенто) – "очень высокий" и только на оз. Ср. Куйто – "слабый" согласно общепринятой классификации [137]. Величины техногенной нагрузки на водные объекты системы р. Кенти больше 1, поэтому их все следует считать загрязненными. Для оз. Ср. Куйто $Z_T < 1$ и этот водоем не подвержен загрязнению.

Таблица 3.18. Содержание нормируемых компонентов в водоемах системы р. Кенти (2009 г.)

Водный объект	O ₂	БПК ₅	K ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Li	Ni
	мгО ₂ /л		мг/л		мгN/л	мкг/л	
Хвостохранилище	10.1	0.8	152	317	8.00	94	7.8
Оз. Окуневое	10.3	1.1	117	255	5.14	64	5.7
Оз. Поппаллярви	9.4	1.8	69	185	2.80	38	3.1
Оз. Койвас	8.6	0.9	32	72	1.13	18	0.8
Оз. Кенто	8.2	0.9	26	65	0.32	14	0.6
Оз. Ср. Куйто	9.4	0.9	2.1	5.3	0.04	2	0.2
ПДК _{росс}	4.0	2.0	50*	100	9.1	80	10
РПДК	4.0	2.0	5	16	0.3	6.3	2.2
Фон			0.5	2.5	0.01	0.5	0.5

Примечание. * - $\Sigma_{\text{и}} > 100$ мг/л.

Таблица 3.19. Индексы загрязнения водных объектов системы р. Кенти

Водный объект	ИЗВ _{росс}	Характеристика по ИЗВ _{росс}	ИЗВ _{рег}	Характеристика по ИЗВ _{рег}	ИЗВ _{росс}	Характеристика по ИЗВ _{росс}	ИЗВ _{рег}	Характеристика по ИЗВ _{рег}	Z _C
	по 6-ти показателям (O ₂ , БПК ₅ , K ⁺ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Li)				по 5-ти показателям (K ⁺ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Li, Ni)				
Хвостохранилище	1.5	Умеренно загрязненное	15.6	Чрезвычайно грязное	1.8	Умеренно загрязненное	19.2	Чрезвычайно грязное	1430
Оз. Окуневое	1.2	Умеренно загрязненное	11.4	Чрезвычайно грязное	1.4	Умеренно загрязненное	14.0	Чрезвычайно грязное	985
Оз. Поппаллярви	0.9	Чистое	7.1	Очень грязное	0.9	Чистое	8.5	Очень грязное	570
Оз. Койвас	0.4	Чистое	3.1	Загрязненное	0.4	Чистое	3.6	Загрязненное	236
Оз. Кенто	0.4	Чистое	2.3	Загрязненное	0.3	Чистое	2.6	Загрязненное	132
Оз. Ср. Куйто	0.2	Чистое	0.4	Чистое	0.03	Очень чистое	0.3	Чистое	9

Кроме того, был выполнен расчет $ИЗВ_{\text{росс}}$ и $ИЗВ_{\text{рег}}$ за многолетний период (2009-2012 гг.), в результате которого были получены следующие результаты. По $ИЗВ_{\text{росс}}$ все объекты системы, за исключением «умеренно загрязненного» оз. Окуневое ($ИЗВ_{\text{росс}} = 1,1$), относятся к категории «чистые» (оз. Поппалиярви – 0,8; оз. Койвас, оз. Кенто – 0,4; оз. Ср. Куйто – 0,2). Величины $ИЗВ_{\text{рег}}$ были значительно выше: оз. Окуневое – 9,9 («очень грязное»), оз. Поппалиярви – 6,6 («очень грязное»), оз. Койвас и оз. Кенто – 3,0 и 2,0 соответственно («загрязненное») и только воды оз. Ср. Куйто относится к «чистым» (0,3).

Оценка степени загрязнения системы р. Кенти согласно [104] на основе нормативов ПДК для рыбохозяйственных водоемов [91] проведена для периода 2009-2012 гг. с использованием следующих показателей качества воды: содержание O_2 , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , Li , Mn , $Fe_{\text{общ}}$, Ni , Al , Cu и величина БПК₅.

Хвостохранилище

Вода хвостохранилища обладала высокой комплексностью загрязненности в рассматриваемый период (2009-2012 гг.). Значение коэффициента комплексности загрязненности (К) воды хвостохранилища изменялось с вероятностью 99,7% в пределах $53,0 \pm 9,9\%$ (таблица 3.19), а доверительный интервал составил от 42,9 до 62,9%. Среднее значение К превышает свою ошибку более чем в три раза, что дает основание считать ее достоверной. Химический состав воды подвергался несущественным изменениям в рассматриваемый период, размах варьирования коэффициента комплексности (R_K) составил 14%. Анализ загрязненности воды с помощью К показал, что для оценки степени загрязненности воды хвостохранилища целесообразно использовать комплексный метод, учитывающий одновременно всю совокупность загрязняющих воду веществ. Вода хвостохранилища в период с 2009 по 2012 гг. характеризовалась как «грязная» ($КИЗВ = 77,2$, $УКИЗВ = 5,5$). Превышения ПДК наблюдались по большинству учтенных компонентов, среди которых K^+ , SO_4^{2-} , NO_2^- , $Fe_{\text{общ}}$, Mn , Cu , Ni , Al и Li . К критическим показателям загрязненности воды (КПЗ) относятся $Fe_{\text{общ}}$ и Mn , превышения ПДК по которым были максимальными. По каждому из

них в этот период наблюдалась «характерная» загрязненность *высокого и среднего уровня*. Следует отметить, что показатели содержания $Fe_{\text{общ}}$ и Mn в большей степени отражают региональную специфику воды. Что касается остальных компонентов, то по ним наблюдалась «характерная» загрязненность *низкого и среднего уровня*.

Таблица 3.19. Характеристика комплексности загрязненности и характеристика загрязненности воды системы р. Кенти и оз. Ср. Куйто по комплексу химических показателей

Водный объект	$K_{\text{ср}}$	K_{max}	K_{min}	σ_K	$\pm\Delta$	R_K	КИЗВ	УКИЗВ	Степень загрязненности по УКИЗВ	КПЗ
Хвостохранилище	53	57	43	6,7	9,9	14	77,2	5,5	Грязная	2($Fe_{\text{общ}}$, Mn)
Оз. Окуневое	37	38	36	1,0	1,5	2	52,3	3,7	Очень загрязненная	1(Mn)
Оз. Поппаллярви	31	36	21	7,1	10,5	15	44,1	3,2	Загрязненная	1(Mn)
Оз. Койвас	21	29	14	7,5	12,9	15	25,1	1,8	Слабо загрязненная	0
Оз. Кенто	23	29	14	7,2	10,7	15	36,5	2,6	Загрязненная	1(Mn)
Оз. Ср. Куйто	21	29	14	7,5	12,9	15	29,2	2,0	Слабо загрязненная	0

Оз. Окуневое

Значения коэффициента комплексности загрязненности воды в оз. Окуневое изменялись с вероятностью 99,7% в пределах $37,0 \pm 1,5\%$, а доверительные границы составили от 35,5 до 38,5% (таблица 3.19). Среднее значение K превышает свою ошибку более чем в три раза, что дает основание считать ее достоверной. Химический состав воды не подвержен существенным изменениям в течение рассматриваемого периода, поскольку размах варьирования коэффициента комплексности составил всего 2%. Поскольку значение коэффициента комплексности загрязненности воды показывает, что вода в оз. Окуневое подвержена загрязнению по *нескольким ингредиентам и показателям качества воды* ($40\% > K > 10\%$), то целесообразно использовать комплексный метод, учитывающий одновременно всю совокупность загрязняющих воду веществ. Согласно полученным данным оз. Окуневое относилось к категории

«очень загрязненного» (КИЗВ = 52,3, УКИЗВ = 3,7). Среди критических показателей загрязненности воды выявлен только Mn. Кроме того, выявлена «характерная» загрязненность *среднего и высокого уровня* K^+ , SO_4^{2-} , $Fe_{общ}$ и Cu, а также «единичная» загрязненность *низкого уровня* NO_2^- и Al.

Оз. Поппалиярви

Значения коэффициента комплексности загрязненности воды в оз. Поппалиярви изменялись с вероятностью 99,7% в пределах $31,0 \pm 10,5\%$, а доверительные границы составили от 20,5 до 41,5% (таблица 3.19). Среднее значение коэффициента комплексности не превышает свою ошибку в три раза, поэтому её можно считать только ориентировочной. Химический состав воды был подвержен несущественным изменениям в течение рассматриваемого периода, поскольку размах варьирования коэффициента комплексности составил 15 %. Поскольку значение K показывает, что вода в оз. Поппалиярви подвержена загрязнению по *нескольким ингредиентам и показателям качества воды* ($40\% > K > 10\%$), то целесообразно использовать комплексный метод, учитывающий одновременно всю совокупность загрязняющих воду веществ. Степень загрязненности воды в оз. Поппалиярви в рассматриваемый период характеризовалась как «очень загрязненная» (КИЗВ = 44,1; УКИЗВ = 3,2). Выявлена «характерная» загрязненность *низкого и среднего уровня* K^+ , SO_4^{2-} , $Fe_{общ}$, Cu и «единичная» загрязненность *низкого уровня* Al. Среди КПЗ наблюдалась «характерная» загрязненность *высокой степени* Mn.

Оз. Койвас

Коэффициент комплексности загрязненности воды в оз. Койвас изменялся с вероятностью 99,7% в пределах $21,0 \pm 12,9$, доверительный интервал составил от 8,1 до 33,9% (таблица 3.19). Среднее значение коэффициента комплексности не превышает свою ошибку в три раза, поэтому её можно считать только ориентировочной. Химический состав воды был подвержен несущественным изменениям в течение рассматриваемого периода, поскольку R_K составил 15%. Анализ загрязненности воды с помощью K показал, что для оценки степени загрязненности воды оз. Койвас целесообразно использовать комплексный метод,

учитывающий одновременно всю совокупность загрязняющих воду веществ. Вода в оз. Койвас по степени загрязненности относится к «слабо загрязненной» (КИЗВ = 25,1, УКИЗВ = 1,8). Превышения ПДК наблюдались по четырем показателям: Fe_{общ}, Mn, Al и Cu. Первыми тремя компонентами загрязненность была «характерной», тогда как Cu – «единичной». КПЗ в рассматриваемый период не выявлено.

Оз. Кенто

Значения коэффициента комплексности загрязненности воды в оз. Кенто изменялись с вероятностью 99,7% в пределах 23,0±10,7%, а доверительные границы составили от 12,3% до 33,7% (таблица 3.19). Химический состав воды озера был подвержен незначительным изменениям в течение рассматриваемого периода, поскольку R_к составил 15%. Анализ загрязненности воды с помощью К показал, что для оценки степени загрязненности воды оз. Кенто целесообразно использовать комплексный метод, учитывающий одновременно всю совокупность загрязняющих воду веществ. В рассматриваемый период в оз. Кенто наблюдалось превышение ПДК по следующим показателям: Fe_{общ}, Cu, Mn, Al. Повторяемость превышения ПДК по этим компонентам оценивается как «характерная» высокого уровня для Mn, среднего – Fe_{общ}, Cu, а для Al низкого уровня. Вода в оз. Кенто по критерию УКИЗВ относится к категории «загрязненная» (КИЗВ = 36,5, УКИЗВ = 2,6). Среди КПЗ выявлен только один компонент – Mn.

Оз. Ср. Куйто

Коэффициент комплексности загрязненности воды в оз. Ср. Куйто изменялся с вероятностью 99,7% в пределах 21,0±12,9%, а доверительные границы составили от 8,1% до 33,9% (таблица 3.19). Химический состав воды озера был подвержен незначительным изменениям в течение рассматриваемого периода, поскольку R_к составил 15%. Анализ загрязненности воды с помощью К показал, что для оценки степени загрязненности воды оз. Ср. Куйто целесообразно использовать комплексный метод, учитывающий одновременно всю совокупность загрязняющих воду веществ. Степень загрязненности воды

данного озера в рассматриваемый период оценивалась как «слабо загрязненная» (КИЗВ = 29,2, УКИЗВ = 2,0). Превышение ПДК наблюдалось по Fe_{общ}, Cu, Mn и Al. Повторяемость превышения была «характерной» низкого (Fe_{общ}, Cu) и среднего (Mn, Al) уровня.

Полученные комбинаторные индексы для водоемов системы р. Кенти имеют очень близкие значения для нижних озер (Койвас, Кенто) и оз. Ср. Куйто и их воды относятся к категории «слабо загрязненных» и «загрязненных», тогда как для озер Окуневое и Поппалиярви они выше и их воды соответствуют категории «очень загрязненных» и «загрязненных». В оз. Ср. Куйто показатели качества воды существенно отличаются от озер Койвас и Кенто и то, что у этих трех озер получились близкие значения КИЗ и УКИЗВ является удивительным и явно противоречит действительности. Загрязнение вод системы обусловлено в основном содержанием Mn. По марганцу в России установлены очень низкие ПДК и зачастую наблюдаемые концентрации в природных водах Карелии выше, чем ПДК этого элемента.

Для сопоставления были выполнены расчеты КИЗВ и УКИЗВ с использованием того же перечня показателей качества воды с учетом РПДК. Полученные данные представлены в табл. 3.20.

Таблица 3.20. Характеристика загрязненности воды системы р. Кенти и оз. Ср. Куйто с учетом РПДК (2009-2012 гг.)

Водный объект	КИЗВ	УКИЗВ	Характеристика по УКИЗВ	КПЗ
Хвостохранилище	113,7	8,1	очень грязная	5(K ⁺ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Ni, Li)
Оз. Окуневое	87,2	6,2	грязная	5(K ⁺ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Mn, Li)
Оз. Поппалиярви	73,8	5,3	грязная	4(K ⁺ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Li)
Оз. Койвас	46,9	3,4	очень загрязненная	2(K ⁺ , SO ₄ ²⁻)
Оз. Кенто	50,5	3,6	очень загрязненная	1(K ⁺)
Оз. Ср. Куйто	6,0	0,4	условно чистая	0

Полученные результаты более реально отражают загрязненность системы р. Кенти. Значения УКИЗВ уменьшаются от «грязного» оз. Окуневое к «очень загрязненному» оз. Кенто. Оз. Ср. Куйто относится к категории «условно чистое». Что касается критических показателей загрязненности воды, то их количество вниз по системе также снижается. Среди КПЗ выявлены K^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Ni, Li и Mn, которые являются приоритетными показателями, отражающие специфику техногенных вод Костомукшского ГОКа и его влияние на водную среду.

Следует отметить, что полученная картина загрязненности вод системы по комбинаторным индексам также не соответствует действительности, как и по ИЗВ_{росс}. По-видимому, новая методика, как и предшествующая ей старая, имеют один и тот же недостаток – отсутствие в них учета геохимических особенностей отдельных территорий. Более достоверную картину загрязненности вод дает методика, учитывающая ПДК элемента для рыбохозяйственных водоемов и его геохимический фон. В этой методике не рассматриваются элементы, отражающие региональную специфику вод, как, например, Fe, Mn и Cu в водах гумидной зоны, к которым относятся и поверхностные воды Карелии.

Для расчета суммарных индексов загрязнения по методике Т.И. Моисеенко [71, 75] в качестве показателей токсичности использовались данные по содержанию K^+ , SO_4^{2-} , Li, Ni, а в качестве физико-химических – величина минерализации. Суммарные индексы загрязнения водоемов системы р. Кенти (таблица 3.21) получились достаточно высокие.

Таблица 3.21. Суммарные индексы загрязнения водоемов системы р. Кенти по [71, 75]

Водный объект	$I_{ф-х}$	$I_{свт}$	$I_{токс}$	$I_{сум}$
Хвостохранилище	56	0	8	64
Оз. Окуневое	44	0	6	50
Оз. Поппалиярви	29	0	4	33
Оз. Койвас	12	0	2	14
Оз. Кенто	10	0	1	11
Оз. Ср. Куйто	1	0	0.2	1.2

Основной вклад в величину $I_{\text{сум}}$ дает изменение физико-химических параметров (в нашем случае изменение минерализации), поскольку максимальная фоновая $\Sigma_{\text{и}}$ в водоемах системы очень низкая. И в этом случае вряд ли следует считать, что суммарный индекс реально отражает состояние водных объектов системы. Фактически, он получается аналогом геохимической нагрузки, но в 18 раз меньшей для озер Окуневое, Поппалиярви, Койвас и в 10 раз меньше для озер Кенто и Ср. Куйто, чем $Z_{\text{С}}$. При этом наблюдается закономерное уменьшение $I_{\text{сум}}$ от верхних к нижним озерам, что вполне логично, и согласуется с $\text{ИЗВ}_{\text{рег}}$. Но в тоже время следует отметить, что это соответствие связано с вкладом физико-химического индекса, а не токсикологического. Автор [71] не приводит градации своей шкалы загрязнения вод по суммарному индексу загрязнения, поэтому трудно что-то сказать о степени загрязнения вод системы р. Кенти.

В результате применения различных методик оценки загрязнения водной среды в зоне действия предприятия горнодобывающей промышленности можно отметить следующие преимущества и недостатки отдельных методических подходов. Методика [9] в случае минерального загрязнения водной среды не применима. По-видимому, она больше подходит для оценки органо-биогенного загрязнения водоемов. Формальный расчет индексов техногенной и геохимической нагрузки приводит к тому, что в первом случае получается очень низкий уровень загрязнения, а во втором – очень высокий. Расчеты ЭДУ содержания отдельных элементов по [32, 130], а также порога биогеохимической толерантности по [89] показывает, что, чем грязнее водоем, тем выше ЭДУ и порог биогеохимической толерантности, что противоречит даже сути самих понятий, предложенных авторами. Расчет допустимых уровней содержания химических соединений в водном объекте только по данным химического состава его воды вряд ли возможен в принципе.

Методика [81] может быть и полезна для оценки состояния различных водных объектов, но ее применение для конкретных водоемов показало, что она зачастую отражает региональную специфику вод, а не загрязнение водных объектов. Следует отметить громоздкость методики и сложность интерпретации

данных. Методика [71, 75] расчета суммарного индекса загрязнения вод позволяет оценить вклад в загрязнение вод изменений ее физико-химических показателей, содержания токсичных элементов и уровня трофии водоема. В тоже время в ней отсутствует шкала градации суммарного индекса и поэтому трудно оценить, в какой степени наблюдается загрязнение водного объекта.

Методика Роскомгидромета расчета ИЗВ [13] и показатель ГЭ по [34] являются аналогами техногенной нагрузки, только имеют различные численные значения. Оценка загрязненности вод по ним не отражает реального состояния водных объектов. Применение новой методики Роскомгидромета расчета КИЗ, УКИЗВ и КПЗ, в которой, как и в старой, основная идея сводится к сравнению отношения наблюдаемой концентрации элемента к его ПДК, привела к тому, что выявлено загрязнение вод марганцем, которое не связано с техногенным влиянием, а всего лишь отражает региональную специфику вод.

Таким образом, анализ применимости различных методических подходов оценки загрязнения водной среды показал, что сравнение наблюдаемых концентраций веществ только с фоновыми или с ПДК является недостаточным. Необходимо учитывать, как региональную специфику вод, так и безопасный уровень содержания химических соединений для гидробионтов. В этом плане наиболее универсальная методика авторов [56] с использованием региональных ПДК, учитывающих как геохимический фон элемента, так и его ПДК для рыбохозяйственных водоемов.

Следует отметить, что оценка загрязненности вод по различным методикам требует разработки индивидуальных шкал. И здесь также возникнет проблема несоответствия уровней загрязнения, оцениваемого по разным шкалам. В методике [56] удастся избежать этой ситуации и использовать широко применяемую длительное время шкалу градации вод Роскомгидромета [13].

Для оценки загрязнения водных объектов необходимо учитывать только те компоненты, которые отражают специфику техногенных вод. Применительно к водным объектам, находящимся в зоне влияния Костомукшского ГОКа, достаточно всего 5 показателей (K^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Li и Ni), по которым удастся

надежно оценить загрязнение водоемов системы р. Кенти путем расчета $ИЗВ_{рег}$, согласующиеся с данными гидробиологических наблюдений.

3.7 Разбавление техногенных вод Костомукшского ГОКа в системе р. Кенти

Ввиду того, что концентрации калия и сульфатов в техногенных водах Костомукшского ГОКа значительно превышают природные (содержание калия в 300 раз, сульфатов – 100 раз), их можно считать приоритетными консервативными химическими показателями и по их содержанию можно судить о разбавлении техногенных вод в системе р. Кенти [48, 49]. Поскольку в систему поступает 4 вида техногенных вод, то прежде чем оценить их разбавление, необходимо определить их средневзвешенный состав по формуле: $C_{ср.вз.} = \sum C_i \rho_i$ (1), где $C_{ср.вз.}$ – средневзвешенная концентрация компонента в техногенных водах, C_i – концентрация компонента в отдельных техногенных водах, ρ_i – их объемная доля (таблица 3.22). С использованием данных по среднегодовому притоку в озера системы р. Кенти и по средневзвешенным концентрациям K^+ и SO_4^{2-} в техногенных водах (таблица 3.22) были рассчитаны аналогичным путем концентрации этих компонентов в водоемах системы (таблица 3.23).

Таблица 3.22. Среднегодовые (1994-2009 гг.) данные по содержанию калия и сульфатов в техногенных водах, поступающих в систему р. Кенти, и их объем

Объект	V, млн. м ³	ρ	K^+ , мг/л	SO_4^{2-} , мг/л
Вода хвостохранилища	13,1	0,34	128,7	132,5
Фильтрационные воды	2,0	0,05	157,1	276,8
Северо-западный канал	8,0	0,21	27,0	55,9
Южный канал	15,5	0,40	37,4	90,0
	38,6		Средневзвешенные концентрации	
			72,4	107,1

Сравнение расчетных результатов с натурными данными по озерам системы (таблица 3.23) показало хорошую сходимость расчетных и наблюдаемых концентраций, что в свою очередь подтверждает достоверность средневзвешенного состава техногенных вод.

Таблица 3.23. Средневзвешенный состав воды озер и объем притока с их частного водосбора [88]

Озеро	V _{прит.} , млн. м ³ /год	ρ	K ⁺ , мг/л		SO ₄ ²⁻ , мг/л	
			Расч.	Набл.	Расч.	Набл.
Поппалиярви	18,2	0,32	49,2	51,3	73,6	82,2
Койвас	74,4	0,66	24,9	26,0	38,1	44,5
Кенто	151,4	0,80	14,9	16,4	23,4	24,6

Примечание. Расч. – расчетная, набл. – наблюдаемая.

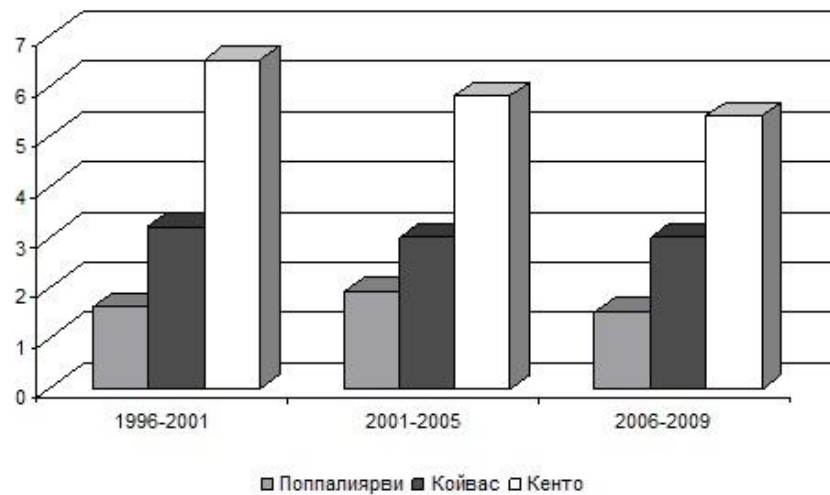
На основании данных по средневзвешенному составу техногенных вод осуществлена оценка загрязнения водоемов системы р. Кенти по кратности разбавления техногенных вод, которую рассчитывали по формуле (2):

$$K_{разб} = \frac{C_{ср.вз.} - C_{фон}}{C_{набл} - C_{фон}},$$

где $C_{ср.вз.}$ – средневзвешенная концентрация компонента в техногенной воде, $C_{фон}$ и $C_{набл}$ – его фоновая и наблюдаемая концентрация в водном объекте. При этом особое внимание было уделено зимнему сезону, когда наблюдается максимальное накопление техногенных вод в нижних озерах системы. Весь рассматриваемый промежуток времени (1994-2009 гг.) поделили на 3 периода: 1994-2001, 2002-2005, 2006-2009 гг. Первый и последний характеризуются довольно стабильным содержанием калия и сульфатов в техногенных водах, 2002-2005 гг. – наблюдается рост их концентраций. Для каждого из периодов определялась кратность разбавления техногенных вод в системе р. Кенти (рисунок 3.24). На рисунке 3.24 видно, что кратность разбавления техногенных вод в системе р. Кенти на протяжении рассматриваемого периода остается постоянной для одного и того же водоема и в среднем составляет 1,5 для оз. Поппалиярви, 3,0 – Койвас, 6,0 – Кенто как по содержанию калия, так и по концентрации сульфатов.

Оз. Ср. Куйто, в которое впадает р. Кенти, подвергается меньшему техногенному влиянию в связи с большим разбавляющим эффектом как за счет собственных водных масс, так и вод оз. В. Куйто, поступающих в устье р. Кенти. Кратность разбавления техногенных вод в оз. Ср. Куйто изменяется в пределах 60-100 и она намного выше, чем в системе р. Кенти.

А



Б

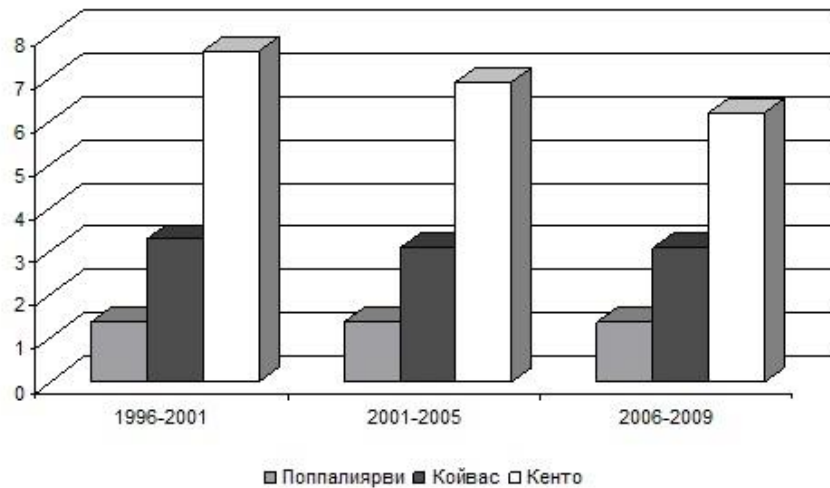


Рис. 3.24. Кратность разбавления техногенных вод по их средневзвешенному составу: А – по калию, Б – по сульфатам

Кроме того, рассчитана кратность разбавления вод хвостохранилища в системе р. Кенти (рисунок 3.25), которые вносят основной вклад в антропогенную нагрузку. При этом рассчитывались фоновые концентрации калия и сульфатов в озерах системы (Поппалиярви, Койвас, Кенто) с учетом поступления вод южного и северо-западного каналов (таблица 3.24) по формуле (3): $C_{\text{фон}} = (C_{\text{юж.кан.}} \cdot V_{\text{юж.кан.}} + C_{\text{сев.-зап.кан.}} \cdot V_{\text{сев.-зап.кан.}} + V_{\text{частн.водосб.}} \cdot C_{\text{частн.водосб.}} + V_{\text{ос.}} \cdot C_{\text{ос.}} + V_{\text{фильтр.}} \cdot C_{\text{фильтр.}}) / V_{\text{ст.}}$, где $C_{\text{юж.кан.}}$, $C_{\text{сев.-зап.кан.}}$ – концентрация в южном и северо-западном каналах, $V_{\text{юж.кан.}}$, $V_{\text{сев.-зап.кан.}}$ – объем притока с южным и северо-западными каналами, $V_{\text{частн.водосб.}}$ – объем притока с частного водосбора, $C_{\text{частн.водосб.}}$ – концентрация в воде,

поступающей с частного водосбора, V_{oc} – количество атмосферных осадков, C_{oc} – концентрация в атмосферных осадках, $V_{\text{фильтр.}}$ – объем фильтрационной воды, $C_{\text{фильтр.}}$ – концентрация в фильтрационной воде, $V_{\text{ст}}$ – объем стока из озера. Для оз. Окунское были проведены аналогичные расчеты, но без учета вод северо-западного канала.

Таблица 3.24. Многолетний водный баланс (без учета попусков воды из хвостохранилища) [80] и фоновые концентрации K^+ и SO_4^{2-} в водоемах системы р. Кенти

Озеро	Приход, млн. м ³ /год		Расход, млн. м ³ /год		Фоновые концентрации, мг/л	
	Приток с водосбора	Осадки на зеркало	Испарение с водной поверхности	Сток из озера	K^+	SO_4^{2-}
Окунское	19,7	1,4	0,7	19,0	47,0	102,7
Поппаяярви	43,7	0,9	0,5	44,1	25,4	55,4
Койвас	99,9	12,0	6,0	105,9	10,8	24,5
Кенто	176,9	17,3	8,7	185,5	6,4	15,0

С учетом полученных значений фоновых концентраций калия и сульфатов рассчитали среднегодовую кратность разбавления воды хвостохранилища в системе р. Кенти (рисунок 3.25).



Рисунок 3.25. Разбавление воды хвостохранилища в системе р. Кенти по среднегодовым концентрациям (1994-2009 гг.) K^+ (1) и SO_4^{2-} (2)

Из рисунка 3.25 видно, что $K_{\text{разб}}$, рассчитанные по калию, близки к $K_{\text{разб}}$ по сульфатам $K_{\text{разб}}$ получились близкими, но несколько ниже, за исключением оз. Кенто.

Следует отметить, что показатель кратности разбавления сточных вод является весьма информативным, его можно использовать для расчета нормируемого допустимого сброса сточных вод, согласно методических рекомендаций [70].

4 Физико-химические и геохимические процессы, обуславливающие поступление и миграцию химических веществ в водной среде при технологической переработке железной руды и складировании отходов производства

Для понимания факторов и процессов, обуславливающих формирования состава воды зоны техногенеза, большое значение имеет, какие породы входят в состав руды, и что происходит при их взаимодействии с водой. Для этих целей был выполнен минералогический анализ руды и проведены лабораторные опыты с образцами руды из различных карьеров. Ниже приводится характеристика минералогического состава руды и результатов опытов по ее выщелачиванию.

4.1 Минералогический состав руды

Костомукшское и Корпангское месторождения относятся к железорудной железисто-кварцитовой рудной формации (осадочный ряд). Рассматриваемый тип рудной формации приурочен к отложениям костомукшской свиты гимольской серии (верхний архей) [16]. Костомукшское месторождение – крупнейшее по запасам на Северо-Западе России. Пласты магнетитовых кварцитов имеют мощность от нескольких метров до 35, реже 80 м, и простираются на километры и десятки километров.

Выделяются кварциты рудного окисно-закисного и нерудного силикатного типа. Рудный окисно-закисный тип железных руд объединяет магнетитовые кварциты, состоящие из кварца, магнетита, биотита, грюнерита, щелочного амфибола. Основным рудным материалом в магнетитовых кварцитах рудного окисно-закисного типа является магнетит. Магнетитовые кварциты этого типа являются преобладающими на Костомукшском месторождении.

По минеральному составу среди руд данного типа выделяются биотит-магнетитовые, рибекит-магнетитовые, кроссит-магнетитовые, актинолит-магнетитовые и грюнерит-магнетитовые кварциты. Иногда в биотит-магнетитовых кварцитах до значения породообразующего минерала возрастает количество карбоната, но, как правило, он является второстепенным минералом.

Кроме того, в качестве второстепенных минералов могут присутствовать хлорит, из рудных – гематит и пирит. Аксессуары представлены апатитом.

Нерудный силикатный тип железистых кварцитов объединяет разновидности, в которых по сравнению с магнетитовыми кварцитами закисно-окисного типа в меньшем количестве присутствует магнетит и значительно возрастает количество силикатных минералов. Главные породообразующие минералы данного типа представлены кварцем, грюнеритом, биотитом, иногда магнетитом. В качестве второстепенных присутствуют роговая обманка, хлорит, реже карбонат. Для магнетитсодержащих кварцитов силикатного типа основными рудными минералами являются сульфиды (преимущественно пирротин и пирит).

Для экспериментальных исследований процессов выщелачивания были взяты образцы руды из карьеров Костомукшского и Корпангского месторождений с различным минералогическим составом (таблица 4.1).

Таблица 4.1. Минералогический состав руды из карьеров Костомукшского и Корпангского месторождений, в весовых %

Компоненты	Костомукшское месторождение		Корпангское месторождение
	Северный карьер	Центральный карьер	Западный карьер
Кварц	22.0	32.2	21.43
Плагиоклаз	5.8	16.18	2.96
Магнетит	45.02	1.54	15.56
Микроклин	3.05	-	0.41
Биотит	14.22	44.48	36.97
Моноклинный амфибол	8.55	2.67	20.3
Грюнерит	0.82	1.06	1.37
Пирит	0.01	0.03	0.15
Пирротин	-	-	0.1

По литературным данным [16, 17] и результатам минералогического анализа главными породообразующими минералами железной руды Костомукшского и Корпангского месторождений являются магнетит (до 45%), биотит (до 45%), кварц (21-32 %) и плагиоклаз (до 16%). Содержание пирита составляет 0,01-0,15 %.

4.2 Поступление веществ в воду в результате выщелачивания руды и сопутствующих пород

Лабораторные опыты по выщелачиванию руды из различных карьеров Костомукшского ГОКа [50, 52] позволили получить кумулятивные кривые накопления веществ в воде при взаимодействии ее с рудой различных карьеров Костомукшского ГОКа и выявить особенности поступления минеральных веществ из руды в воду. На большинстве кумулятивных кривых накопления отмечается быстрый рост концентрации веществ в первые сутки и более медленное их поступление в последующие (рисунок 4.1). Это связано с тем, что в первый момент контакта руды с водой происходило поступление легкорастворимых солей с поверхности частиц породы (конгруэнтное растворение), чему способствовал мелкий размер частиц. Далее шло медленное выщелачивание компонентов из труднорастворимых пород (инконгруэнтное растворение). Наглядным подтверждением этому является характер выщелачивания NH_4^+ и NO_3^- , которые появились в воде на первые сутки, а далее их концентрации оставались неизменными, т.е. в воду сразу перешли остатки легкорастворимой аммиачной селитры – компонента взрывчатых веществ.

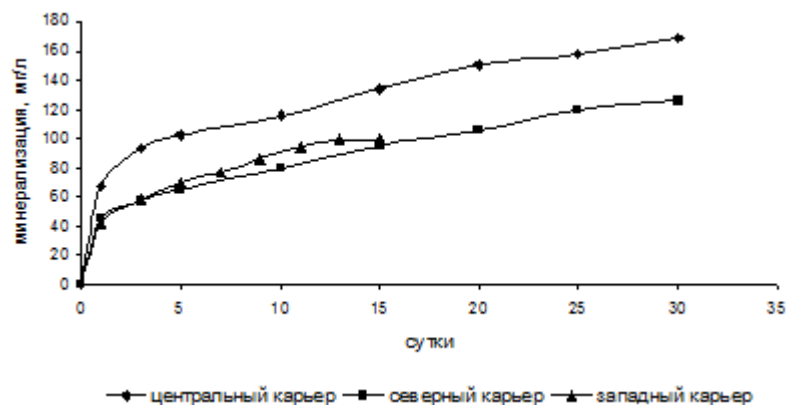


Рисунок 4.1. Изменение минерализации воды при выщелачивании компонентов из руды карьеров Костомукшского ГОКа

По результатам опытов по выщелачиванию отдельных компонентов были рассчитаны средние скорости накопления веществ в воде (таблица 4.2) за первые и последующие сутки контакта руды с водой. Для большинства минеральных компонентов, за исключением Mg^{2+} , начиная с третьих суток и до конца опытов,

наблюдался линейный рост их концентрации, поэтому для этого периода рассчитывалась средняя скорость выщелачивания. Среди минеральных компонентов наиболее быстро происходило выщелачивание HCO_3^- , K^+ , Ca^{2+} и SO_4^{2-} , тогда как поступление в воду Na^+ и Mg^{2+} шло значительно медленнее. При этом из руды центрального карьера больше выщелачивалось ионов K^+ , Ca^{2+} и SO_4^{2-} , но несколько меньше HCO_3^- , чем из руды остальных карьеров.

Таблица 4.2. Скорость выщелачивания минеральных компонентов из руды Костомукшского и Корпангского месторождений ($\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{сутки}^{-1}$)

Компонент	Центральный карьер		Северный карьер		Западный карьер	
	Первые сутки	3-30 сутки	Первые сутки	3-30 сутки	Первые сутки	3-15 сутки
K^+	14.3	0.2	5.7	0.3	8.9	1.6
Ca^{2+}	16.0	0.95	5.8	0.4	2.5	0.3
Na^+	2.3	0.1	1.1	0.1	1.3	0.2
Mg^{2+}	1.8	0.1	0.1		0.1	
SO_4^{2-}	7.6	2.0	2.5	0.2	1.9	0.4
HCO_3^-	24.8	1.7	29.2	1.9	36.5	3.2

Следует отметить, что в многолетнем плане в воде хвостохранилища наблюдается тенденция роста концентрации SO_4^{2-} и уменьшения гидрокарбонатов [64]. Окисление сульфидных пород в руде приводит к образованию серной кислоты и, как следствие этого, к уменьшению щелочности воды. Аналогичную картину удалось наблюдать в опытах с рудой западного карьера, когда к концу эксперимента резко возросла концентрация сульфатов, но уменьшилась щелочность и рН воды (рисунок 4.2). Величина рН в опытах с рудой северного и центрального карьеров увеличивалась в начальный период и далее мало менялась до конца эксперимента, что связано с высокой щелочностью воды, обусловленной содержанием гидрокарбонатов.

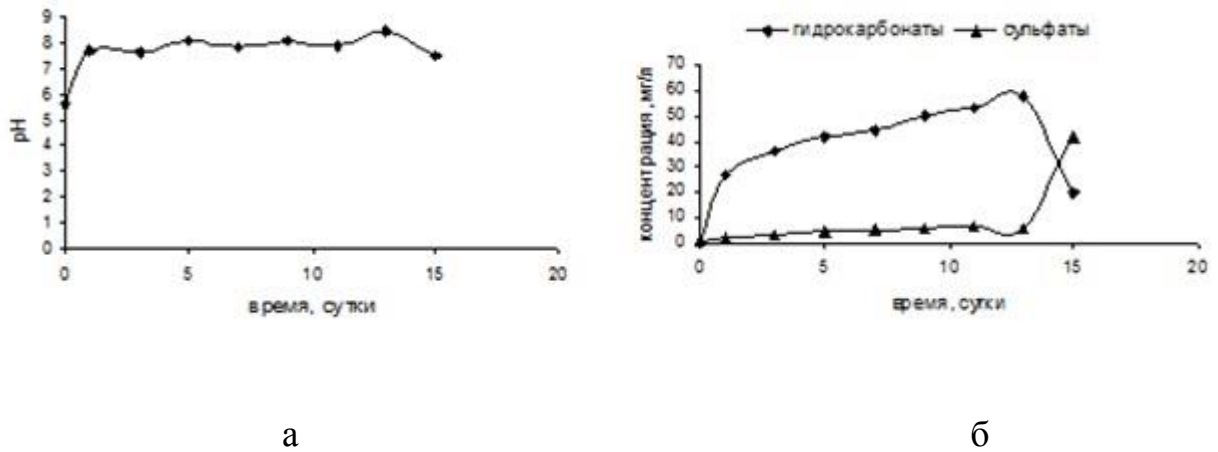


Рисунок 4.2. Изменение величины рН (а), содержания гидрокарбонатов и сульфатов (б) в опытных растворах с рудой западного карьера

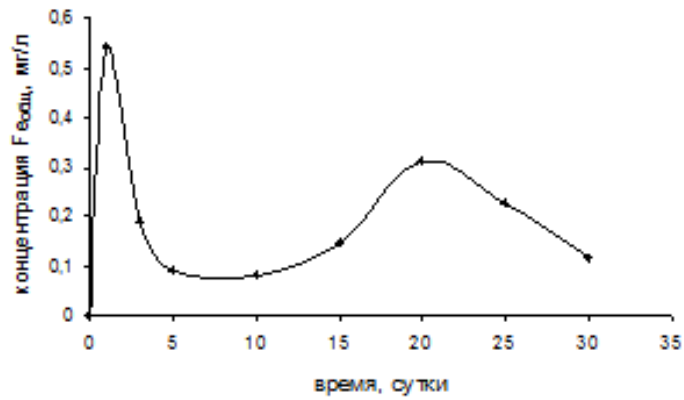
Сравнение поступления азотсодержащих веществ показало, что больше всего их выщелачивается из руды центрального карьера. Так, к концу опытов содержание NH_4^+ и NO_3^- в водных вытяжках из руды этого карьера составило 15 и 29 мгN/л, тогда как в северном – 0,6 и 0,3 мгN/л, а в западном – 0,2 и 0,04 мгN/л соответственно. Как уже указывалось ранее, их максимальное поступление наблюдалось в первые сутки и далее оставалось без изменений до конца опытов.

На ионном составе воды сказывалось выщелачивание всех минеральных компонентов и соединений азота. В связи со значительным поступлением NH_4^+ и NO_3^- из руды центрального карьера вода в первые трое суток проведения опыта относилась к нитратно-аммониевому типу. В дальнейшем в результате увеличения доли Ca^{2+} – к нитратно-кальциевому. В опытах с рудой западного карьера вода сначала была гидрокарбонатного класса группы кальция, а к концу опытов класс изменился на сульфатный. Следует отметить, что в начальный период эксплуатации хвостохранилища вода также относилась к гидрокарбонатно-калийному типу, а в настоящее время – сульфатно-калийному. Такие изменения ионного состава воды, по-видимому, связаны с сульфидными породами, которые присутствуют в виде примесей в руде и влияние которых усиливается при длительной эксплуатации карьеров.

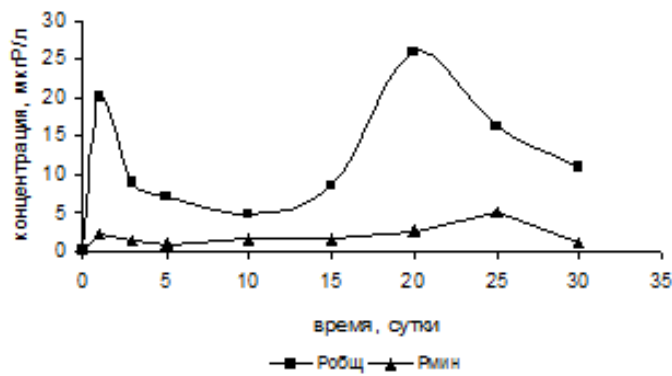
Поступление в воду литофильных элементов (Fe, Mn), а также $P_{\text{мин}}$ и $P_{\text{общ}}$ имело свои отличительные особенности. Так, максимальное поступление Fe

(рисунок 4.3а) наблюдалось в первые сутки, затем его концентрация в опытной воде уменьшалась до минимального значения, а к двадцатым суткам – снова нарастала.

а



б



в

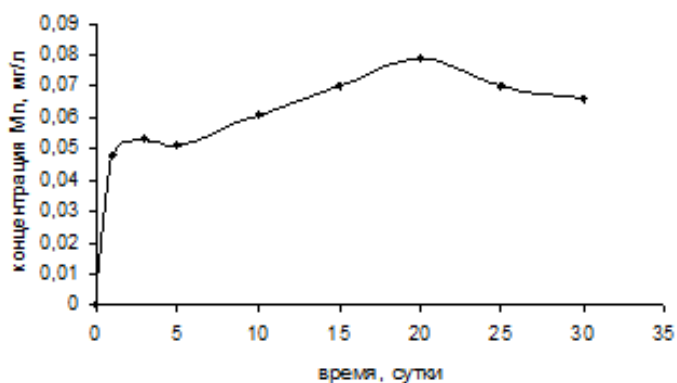


Рисунок 4.3. Изменение содержания железа общего (а), фосфора (б) и марганца (в) в опытных растворах с рудой центрального карьера

Такая динамика содержания $Fe_{\text{общ}}$, по-видимому, связана с особенностями поведения форм Fe (II) и Fe (III). Вначале происходил активный переход Fe^{2+} в воду, затем происходило его окисление кислородом, содержащимся в воде, с образованием нерастворимых гидроксидов Fe (III) и, как следствие, уменьшение концентрации $Fe_{\text{общ}}$. После чего снова происходило поступление Fe^{2+} из породы в воду.

Аналогично железу изменялось содержание $P_{\text{общ}}$ и $P_{\text{мин}}$ (рисунок 4.3б), что свидетельствует об определяющей роли форм железа в миграции соединений фосфора (фосфат железа (II) более растворим, чем Fe (III)). Подобно выщелачиванию железа выглядит и распределение концентрации марганца, как спутника железа (рисунок 4.3в), но оно менее контрастно, поскольку Mn^{2+} окисляется до Mn (IV) более медленно, чем Fe^{2+} до Fe^{3+} .

Все кумулятивные кривые накопления веществ, полученные в результате лабораторного моделирования, можно отнести к 4 типам (рисунок 4.4).

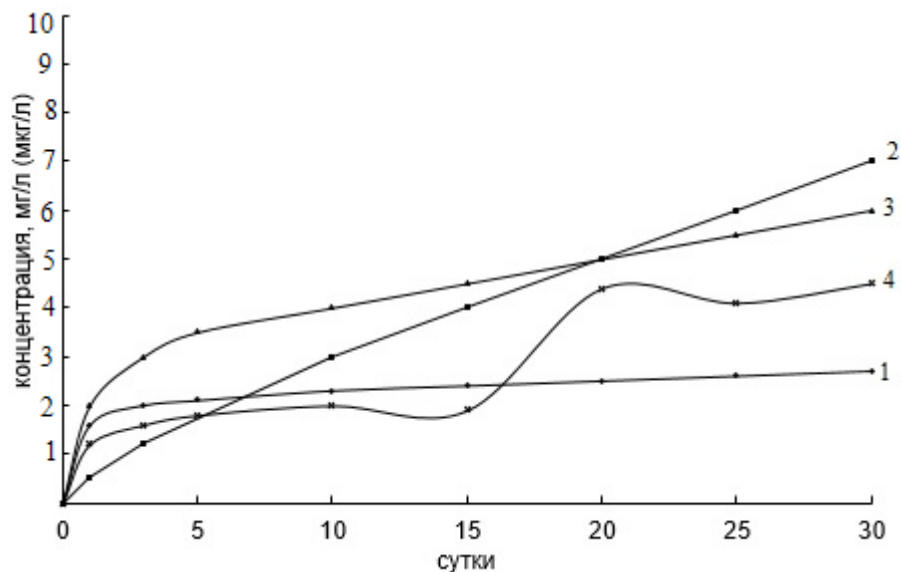


Рисунок 4.4. Кумулятивные кривые выщелачивания: 1 - быстрое выщелачивание с достижением предельного значения в течение первых суток (NH_4^+ , NO_3^-); 2 - медленное почти линейное выщелачивание с большим временем достижения предельного значения (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Si); 3 - экспоненциальное выщелачивание и медленное достижение предельной концентрации (Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , HCO_3^- , $\Sigma_{и}$); 4 - волнообразное выщелачивание ($Fe_{\text{общ}}$, Mn, P)

Для ряда компонентов зависимость C_t от t имеет экспоненциальный вид. Это дает основание полагать, что выщелачивание этих веществ описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка. Для нахождения кинетического уравнения рассмотрим зависимость $(C_\infty - C_t)$ от t (рисунок 4.5).

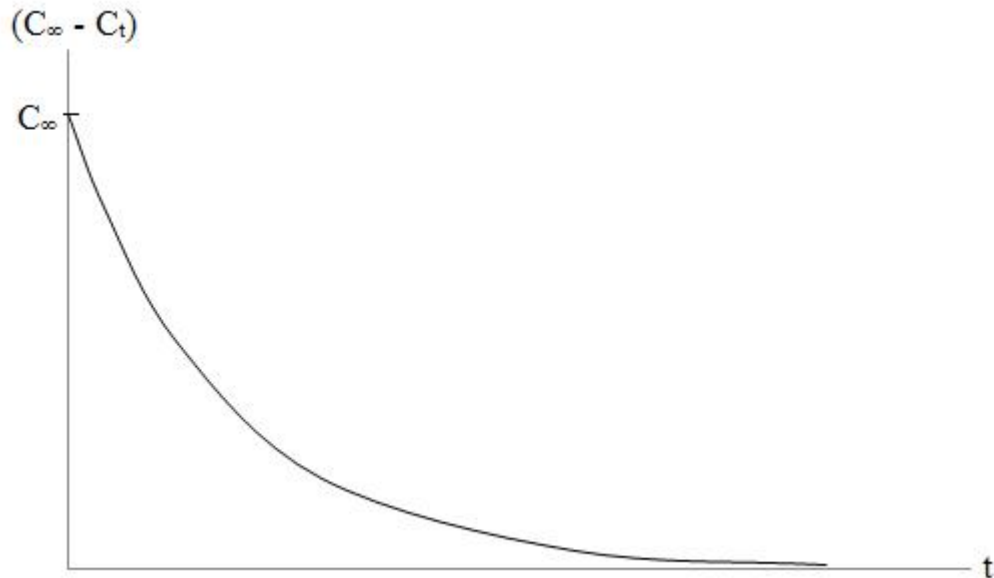


Рисунок 4.5. Зависимость $(C_\infty - C_t)$ от t

Для указанной на рисунке 4.5 зависимости кинетическое уравнение реакции первого порядка можно записать в следующем виде: $\frac{d(C_\infty - C_t)}{dt} = -k(C_\infty - C_t)$. Проведем преобразования этого выражения и получим дифференциальное уравнение:

$$\frac{d(C_\infty - C_t)}{C_\infty - C_t} = -k dt,$$

$$d \ln(C_\infty - C_t) = -k dt.$$

Проинтегрируем его и получим зависимость $(C_\infty - C_t)$ от t : $\ln(C_\infty - C_t) = -kt + \ln B$, где $\ln B$ – постоянная интегрирования. Для ее нахождения учтем условие, что при $t = 0$, $C_t = 0$, тогда $\ln C_\infty = \ln B$, $B = C_\infty$. Подставив C_∞ вместо B , зависимость будет выглядеть следующим образом: $\ln(C_\infty - C_t) = -kt + \ln C_\infty$. После незначительных преобразований установим кинетическое уравнение выщелачивания компонентов, протекающие по типу реакции первого порядка:

$$\ln(C_\infty - C_t) - \ln C_\infty = -kt$$

$$\ln \frac{C_{\infty} - C_t}{C_{\infty}} = -kt$$

$$\frac{C_{\infty} - C_t}{C_{\infty}} = e^{-kt}$$

$$1 - \frac{C_t}{C_{\infty}} = e^{-kt}$$

$$C_t = C_{\infty}(1 - e^{-kt}) \quad (4).$$

Уравнение (4) можно преобразовать к линейному виде. Для этого продифференцируем его по t : $\frac{dC_t}{dt} = C_{\infty}k e^{-kt}$. Далее полученное уравнение прологарифмируем: $\ln \frac{dC_t}{dt} = \ln C_{\infty} \cdot k - kt$ (5). Уравнение (5) линейно в координатах $\ln \frac{dC_t}{dt} - t$. Тангенс угла наклона дает величину $-k$, а точка пересечения графика с осью ординат $-\ln C_{\infty} \cdot k$. Из последнего значения, зная k , можно найти C_{∞} . Уравнение (5) можно решить графическим путем. Для этого по зависимости C_t от t определяют производные $\frac{dC_t}{dt}$ для каждой экспериментальной точки, а затем по методу наименьших квадратов находят постоянное уравнение (5). В своей работе мы осуществляли обработку данных по уравнению (4) с использованием компьютерной программы Mathcad 2000, в результате чего удалось найти C_{∞} и t . Полученный высокий коэффициент корреляции (0,92-0,99) свидетельствовал о правильном предположении, что выщелачивание ряда компонентов протекает по типу реакции первого порядка.

В результате были получены предельное значение концентрации, константа скорости выщелачивания, по которым была рассчитана скорость выщелачивания $v=kC_{\infty}$ (таблица 4.3). Для всех карьеров характерна максимальная скорость выщелачивания для K^+ и $НСО_3^-$. Для остальных минеральных компонентов получены сопоставимые между собой скорости выщелачивания.

Таблица 4.3. Кинетические параметры выщелачивания веществ из образцов руды различных карьеров

Компонент	Западный		Центральный		Северный	
	C_{∞} , мг/л	v , ммоль/л в сутки	C_{∞} , мг/л	v , ммоль/л в сутки	C_{∞} , мг/л	v , ммоль/л в сутки
Ca^{2+}	5,4	35,3	30,1	187	16,6	32,0
Mg^{2+}	4,8	6,7	4,0	27,1	2,9	43,3
Na^{+}	2,3	61,1	8,9	9,4	1,9	30,0
K^{+}	27,9	113	18,2	693	11,2	79,0
HCO_3^{-}	51,0	288	66,6	197	74,4	121
SO_4^{2-}	6,4	15,0	24,9	12,2	9,9	4,3
$\Sigma_{и}$	144,7	340*	178,2	1072*	113,4	173*
Si	3,0	42,0	2,5	5,4	4,2	32,5

Примечание: * - ммоль-экв/л в сутки

Значения концентраций элементов, отвечающих предельному выщелачиванию, позволяют оценить поступление веществ из 1 т руды при ее технологической переработке и захоронении остатков в хвостохранилище. При этом учитывалось, что использование руды на комбинате осуществляется в следующей пропорции из различных карьеров: западный (0,37), центральный (0,42) и северный (0,21). Среднее выщелачивание, например калия, из руды можно рассчитать следующим образом: $(27,9 \text{ мг/л} \cdot 0,37 + 18,2 \text{ мг/л} \cdot 0,42 + 11,2 \text{ мг/л} \cdot 0,21) \cdot 5 = 100,5 \text{ г/т}$, тогда среднегодовой прирост его концентрации в воде хвостохранилища с учетом количества используемой комбинатом руды ($17,1 \cdot 10^6 \text{ т/год}$) и объемом хвостохранилища, включая среднемноголетний объем попусков воды из хвостохранилища ($444 \cdot 10^6 \text{ м}^3/\text{год}$), составит: $(100,5 \text{ г/т} \cdot 17,1 \cdot 10^6 \text{ т/год}) / 444 \cdot 10^6 \text{ м}^3/\text{год} = 3,9 \text{ мг/л в год}$. Аналогичные расчеты произведены и для остальных компонентов: Mg^{2+} - 20,3 г/т и 0,8 мг/л в год; Na^{+} - 29,9 и 1,2; Ca^{2+} - 90,6 и 3,5; HCO_3^{-} - 312,3 и 12,0; SO_4^{2-} - 74,5 и 2,9; Cl^{-} - 26,6 и 1,0 г/т и мг/л в год соответственно.

В среднем установлено, что поступление солей в воду хвостохранилища составляет около 25 мг/л в год, а K^{+} – 3,9 мг/л, что близко к многолетнему тренду $\Sigma_{и}$ (22,5 мг/л в год) и концентрации K^{+} (3,7 мг/л в год), начиная с 2001 г. В тоже

время в изменении содержания SO_4^{2-} и HCO_3^- имеется определенная несогласованность между опытными данными и многолетней изменчивостью в воде хвостохранилища. Так, увеличение сульфатов по результатам опытов составляет 2,9 мг/л в год, многолетний тренд дает 20,7 мг/л, HCO_3^- – 12,0 и -1,8 мг/л в год соответственно. По-видимому, основной причиной несоответствия опытных и натуральных данных связано с тем, что в пульпе, закачиваемой в хвостохранилище, идет дальнейшее окисление сульфидов. Образующаяся при этом серная кислота способствует снижению щелочности воды и увеличению концентрации SO_4^{2-} . Такую картину удалось наблюдать в опытах с рудой западного карьера, когда к концу опытов резко возросло содержание сульфатов и уменьшилась щелочность воды.

Для выяснения дальнейшего выщелачивания компонентов из руды были проведены повторные опыты с рудой северного и центрального карьеров, использованной в первом опыте. По их результатам были также рассчитаны предельное значение концентрации и скорость выщелачивания (таблица 4.4). Во второй серии опытов скорость выщелачивания большинства компонентов снизилась, за исключением сульфатов, а также натрия и кремния в центральном карьере. Что касается сульфатов, то рост скорости их выщелачивания связан вероятнее всего с окислением сульфидов. Возросло и значение концентрации сульфатов, отвечающей их предельному выщелачиванию.

Таблица 4.4. Кинетические параметры выщелачивания веществ из образцов использованной руды центрального и северного карьеров

Компонент	Центральный		Северный	
	C_∞ , мг/л	v , ммоль/л в сутки	C_∞ , мг/л	v , ммоль/л в сутки
Ca^{2+}	26,4	81,8	12,5	33,0
Mg^{2+}	1,6	18,3	1,6	14,2
Na^+	1,1	14,8	3,0	4,8
K^+	6,6	67,9	17,3	28,5
HCO_3^-	53,7	124,1	55,4	139,8
SO_4^{2-}	32,9	37,0	17,5	5,1
$\Sigma_{\text{и}}$	126,1	250,4*	99,9	129,9*

Si	2,3	17,9	2,8	29,6
----	-----	------	-----	------

Примечание: * - ммоль-экв/л в сутки

С учетом того, что эксплуатация Костомукшского и Корпангского месторождений рассчитана еще на 40 лет, следует ожидать, что к 2050 г. минерализация воды хвостохранилища достигнет 1600 мг/л, а содержание K^+ – 300 мг/л, SO_4^{2-} – 1200 мг/л. При этом вода перейдет в новую геохимическую фазу, когда содержание ряда ионов в воде будет определяться уже растворимостью их солей в воде. Так, концентрация сульфатов будет ограничиваться растворимостью гипса в воде (2,0 г/л).

Установленные особенности выщелачивания компонентов из руды согласуются с общей тенденцией изменения состава воды хвостохранилища в многолетнем плане. Кроме того, эти результаты подтверждают вывод о том, что основной вклад в формирование химического состава воды хвостохранилища до последнего времени вносила руда центрального карьера. Проведенные опыты позволили определить не только кинетические параметры выщелачивания минеральных компонентов, но и выполнить оценку их выноса из 1 т руды и дать прогноз изменения состава воды хвостохранилища к 2050 г.

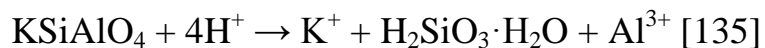
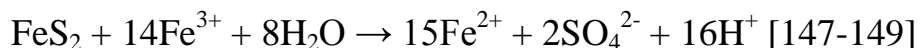
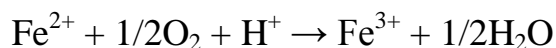
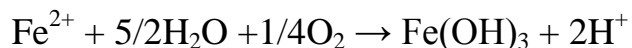
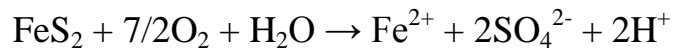
4.3 Изменение состава воды в результате действия природных и техногенных факторов

Техногенные воды, поступающие в систему р. Кенти, в результате действия природных и техногенных факторов претерпевают существенные изменения. Так, в результате разбавления техногенных вод за счет боковой приточности в системе р. Кенти происходит снижение минерализации воды от верхних озер к нижним. Кратность разбавления техногенных вод в верхних озерах 1-2, в нижних – 3-5. В тоже время аномальное соотношение ионов щелочных металлов и щелочно-земельных к щелочным сохраняется одинаковым по всей системе. Причиной этого является низкое содержание главных ионов в природных водах, поступающих в систему р. Кенти с водосбора. По системе наблюдается снижения содержания азотсодержащих соединений, причем оно не пропорционально кратности разбавления техногенных вод, что связано с утилизацией части

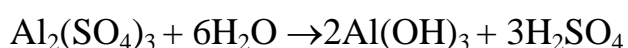
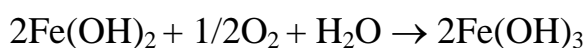
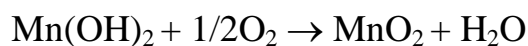
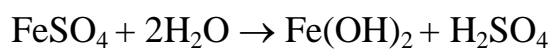
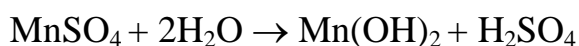
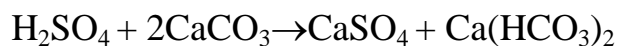
азотсодержащих соединений и прежде всего нитратов. Из микроэлементов наблюдается снижение концентрации Li, Ni за счет разбавления, но в тоже время увеличивается концентрация алюминия, что связано с его поступлением с водосборной территории с приточными водами, имеющими слабокислую реакцию среды. В свою очередь техногенные воды также способствуют снижению содержания органического вещества и уменьшению цветности воды в озерах системы р. Кенти.

На основании анализа изменчивости состава техногенных вод и их водоприемников, а также результатов опытов по выщелачиванию компонентов из руды можно выделить следующие физико-химические процессы и природно-техногенные факторы, обуславливающие состав техногенных вод и их водоприемников:

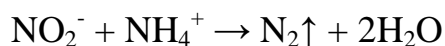
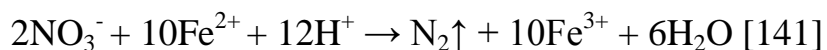
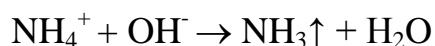
1. Окисление сульфидов металлов, входящих в состав руды, сопровождающееся образованием серной кислоты и, как следствие, увеличение концентрации сульфатов и уменьшение щелочности воды хвостохранилища и поступление тяжелых металлов и алюминия из вскрышных пород:



2. Нейтрализация кислых вод на дневной поверхности, приводящая к гидролизу солей металлов:



3. Преобладающее выщелачивание K^+ и SO_4^{2-} при технологической переработке руды и складировании отходов производства и, как следствие, формирование генетически близкого сульфатно-калиевого типа вод по системе р. Кенти, отличающегося повышенными щелочностью и рН воды;
4. Увеличение содержания Al в системе р. Кенти за счет поступления его со слабокислыми водами с водосборной территории;
5. Уменьшение содержания органического вещества в системе р. Кенти в результате поступления техногенных вод с низкой их концентрацией.
6. Поступление азотсодержащих веществ при буровзрывных работах и при технологической переработке руды и снижение их концентрации в водных объектах за счет протекания внутриводоемных процессов:



Проведенный в предыдущих главах анализ состава техногенных вод, а также изменения состава воды системы р. Кенти в результате попусков воды из хвостохранилища показал, что основными показателями, отражающими в наибольшей степени антропогенное влияние, являются величина минерализации воды, содержание K^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Ni и Li и соотношение главных катионов. Рудничные воды, откачиваемые из карьеров, характеризуются наибольшими показателями содержания химических веществ. Эти воды являются наиболее загрязненными по сравнению с водой хвостохранилища и фильтрационной. Дополнительное поступление веществ в воду наблюдается при технологической переработке руды за счет процессов выщелачивания из руды и сопутствующих пород, а также из пульпы, сбрасываемой в хвостохранилище. В результате в воде хвостохранилища, которая используется для оборотного водоснабжения комбината, увеличивается содержание большинства минеральных компонентов, но особенно K^+ , SO_4^{2-} , а также нитратов. Поступление калия происходит в результате выщелачивания породообразующего минерала биотита при

технологической переработке руды. Поступление сульфатов обусловлено окислением сульфидов, входящих в состав руды и пород. Многолетний рост содержания сульфатов в воде хвостохранилища сопровождается уменьшением щелочности среды. В тоже время в воде хвостохранилища отмечается низкое содержание NH_4^+ , которое находится на уровне природных величин. В результате химических и биохимических процессов происходит уменьшение содержания NH_4^+ в воде хвостохранилища. Слабощелочная среда способствует гидролизу солей тяжелых металлов и алюминия, поэтому в воде хвостохранилища низкие концентрации Fe, Mn, Al, но повышены Li и Ni. Соединения последнего элемента меньше подвержены гидролизу, чем Fe и Al.

Особый тип техногенных вод представляют собой фильтрационные воды с отвалов вскрышных пород. Эти воды кислые (рН 4,45) и содержат очень большое количество Al (29210 мкг/л), Ni (3910 мкг/л), Mn (24,4 мг/л). Причины образования таких вод связаны с окислением пирита (FeS_2) и других серосодержащих пород, сопровождающимся образованием серной кислоты, которая способствует выщелачиванию металлов из пустой породы. В тоже время при поступлении этих вод на дневную поверхность, в результате взаимодействия с силикатными и карбонатными породами происходит повышение рН (6,9) и резкое снижение содержания всех тяжелых металлов и алюминия, и вода уже имеет совершенно другой химический тип. Поступление техногенных вод в систему р. Кенти отражается и на ее химических показателях. Прежде всего, это сказывается на $\Sigma_{\text{и}}$, соотношении главных катионов, содержании K^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Ni и Li. Вода по всей системе соответствует сульфатно-калиевому типу. Поступление техногенных вод с отвалов вскрышных пород в северо-западный канал обуславливает сульфатно-магниевый тип вод канала. Основное антропогенное влияние на систему р. Кенти оказывают попуски воды из хвостохранилища. Учитывая неизбежный рост $\Sigma_{\text{и}}$, содержания K^+ , SO_4^{2-} в воде хвостохранилища по мере его эксплуатации будет наблюдаться рост этих показателей и в воде р. Кенти. В тоже время антропогенное влияние ограничивается системой р. Кенти и не затрагивает фактически оз. Ср. Куйто

благодаря большому разбавляющему эффекту вод, поступающих в устье р. Кенти из оз. В. Куйто.

5 Мероприятия по снижению негативного воздействия Костомукшского ГОКа на водную среду

Как показывают данные Государственной службы наблюдений за состоянием окружающей среды в России, несмотря на произошедшее за последние годы сокращения производства, уровень загрязнения природной среды остался по-прежнему высоким [83]. Наибольшее количество выбросов в окружающую среду поступает от предприятий нефтеперерабатывающей, нефтехимической, химической и металлургической отраслей промышленности [8]. Поэтому в последнее время все больше внимания уделяется проблеме оптимизации природопользования путем управления уровнем техногенного воздействия промышленных выбросов на окружающую среду при одновременном развитии технологии рекуперации отходов потребления [38]. Отрасль науки, решающая эту проблему, – промышленная экология – наука о формировании экологически чистого производства. По мнению Г.В. Калабина [38], понятие "экологически чистое производство" условно, поскольку в большинстве случаев, где технически возможно полностью избавиться от отходов и избежать влияния производства на окружающую среду, экономически нецелесообразно, поэтому основная задача в таком случае заключается в минимизации этого влияния.

Костомукшский горно-обогатительный комбинат, как предприятие горнодобывающей промышленности, оказывает мощное воздействие на окружающую среду. Газовые выбросы, насыщенные диоксидом серы, поступают в атмосферу, техногенные воды, обогащенные минеральными веществами, сбрасываются в поверхностные водные объекты, большие объемы вскрышных пород образуют отвалы. В работе предложен ряд мероприятий, направленных на минимизацию негативного воздействия Костомукшского ГОКа на окружающую среду.

5.1 Сероочистка газовых выбросов

Обязательным требованием, предъявляемым ко всем промышленным предприятиям, является очистка газовых и пылевых выбросов в атмосферу. Одним из основных компонентов газовых выбросов промышленных предприятий, в том числе и горно-перерабатывающей промышленности, является сернистый ангидрид. В мире имеется большое разнообразие теоретически обоснованных способов очистки газовых выбросов от диоксида серы [79]. Способы организации технологического процесса удаления сернистого ангидрида из дымовых газов можно классифицировать на:

- Абсорбционные, связанные с поглощением сернистого ангидрида всем объемом адсорбента;
- Адсорбционные, связанные с поглощением сернистого ангидрида только поверхностью адсорбента;
- Хемосорбционные, при которых происходит химическое связывание с твердым материалом.

В зависимости от того, в какой фазе происходит процесс связывания сернистого ангидрида, вышеперечисленные способы можно разделить на мокрые и сухие.

Наиболее широкое практическое применение нашли только экономически выгодные и технически несложные процессы, к которым можно отнести мокроизвестковую технологию, которая обеспечивает улавливание не менее чем 85% SO_2 и является основным способом обезвреживания отходящих газов в промышленности России [3].

На Костомукшском ГОКе, являющимся основным источником поступления SO_2 в атмосферу Карелии, в конце 90-х гг. была предпринята попытка осуществления сероочистки газовых выбросов комбината первым методом с использованием гашеной извести. Для решения этой проблемы совместно с Финляндией были построены сооружения, которые так и не были запущены, поскольку данное природоохранное мероприятие предполагает образование большого количества отходов (8 т в час), проблема утилизации которых не была решена, и, кроме того, требовало больших финансовых затрат на доставку

известии. В настоящее время на комбинате возобновлена работа в этом направлении.

5.2 Попуски воды из хвостохранилища

Очистку такого типа техногенных вод, как вода хвостохранилища, осуществить в принципе невозможно, хотя в этом направлении попытки предпринимались Министерством экологии РК. Одним из вариантов улучшения биокондиции техногенных вод может быть их разбавление природными водами, что собственно и осуществляется на ГОКе. Регулируемый сброс воды проводится по рекомендации ИВПС КарНЦ РАН, начиная с 1994 г. Попуски воды из хвостохранилища осуществляются пропорционально водности до достижения концентрации K^+ в контрольном створе 50 мг/л. В 1994-2010 гг. объемы пусков составляли 9-24 млн. m^3 в год (в среднем 13,1 млн. m^3 в год) (рисунок 5.1).

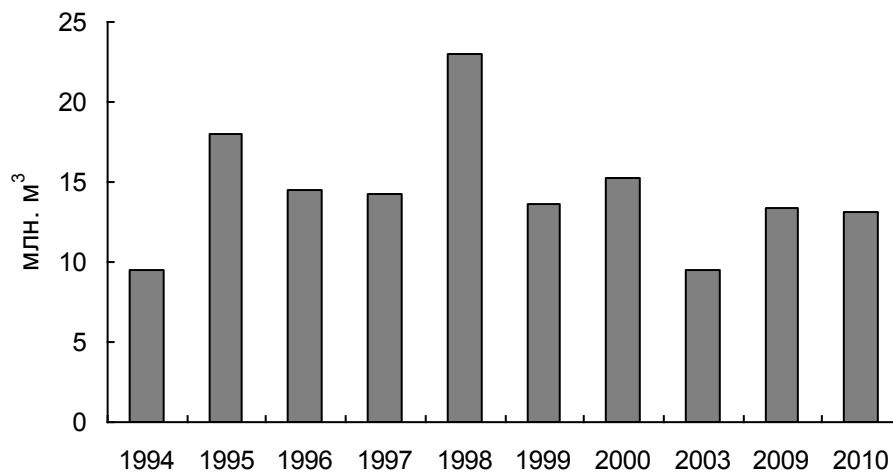


Рисунок 5.1. Динамика объема сброса вод хвостохранилища, включая фильтрационные воды, в систему р. Кенти

Регулируемые пуски воды из хвостохранилища в систему р. Кенти позволяют равномерно распределить нагрузку на водные объекты в течение года в соответствии с водностью и избежать их аккумулярующего действия на водные объекты. Лучше такие воды сбрасывать в высокопроточные поверхностные или высокоминерализованные морские водные объекты. Сброс техногенных вод в озерно-речную систему Кенти, которая является слабопроточной с низкой минерализацией воды, показал, что в данном случае эффект разбавления мало

сказывается на соотношении катионов, что и наблюдается в системе р. Кенти. Кроме того, попуски воды из хвостохранилища было целесообразно начать в более ранний период, после стабилизации в хвостохранилище таких показателей, как содержание взвешенных веществ, $Fe_{общ}$ и $P_{общ}$.

5.3 Снижение токсического действия техногенных вод

Биотестирование техногенных вод Костомукшского ГОКа по методике, описанной в главе 2, показало, что токсическим действием обладают неразбавленная фильтрационная вода и вода хвостохранилища, но уже при 2-кратном разбавлении токсические свойства их исчезают (таблица 5.1).

Таблица 5.1. Выживаемость и плодовитость *Ceriodaphnia qffinis* в контрольной среде, техногенных водах и при различном их разбавлении

Вариант	Выживаемость		Плодовитость, экз./самку		
	%	F	M_{cp}	m	t
Контроль	100		4.6	2.2	
Неразбавленная вода хвостохранилища	60	9.4*	-	-	
2-кратное разбавление	90	2.1	1.0	0.7	1.6
5-кратное разбавление	90	2.1	2.6	1.3	0.8
Неразбавленная фильтрационная вода	20	24.5*	-	-	
2-кратное разбавление	100	-	3.5	1.0	0.5
5-кратное разбавление	100	-	5.1	2.3	-0.2
Неразбавленная вода северо-западного канала	90	2.1	6.0	2.5	-0.4
2-кратное разбавление	100	-	7.3	1.5	-1.0
5-кратное разбавление	90	2.1	1.4	0.8	1.4
Неразбавленная вода южного канала	100	-	-	-	
2-кратное разбавление	100	-	4.1	1.6	0.2
5-кратное разбавление	100	-	3.2	1.4	0.5

Примечание. F, t – критерии Фишера и Стьюдента, соответственно, M_{cp} – среднее значение, m – стандартное отклонение, * - отличие от контроля достоверно ($p < 0.05$).

Воды отводных каналов токсических свойств не проявили. Что касается плодовитости, то она отсутствовала в неразбавленных водах хвостохранилища, фильтрационных и южного обводного канала, во всех остальных образцах

достоверно не отличалась от контроля. Полученные результаты согласуются с данными, полученными ранее [39].

Выполнены токсикологические исследования экспериментальных образцов техногенных вод, взятых в том соотношении, в котором они поступают в систему р. Кенти [49]. В результате проведенных исследований максимальная выживаемость наблюдалась при 10-кратном и больших разбавлениях (80%), тогда как показатели плодовитости достоверно не отличались от контроля только в образце с 5-ти кратным разведением (таблица 5.2).

Таблица 5.2. Выживаемость и плодовитость *Ceriodaphnia qffinis* в контрольной среде, техногенных водах и различных их разбавлениях

Вариант	Выживаемость		Плодовитость, экз./самку		
	%	F	M_{cp}	m	t
Контроль	100		5,8	0,7	
Неразбавленная вода	13	42,6*	0,7	0,5	5,9*
2-кратное разбавление	53	17,1*	2,2	0,6	3,8*
5-кратное разбавление	60	14,1*	4,0	0,7	1,8
10-кратное разбавление	80	6,5*	2,7	0,8	2,8*
20-кратное разбавление	80	6,5*	2,1	0,8	3,5*
50-кратное разбавление	67	11,2*	3,1	1,0	2,2*

Примечание. F, t – критерии Фишера и Стьюдента, соответственно, M_{cp} – среднее значение, m – стандартное отклонение, * - отличие от контроля достоверно ($p=0.05$).

Полученные данные свидетельствуют о том, что техногенные воды обладают токсическим действием и оно усиливается при смешивании различных техногенных вод и ослабевает в процессе разбавления.

Сопоставление безвредной кратности разбавления сточных вод, получаемой в токсикологическом опыте, с $K_{разб}$ техногенных вод позволяет установить, возможно ли токсикологическое действие загрязненных вод, не проводя при этом весьма трудоемких опытов по биотестированию. В нашем случае, вода хвостохранилища не оказывает токсического действия на живые организмы системы р. Кенти, тогда как техногенные воды, взятые в том соотношении, в котором они поступают в систему, дают токсический эффект.

По данным ряда авторов [43, 101] нормальная возбудимость тканей определяется постоянством отношения между суммой одновалентных и двухвалентных ионов (ионный коэффициент), независимо от общей концентрации солей. Наиболее благоприятной для организмов является среда, где концентрация ионов щелочно-земельных металлов преобладает над концентрацией щелочных [119]. С изменением этого соотношения меняются различные клеточные функции. Организм в определенной степени способен регулировать диффузию ионов металлов в клетке, поддерживая на необходимом уровне их оптимальную концентрацию, но при значительном изменении содержания ионов во внешней среде осморегуляторная функция может не обеспечить оптимума в клетке.

Известно, что поддержание градиента концентрации Na^+ и K^+ обеспечивает электрическую возбудимость нервных и мышечных волокон. Согласно мембранной теории, электрические явления в нервном волокне определяются избирательной проницаемостью мембраны нервной клетки для ионов Na^+ и K^+ , а эта проницаемость, в свою очередь, регулируется разностью потенциалов по обе стороны мембраны [120]. Высокая концентрация ионов калия вызывает снижение мембранного потенциала. Щелочные и щелочно-земельные металлы относятся к ядам нервно-паралитического действия. Возможно снижение мембранного потенциала, обусловленное избытком калия, вызывает блокировку проведения нервных импульсов вдоль аксона и возбудимых мембран нервных волокон, что может вызвать паралич дыхания.

Изменение ионного состава воды в ряде случаев наблюдается при антропогенном воздействии на водоемы.

Для выявления главных токсических компонентов воды хвостохранилища получали и сравнивали ряды устойчивости гидробионтов к исследуемой воде и ее компонентам (калию, литию, меди и др.) [27]. Токсикологические исследования воды хвостохранилища позволили получить ряды устойчивости организмов по показателю LT 100, совпадающие с рядами устойчивости организмов по их отношению к иону калия. Рачки, обладающие большей резистентностью к ионам калия, проявляют высокую устойчивость к воде хвостохранилища. Организмы,

проявившие большую резистентность к литию и цианосодержащим солям, менее устойчивы к исследуемой воде. Шкала устойчивости водных организмов к меди прямо противоположна последовательности по отношению их к исследуемой воде и ионам калия. Таким образом, совпадение рядов устойчивости гидробионтов к воде хвостохранилища и ионам калия позволяет выделить этот элемент в качестве компонента, определяющего токсический эффект техногенных вод.

На основе токсикологических исследований также получен ряд токсичности главных катионов: $K^+ > Mg^{2+} > Na^+ > Ca^{2+}$ [54], имеющий противоположную последовательность их распространения в пресных водах, и согласующийся с последовательностью величин их ПДК (таблица 5.3).

Таблица 5.3. Среднесуточные значения выживаемости гидробионтов в растворах с одним катионом и значения ПДК этих элементов [54]

Катион	ПДК	концентрация ммоль-экв/л	Выживаемости, %	
			<i>Simocephalus serrulatus</i>	<i>Daphnia magna</i>
K^+	1.28	0.46	0	15
Mg^{2+}	3.29	0.48	45	50
Na^+	5.22	0.44	70	75
Ca^{2+}	9.0	0.53	92	100

Таким образом, основным источником неблагоприятного влияния техногенных вод Костомукшского ГОКа на биоту системы р. Кенти является высокое содержание калия, обуславливающее аномальное соотношение щелочных металлов $[Na^+]:[K^+]$, а также щелочно-земельных к щелочным $[Ca^{2+}+Mg^{2+}]:[Na^++K^+]$. В настоящее время в воде хвостохранилища эти отношения равны 0,2 и 0,7 соответственно.

В случае преобладания катионов щелочных металлов над щелочно-земельными целесообразно было бы его устранять путем добавления солей Ca, Mg. В результате токсикологических исследований [54] установлено, что при увеличении концентрации ионов натрия, кальция и магния и отношения последних к суммарному содержанию ионов калия и натрия, токсичность воды

снижалась (рисунок 5.2). Причем, чем выше концентрация K^+ (от 50 мг/л и более), тем выше должно быть содержание Na^+ и суммы катионов $[Ca^{2+}+Mg^{2+}]$, чтобы устранить токсический эффект.

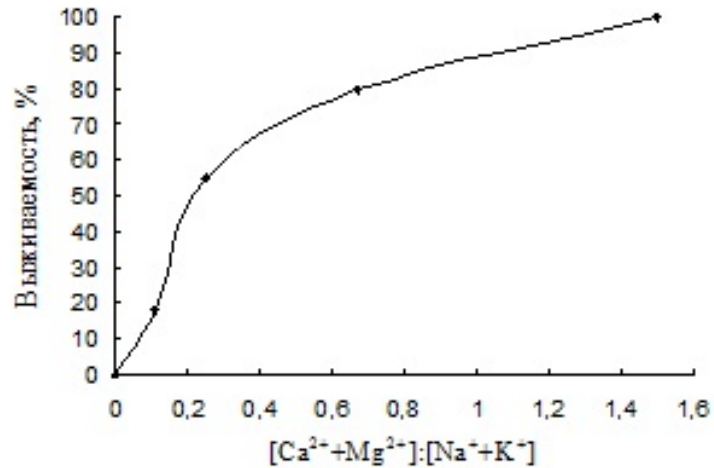


Рисунок 5.2. Зависимость показателя средней выживаемости *Simocephalus serrulatus* от соотношения $[Ca^{2+}+Mg^{2+}]:[Na^++K^+]$ [54]

Изменение соотношения ионов, увеличения отношения $[Na^+]:[K^+]$ до 1, а $[Ca^{2+}+Mg^{2+}]:[Na^++K^+]$ до 0,80 и более, в техногенной воде путем добавления хлоридов натрия и кальция происходит значительное снижение токсического эффекта. Аналогичный эффект наблюдался при добавлении одного хлорида кальция, но при отношении $[Ca^{2+}+Mg^{2+}]:[Na^++K^+]>1$.

Таким образом, токсическое действие техногенных вод можно устранить не только их разбавлением, но и путем добавления солей кальция, магния, в результате чего отношение ионов щелочно-земельных металлов к щелочным будет повышаться. Как вариант предлагалось рассмотреть использование для этих целей отходов сероочистки.

5.4 Дообогащение магнетового концентрата обратной флотацией и его негативные экологические последствия

Наиболее эффективным методом повышения качества железных концентратов является обратная катионная флотация с извлечением порообразующих минералов в пенный продукт [2]. Для Костомукшского ГОКа ЗАО «РИВС-проект» был разработан проект по дообогащению магнетитового

концентрата методом обратной флотации. В качестве флотореагентов рекомендовались к использованию Flotanol С-7 (поли- α -пропиленгликоль) и Flotigam EDA (изодециловый эфир пропиленамина). Их ПДК для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляют 0,2 и 0,04 мг/л соответственно. Оба рекомендованных флотореагента обладают сильным токсическим действием на гидробионтов и могут вызвать негативные изменения в водной среде при поступлении их в хвостохранилище и в дальнейшем в систему р. Кенти.

Технологический процесс обратной флотации включает в себя несколько этапов:

1. Распульповка и обновление поверхности минеральной массы;
2. Основная SiO_2 флотация (собиратель Flotigam EDA, вспениватель Flotanol С-7) с образованием I-ой фракции флотационного магнетитового концентрата;
3. Перечистка SiO_2 с образованием II-ой фракцией флотационного магнетитового концентрата.

Расход флотореагентов на 1 т магнетитового концентрата составит 30-55 г флотигама и 10-21 г флотанола, с учетом ежегодного производства концентрата (около 9 млн. т/год) – 270–500 т/год и 90–190 т/год соответственно.

Для эколого-гигиенической оценки применения технологии флотационного обогащения магнетитового концентрата проведены исследования по выделению загрязняющих веществ в воздух рабочей зоны, наличие флотореагентов в водной фазе. Оценка загрязнения флотореагентом Flotigam EDA воздуха рабочей зоны помещения флотационной обработки магнетитового концентрата была выполнена при проведении полупромышленных испытаний на полупромышленной установке ОАО «Тульское НИГП» (таблица 5.4). Flotanol С-7 в воздухе рабочей зоны не анализировался, поскольку поли- α -пропиленгликоль из-за низкой токсичности и малой летучести не нуждается в контроле атмосферного воздуха и воздуха рабочей зоны. Содержание Flotigam EDA в воздухе рабочей зоны помещения флотационной обработки магнетитового концентрата не превышало

ПДК_{р.з.} (1 мг/м³). Полученное содержание флотореагента в воздухе рабочей зоны может быть занижено, поскольку пробы воздуха отбирались непосредственно над флотационными машинами, имеющими небольшие открытые поверхности. Поэтому можно предположить, что в условиях производства при открытых флотационных машинах выделение Flotigam EDA в помещение возрастет, чему также будет способствовать интенсивность подачи воздуха в установки.

Таблица 5.4. Загрязнение воздуха рабочей зоны флотореагентом Flotigam EDA

Название пробы	Концентрация Flotigam EDA, мг/м ³
Воздух рабочей зоны в помещении приготовления реагентов	1,7
Воздух рабочей зоны над флотационными машинами (основная SiO ₂ флотация)	1,0
Воздух рабочей зоны над флотационными машинами (перечистка SiO ₂)	1,0
Воздух рабочей зоны над аппаратом смешения хвостов мокрой магнитной сепарации и хвостов после флотации	0,5

Результаты исследования содержания флотореагентов в жидкой фазе технологических продуктов представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5. Содержание флотореагентов в водной фазе технологических отходов, мг/л

Наименование продукта	Концентрация Flotigam EDA	Концентрация Flotanol C-7
Водная фаза концентрата Fe после сгустителя	0,15	0,003
Водная фаза флотационного концентрата SiO ₂ после сгустителя	0,43	0,18
Вода оборотной системы	0,40	0,09
Водная фаза направляемого в отвал объединенного («хвосты» мокрой магнитной сепарации и «хвосты» после флотации в соотношении 1:82 по твердому) концентрата SiO ₂	0,004	0,022

Анализ материалов проекта показал, что внедрение флотационной доводки магнетитового концентрата приведет к тому, что при осуществлении сбросов

отходов флотации в хвостохранилище, в его воде будет происходить аккумуляция флотореагентов, поскольку хвостохранилище – объект с замедленным водообменом (период водообмена около 30 лет). Без учета по биоразлагаемости флотигама его концентрация в воде хвостохранилища будет близка к концентрации в оборотной воде флотационных установок (0,40 мг/л). Повышенное его содержание в воде хвостохранилища будет обусловлено десорбцией с твердой фазы, а замедленный водообмен хвостохранилища будет приводить к ежегодному росту концентрации вещества.

С учетом кратности разбавления вод, сбрасываемых из хвостохранилища, в контрольном створе (3-х кратное) следует ожидать, что концентрация флотигама в этом створе будет достигать 0,13 мг/л, что в 3 раза больше ПДК.

Таким образом, внедрение флотационного дообогащения магнетитового концентрата приведет к непредсказуемым экологическим последствиям и к увеличению платы за загрязнение окружающей среды. В этой связи встает вопрос об экологической целесообразности такой модернизации производства и на сегодня этот проект был отклонен на стадии общественных слушаний.

5.5 Нормирование сброса техногенных вод с экологических и геохимических позиций

Нормирование сброса сточных вод в Российской Федерации в настоящее время осуществляется по методике [70] в соответствии с приказом МПР РФ №333 от 17.12.2007 г. В этой методике предложено рассчитывать допустимую концентрацию загрязняющего вещества ($C_{\text{НДС}}$) в контрольном створе: $C_{\text{НДС}} = n(C_{\text{ПДК}} - C_{\text{ф}}) + C_{\text{ф}}$, где $C_{\text{ПДК}}$ – предельно допустимая концентрация загрязняющего вещества в воде, $C_{\text{ф}}$ – фоновая концентрация загрязняющего вещества, n – кратность разбавления сточных вод в контрольном створе. Собственно, нормируемый допустимый сброс веществ (НДС) устанавливается как произведение объема сточных вод (q) на $C_{\text{НДС}}$: $\text{НДС} = q \cdot C_{\text{НДС}}$. Если сбросы предприятия не превышают НДС, то оно платит за загрязнение водной среды по обычному тарифу, если же они выше НДС, то в повышенном размере.

Важным условием при нормировании допустимого сброса загрязняющих веществ является правильный выбор компонентов, отражающих загрязнение водного объекта. Обычно этот перечень устанавливается контролирующими органами формально без учета специфики вод и характера загрязнения. Ряд специалистов предлагают нормировать только те вещества, для которых зафиксированы случаи превышения ПДК [136]. При этом необходимо помнить, что в поверхностных водах могут присутствовать вещества, природные (фоновые) концентрации которых превышают ПДК. Учет такого рода компонентов в расчете НДС приводит к необоснованным санкциям к предприятию за сброс «загрязняющих» веществ природного происхождения.

Для Костомукшского ГОКа установленный перечень нормируемых компонентов включает 17 показателей: взвешенные вещества, БПК_{полн}, SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , Fe, Li, K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn, Ni, сухой остаток и нефтепродукты. Перечень достаточно обширный и многие параметры в нем не отражают специфику техногенных вод и их влияние на химический состав водоприемников. В частности, эти воды характеризуются очень низкими показателями содержания ОВ, в том числе и по БПК₅, и техногенное влияние приводит, наоборот, к снижению содержания ОВ по сравнению с природным. В связи с аномальным соотношением главных катионов поступление Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ следует считать положительным, а не отрицательным моментом. Содержание взвешенных веществ находится на очень низком уровне, отвечающем региональному, несмотря на то, что в хвостохранилище сбрасывается отработанная пульпа. Само хвостохранилище является очень хорошим отстойником и, кроме этого, сброс воды из него осуществляется через систему отстойников в хвостохранилище и оз. Окуневом. Что касается сухого остатка, то он напрямую связан только с минерализацией воды, в связи с низкой концентрацией ОВ в техногенных водах. Что касается Cl^- , то они вообще не имеют никакого отношения к техногенному влиянию, их концентрации стабильны и низки во всех водах. Аммоний, нитриты, Fe, Mn в системе р. Кенти находятся на уровне региональных фоновых величин и их рассмотрение также не

целесообразно. Исходя из вышеизложенного, из указанного перечня может быть исключено 12 показателей. Поэтому, на наш взгляд, действующая в настоящее время система нормирования допустимого сброса загрязняющих веществ с техногенными водами Костомукшского ГОКа, учитывающая большое количество показателей, не совсем оправдана. Для этих целей достаточно использовать всего 5 показателей (K^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Li, Ni), которые отражают специфику производства и его влияние на водную среду.

Второй аспект, который имеет значение для расчета $C_{ндс}$, – это выбор контрольного створа. Обычно за него принимают створ в 500 м от выпуска сточных вод. Что касается Костомукшского ГОКа, то контрольный створ установлен в оз. Окуневом и фактически он не учитывает поступление загрязненных вод с северо-западным каналом в оз. Поппалиярви. Поэтому для Костомукшского ГОКа контрольный створ должен находиться в оз. Поппалиярви или в протоке, соединяющей это озеро с оз. Юриккаярви.

Третий момент, который необходимо учитывать, – это поступление веществ от всех источников загрязнения. Для Костомукшского ГОКа имеется 4 источника: фильтрационные воды, хвостохранилище, южный и северо-западный каналы. Средневзвешенный состав и объемы вод, поступающие от этих источников представлен в таблице 5.6.

Таблица 5.6. Средневзвешенный состав и объемы техногенных вод Костомукшского ГОКа

Объект	V, млн. м ³	K^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	Ni	Li
		мг/л		мгN/л	мкг/л	
Вода хвостохранилища	13.1	128.7	132.5	6.76	4.2	69
Фильтрационные воды	2.0	157.1	276.8	0.03	4.2	6
Северо-западный канал	8.0	27.0	55.9	0.22	1.2	10
Южный канал	15.5	37.4	90.0	1.62	2.7	12
	38.6	Средневзвешенные концентрации				
		72.4	107.1	3,00	3,0	31

Проведем нормирование допустимого сброса техногенных вод Костомукшского ГОКа по методике [70] с учетом региональных и

общероссийских ПДК по 5 показателям (K^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Li, Ni). Кратность разбавления средневзвешенного состава техногенных вод в оз. Поппалиярви определим по химическим показателям. В среднем по 5 показателям оно равно 1,4. Расчеты $C_{НДС}$ для оз. Поппалиярви с учетом региональных и общероссийских ПДК представлен в таблице 5.7.

Таблица 5.7. $C_{НДС}$ для оз. Поппалиярви

	K^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	Li	Ni
	мг/л		мгN/л	мкг/л	
$C_{НДС}$ 1 (ПДК)	69,8	139	12,6	112	13,8
$C_{НДС}$ 2 (РПДК)	6,8	21,4	0,42	8,2	2,6
$C_{набл}$ оз. Поппалиярви	51,3	82,2	2,3	24	1,7
$C_{набл}/C_{НДС}$ 1	0,69	0,60	0,18	0,21	0,12
$C_{набл}/C_{НДС}$ 2	7,1	3,8	5,5	2,9	0,65
НДС 1, т/год	2694	5365	486	43	0,53
НДС 2, т/год	262	826	16	0,32	0,10
Фактический сброс, т/год	2795	4134	116	1,2	0,12

Как видно из таблицы 5.6, НДС 1 для K^+ и SO_4^{2-} близок к фактическому их сбросу, а по NO_3^- , Li и Ni намного больше, чем сброс. В то же время НДС 2 для K^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- и Li, установленный по РПДК, намного меньше фактического сброса, а по Ni наблюдаются близкие их значения. В связи с тем, что для расчета $C_{НДС}$ 1 используется ПДК, значения которых зачастую намного больше фона элементов, то получаемая величина НДС 1 значительно выше, чем НДС 2. Последняя величина является более строгой и обоснованной с геохимических и экологических позиций.

В методике [70] фактически рассматриваются концентрации, которые должны отвечать нормируемому допустимому сбросу загрязняющих веществ, но в ней ничего не говорится о допустимых объемах сброса сточных вод. Если имеем высокую кратность разбавления, то плата за загрязнение воды будет меньше, чем при низком разбавлении, несмотря на то, что в водную среду может поступать одно и тоже количество веществ. Попытаемся оценить допустимый сброс сточных вод как с учетом их загрязнения, так и объема.

В качестве допустимого объема сброса сточных вод следует принимать такой их объем, когда $ИЗВ_{рег} = 1,0$. Применительно к системе р. Кенти, согласно данным таблицы 3.19, во всех ее объектах превышен объем допустимого сброса техногенных вод и только для оз. Ср. Куйто он меньше. Верхние озера системы (Окуневое и Поппалиярви) очень маленькие с небольшим стоком, поэтому они всецело находятся под влиянием техногенных вод. Нижние озера (Койвас и Кенто) – большие со значительным годовым стоком, поэтому в них меньшее превышение допустимого объема сброса техногенных вод. Если ориентироваться на замыкающий створ системы р. Кенти (оз. Кенто), то необходимо уменьшить объем сброса техногенных вод в 2 раза до достижения значения $ИЗВ_{рег}$, равному единице. Выполнить данное требование не представляется возможным, поскольку попуски воды из хвостохранилища осуществляются по технологическим причинам во избежание затопления насосной станции оборотного водоснабжения комбината.

$ИЗВ_{рег}$ отражает загрязнение воды в водном объекте, но он не показывает, какой имеется объем загрязненных вод. Поэтому целесообразно ввести критерий нормируемого количества загрязненных вод (КЗВ) как произведение $ИЗВ_{рег}$ на среднегодовой сток: $КЗВ = ИЗВ_{рег} \cdot V_{ст}$. Этот критерий показывает, какому количеству разбавленных техногенных вод будет соответствовать $ИЗВ_{рег} = 1$ или до какого объема следует разбавить загрязненные воды, чтобы $ИЗВ_{рег}$ стал равным 1. Расчеты КЗВ для водных объектов системы р. Кенти (таблица 5.8) показали близкие их значения независимо от месторасположения озер (вблизи выпусков техногенных вод или вдали). В среднем по системе КЗВ составляет 302 млн. м³/год и отличие КЗВ для отдельных водных объектов не превышает 6% от среднего значения.

Таблица 5.8. Среднемноголетнее (1994-2009 гг.) содержание компонентов в озерах системы р. Кенти, $ИЗВ_{рег}$ и объем стока ($V_{ст}$) из озер

Озеро	K^+	SO_4^{2-}	NO_3^-	Li	Ni	$V_{ст}$, млн. м ³ /год	$ИЗВ_{рег}$	КЗВ, млн. м ³ /год
	мг/л		мгN/л	мкг/л				
Окуневое	86,5	139,7	3,28	36	3,0	32,1	8,8	282
Поппаллярви	51,3	82,2	2,27	25	1,7	57,2	5,6	320
Койвас	26,0	44,5	0,73	14	0,7	119	2,6	309
Кенто	16,4	24,6	0,27	9	0,6	198,6	1,5	298

Расчет КЗВ можно выполнить непосредственно и для сточных вод с учетом всех источников поступления загрязняющих веществ. Общий объем техногенных вод Костомукшского ГОКа составляет 38,6 млн. м³/год, а отвечающее им $ИЗВ_{рег} = 7,6$, тогда КЗВ, рассчитанное для этих вод, будет достигать 293 млн. м³/год. Это значение близко к КЗВ, рассчитанное для озер системы.

Предложенный вариант оценки последствий загрязнения водной среды имеет свои преимущества. Во-первых, учитывается региональная специфика вод, во-вторых, рассматривается как объем загрязненных вод, так и степень их загрязнения, в-третьих, не имеет значения, по каким компонентам осуществляется расчет $ИЗВ_{рег}$, в-четвертых, нет принципиального значения, где устанавливается контрольный створ, как это имеет место в существующей методике [70]. По КЗВ можно взимать и плату за сброс загрязняющих веществ, установив единый тариф за единицу объема загрязненных вод, рассчитанного по $ИЗВ_{рег}$. Представленная методика является более простой и надежной, чем методика [70]. В последней имеются такие неопределенные параметры как кратность разбавления сточных вод и фоновые концентрации. Расчет кратности разбавления сточных вод выполняется по методике А.В. Караушева для рек, для озер она не применима. Если водный объект подвержен загрязнению от других источников, то $C_{фон}$ отражает и их влияние и таким образом $C_{ндс}$ по одним и тем же компонентам при увеличении числа загрязнителей будет постоянно расти, а, следовательно, будет увеличиваться и НДС. Для расчета $C_{ндс}$ обычно предприятия запрашивают

гидрологическую информацию и фоновые концентрации у Гидрометеоцентра или других организаций. Здесь также могут быть определенные сложности и неточности.

Таким образом, оценку загрязнения водной среды в зоне действия Костомукшского ГОКа и нормирование сброса техногенных вод необходимо осуществлять по 5 показателям (K^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Li, Ni). С учетом $ИЗВ_{рег}$ и объема загрязненных вод можно установить нормируемое количество загрязненных вод.

Заключение

В диссертационной работе приведен литературный обзор различных методик оценки загрязнения водных объектов. Дана характеристика водоемов, находящихся в зоне влияния Костомукшского ГОКа, описаны источники загрязнения, среди которых выделены газовые и пылевидные выбросы в атмосферу, техногенные воды и отвалы вскрышных пород. Выполнена оценка влияния комбината на окружающую среду, которое привело к изменению химического состава воды хвостохранилища и системы р. Кенти за многолетний период, а также установлены токсичность техногенных вод и загрязнение водоемов системы с использованием различных методических подходов. В работе дано описание физико-химических и геохимических процессов формирования химического состава воды при технологической переработке железной руды, складировании отходов производства и водных объектов системы р. Кенти. Предложены мероприятия по снижению негативного воздействия Костомукшского ГОКа на окружающую среду.

На основании результатов диссертационного исследования можно сформулировать следующие выводы:

1. Для оценки загрязнения водоемов в зоне действия предприятий следует использовать методику, учитывающую региональный фон элементов и их ПДК для рыбохозяйственных водоемов, позволяющую более надежно выявлять последствия антропогенного влияния.
2. В результате поступления техногенных вод Костомукшского ГОКа в систему р. Кенти в ней сформировался генетически близкий сульфатно-калиевый тип вод с повышенными более чем на порядок содержанием NO_3^- , Li и величиной $\Sigma_{\text{и}}$, а также с аномальным соотношением главных катионов по сравнению с фоновыми показателями. К природным факторам формирования вод можно отнести разбавление техногенных вод природными, утилизация части азотсодержащих веществ, увеличение концентрации Al . К техногенным – снижение содержания органического вещества, поступление K^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Li , Ni . К техногенно-при-

родным – высокое поступление тяжелых металлов и Al из отвалов вскрышных пород с кислыми фильтрационными водами и быстрое осаждение их гидроксидов в результате нейтрализации этих вод на дневной поверхности.

3. В виду особенностей состава техногенных вод основным мероприятием по снижению их токсического действия может быть их разбавление природными водами, что собственно и используется на Костомукшском ГОКе. Добавление солей Ca, Mg будет способствовать оптимизации соотношения ионов щелочно-земельных и щелочных металлов, и снижать токсический эффект. Для этих целей возможно использование отходов сероочистки.
4. Внедрение флотационного дообогащения магнетитового концентрата методом обратной флотации – нецелесообразно по причине негативных экологических последствий в результате поступления и накопления в водной среде токсичных флотореагентов.
5. Установлены компоненты (K^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Li, Ni) и показатели ($\Sigma_{и}$, соотношение главных катионов), наиболее полно отражающие специфику производства Костомукшского ГОКа и его влияние на водную среду, по которым следует вести расчет нормируемого допустимого сброса техногенных вод.
6. Разработана новая методика нормирования допустимого сброса техногенных вод, учитывающая региональную специфику вод и ПДК элементов для рыбохозяйственных водоемов. Нормируемое количество загрязненных вод определяется как произведение регионального индекса загрязнения техногенных вод (по их средневзвешенному составу) на их годовой объем. По полученному объему загрязненных вод устанавливается и плата за загрязнение водной среды. Предложенная методика является простой, универсальной и может быть использована для любых регионов и типов сточных вод, а также для оценки последствий аварий на водных объектах.
7. Для получения воспроизводимых данных по содержанию сульфатов модифицирована методика их фотометрического определения с $BaCl_2$ и сульфоназо III. Рекомендовано последовательное добавление реактивов и использование разности

оптических плотностей в максимуме (640 нм) и минимуме (615 нм) спектра поглощения комплекса Ba^{2+} с сульфоназо III.

Результаты работы могут быть использованы при разработке нормативных документов по спектрофотометрическому определению сульфатов с $BaCl_2$ и сульфоназо III, по оценке загрязнения водных объектов, по расчету НДС техногенных вод. Рекомендации по минимизации негативного воздействия Костомукшского ГОКа на водную среду могут быть внедрены на этом предприятии.

Список литературы

1. Абакумов, В.А. Гидробиологический мониторинг пресных вод и пути его совершенствования / В.А. Абакумов, Л.М. Сущеня // Экологические модификации и критерии экологического нормирования: Тр. Междунар. симпоз. – Л.: Гидрометеиздат, 1991. – С. 41–51.
2. Авдохин, В.М. Обратная катионная флотация тонкодисперсных железорудных концентратов / В.М. Авдохин, С.А. Губин // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2006. – №5. – С. 324–331.
3. Адсорбционно-каталитический способ очистки дымовых выбросов от диоксида серы / А.Ю. Кочетков, Р.П. Кочеткова, Н.А. Коваленко и др. // ЭКиП: Экология и промышленность России. – 2008. – №5. – С. 18–21.
4. Алекин, О.А. Основы гидрохимии / Алекин О.А. – Л.: Гидрометеиздат, 1970. – 442 с.
5. Алексеев, В.А. Основы биоиндикации качества вод на уровне организмов / В.А. Алексеев // Водные ресурсы. – 1984а. – №2. – С. 107–121.
6. Алексеев, В.А. Система таксобности и ее место в унифицированной системе качества вод СССР / В.А. Алексеев // Водные ресурсы. – 1984б. – №5 – С. 76–87.
7. Басаргин, Н.Н. Титриметрический микрометод определения серы в фосфор- и мышьяксодержащих органических соединениях с новым индикатором нитхромазо / Н.Н. Басаргин, К.Ф. Новикова // ЖАХ. –1966. – Т. 21, вып. 4. – С. 473–478.
8. Буренин, В.В. Очистка воздуха от производственной пыли, токсичных паров и газов с помощью фильтров-пылегазоуловителей / В.В. Буренин // ЭКиП: Экология и промышленность России. – 2008. – №9. – С. 7–11.
9. Былинкина, А.А. О приемах графического изображения аналитических данных о состоянии водоемов / А.А. Былинкина, С.М. Драчев, А.И. Ицкова // Материалы 16-го гидрохим. совещ. – Новочеркасск, 1962. – С. 8–15.

10. Вислянская, И.Г. Водоемы района Костомукши. Озерно-речная система Кенти. Характеристика биоценозов. Фитопланктон / И.Г. Вислянская // Современное состояние водных объектов Республики Карелия. По результатам мониторинга 1998-2006 гг. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2007. – С. 112–115.
11. Влияние техногенных вод горно-обогатительного комбината на водоемы системы реки Кенти / Под ред. В.И. Кухарева. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 1995. – 100 с.
12. Воробейник, Е.Л. Экологическое нормирование техногенных загрязнений наземных экосистем / Е.Л. Воробейник, О.Ф. Садыков, М.Г. Фарафонов – Екатеринбург: УИФ Наука, 1994. – 380 с.
13. Временные методические указания по комплексной оценке качества поверхностных и морских вод. Утв. Госкомгидрометом СССР 22.09.1986 г. № 250-1163. – М., 1986. – 5 с.
14. Гагарина, О.В. Обзор методов комплексной оценки качества поверхностных вод / О.В. Гагарина // Науки о Земле. – 2005. – № 11. – С. 45–58.
15. Гагарина, О.В. Анализ временной динамики и пространственной изменчивости качества поверхностных вод Удмуртии: автореф. дис. ... канд. географ. наук. / Гагарина Ольга Вячеславовна – Ижевск, 2007. – 22 с.
16. Геология и металлогения района Костомукшского железорудного месторождения. – Петрозаводск: Карелия, 1981. – 143 с.
17. Горьковец, В.Я. Путеводитель геологических экскурсий по архею в районе Костомукшского железорудного месторождения / В.Я. Горьковец, М.Б. Раевская – Петрозаводск, 1992. – 36 с.
18. ГОСТ 17.1.1.01–77 (СТ СЭВ 3544-82) Охрана природы. Гидросфера. Использование и охрана вод. Основные термины и определения. [Электронный ресурс]. – 9 с. – Режим доступа: <http://standartgost.ru/>.
19. ГОСТ 27065-86 Качество вод. Термины и определения. – М.: Издательство стандартов, 1987. – 8 с.

20. Государственный доклад о состоянии окружающей среды Республики Карелия в 2006 году. – Петрозаводск, 2007. – 308 с.
21. Государственный доклад о состоянии окружающей среды Республики Карелия в 2007 году. – Петрозаводск, 2008. – 304 с.
22. Государственный доклад о состоянии окружающей среды Республики Карелия в 2008 году. – Петрозаводск, 2009. – 288 с.
23. Государственный доклад о состоянии окружающей среды Республики Карелия в 2009 году. – Петрозаводск, 2010. – 296 с.
24. Государственный доклад о состоянии окружающей среды Республики Карелия в 2010 году. – Петрозаводск, 2011. – 292 с.
25. Дедкова, В.П. Фотометрическое определение сульфат-ионов реагентом органиловым К / В.П. Дедкова, Т.Г. Акимова, С.Б. Савин // ЖАХ. – 1982. – Т. 36, №7. – С. 1358–1361.
26. Дривер, Дж. Геохимия природных вод. / Дж. Дривер – М.: Мир, 1985. – 440 с.
27. Дубровина, Л.В. Факторы токсичности для гидробионтов техногенных вод Костомукшского ГОКа / Л.В. Дубровина, Н.М. Калинкина, П.А. Лозовик // Влияние техногенных вод горно-обогатительного комбината на водоемы системы реки Кенти. – Петрозаводск, 1995. – С.15–25.
28. Емельянова, В.П. Оценка качества поверхностных вод суши по гидрохимическим показателям / В.П. Емельянова, Г.Н. Данилова, Т.Х. Колесникова // Гидрохимические материалы. – Л.: Гидрометеиздат, 1983. – Т.88. – С.119–129.
29. Есть ли экологический смысл у общенациональных рыбохозяйственных ПДК? / И.В. Волков, И.Н. Заличева, Н.К. Шустова, Т.Б. Ильмаст // Экология. –1996. – №5. – С. 350–354.
30. Жизнь растений. Том 1. Введение. Бактерии и актиномицеты. / Под ред. А.Л. Тахтаджяна. – М.: Просвещение, 1974. – 487 с.

31. Жмур, Н.С. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости цериодафний / Н.С. Жмур – М.: АКВАРОС, 2001. – 52 с.
32. Замолодчиков, Д.Г. Оценка экологически допустимых уровней антропогенного воздействия на пресноводные экосистемы / Д.Г. Замолодчиков // Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. – СПб.: Гидрометеиздат, 1993. – Т. XV. – С. 214–233.
33. Зоммер, Е.А. Теоретические и экспериментальные предпосылки к разработке экологически обоснованных региональных ПДК / Е.А. Зоммер // Вторая Всесоюзная конференция по рыбохозяйственной токсикологии: Тез. докл. – СПб, 1991. – Т. 1. – С. 224–226.
34. Иванов, В.В. Экологическая геохимия элементов. Книга 1. S – элементы. – М.: Недра, 1994. – 304 с.
35. Ивантер, Э.В. Основы биометрии: введение в статистический анализ биологических явлений и процессов. / Э.В. Ивантер, А.В. Коросов – Петрозаводск: Изд-во ПГУ, 1992. – 168 с.
36. Исследование техногенного воздействия железорудных карьеров Европейской части России на окружающую среду / Г.В. Калабин, В.Е. Воробьев, А.В. Джанянц, М.Г. Салазкин // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2002. – №12. – С. 8–13.
37. Источники поступления минеральных компонентов в техногенные воды Костомукшского ГОКа и их влияние на гидробионтов / В.Я. Горьковец, М.Б. Раевская, Н.М. Калинкина и др. // Карелия и РФФИ. –Петрозаводск, 2002. – С. 22–23.
38. Калабин, Г.В. Введение в экологию и охрану окружающей среды в промышленно развитых регионах / Г.В. Калабин // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 1995. – №1. С. 10–19.
39. Калинкина, Н.М. Использование тест-объекта *Ceriodaphnia affinis lillijborg* при биотестировании техногенных вод горнорудного производства / Н.М.

- Калинкина // Водная среда: обучение для устойчивого развития. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2010. – С. 48–52.
40. Каминский, В.С. Состав и качество поверхностных вод: Понятие «качество» воды / В.С. Каминский // Основы прогнозирования качества поверхностных вод. – М.: Наука, 1982. – С. 6–22.
 41. Кимстач, В.А. Классификация качества поверхностных вод в странах Европейского экономического сообщества / В.А. Кимстач – СПб.: Гидрометеиздат, 1993. – 48 с.
 42. Комплексные оценки качества поверхностных вод / Под ред. А.М. Никанорова. – Л.: Гидрометеиздат, 1984. – 134 с.
 43. Константинов, А.С. Общая гидробиология / А.С. Константинов – М., 1967. – 431 с.
 44. Корж, В.Д. Расчет соотношений химических компонентов морской воды, переходящих из океана в атмосферу при испарении / В.Д. Корж // Океанология. – 1971. – Т. 11, вып. 5. – С. 881–888.
 45. Критерии комплексной оценки качества поверхностных пресных вод / В.Н. Жукинский, О.П. Окснюк, Г.Н. Олейник, С.И. Кошелева // Самоочищение и биоиндикация загрязненных вод. – М.: Наука, 1980. – С. 57–63.
 46. Кузьмич, В.Н. О совершенствовании системы природоохранного нормирования / В.Н. Кузьмич // Вопросы экологического нормирования и разработка системы оценки состояния водоемов. – М.: Товарищество научных изданий КМК, 2011. – С. 143–150.
 47. Кулакова, Н.Е. Спектрофотометрическое определение сульфатов в атмосферных осадках / Н.Е. Кулакова, А.В. Лебедева, П.А. Лозовик // Водная среда: обучение для устойчивого развития. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2010. – С. 133–137.
 48. Кулакова, Н.Е. Разбавление техногенных вод Костомукшского ГОКа в системе р. Кенти / Н.Е. Кулакова // Водная среда: обучение для устойчивого развития. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2010. – С. 123–126.

49. Кулакова, Н.Е. Оценка загрязнения водных объектов района Костомукши по кратности разбавления техногенных вод / Н.Е. Кулакова // Водная среда и природно-территориальные комплексы: исследование, использование, охрана. – Петрозаводск, 2011. – С. 64–67.
50. Кулакова, Н.Е. Экспериментальное выщелачивание руды Костомукшского и Корпангского железорудных месторождений / Н.Е. Кулакова, П.А. Лозовик // Труды КарНЦ РАН. – 2011. – № 4. – С. 98–102.
51. Кулакова, Н.Е. Анализ влияния Костомукшского горно-обогатительного комбината на окружающую среду с учетом природно-техногенных факторов формирования и трансформации вод / Н.Е. Кулакова, П.А. Лозовик // Вода: химия и экология. – 2012. – №2. – С. 18–25.
52. Кулакова, Н.Е. Поступление минеральных веществ в результате выщелачивания из руды Костомукшского и Корпангского месторождений / Н.Е. Кулакова, П.А. Лозовик // Концепции естественнонаучного образования в вузе и школе в условиях перехода на Федеральные государственные стандарты: сб. ст. науч.-практич. конф., посвящ. 80-летию естественно-географич. фак. КГПА. 6-7 ноября 2012 г. – Петрозаводск: Издательство КГПА, 2012. – С. 102–107.
53. Куликова, Т.П. Водоемы района Костомукши. Озерно-речная система Кенти. Характеристика биоценозов. Зоопланктон / Т.П. Куликова, Н.М. Калинкина // Состояние водных объектов Республики Карелия. По результатам мониторинга 1998-2006 гг. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2007. – С. 115–124.
54. Лозовик, П.А. Влияние соотношения катионов и минерализации воды на токсичность ионов калия / П.А. Лозовик, Л.В. Дубровина // Экологическая химия. – 1998. – Т. 7, №4. – С. 243–249.
55. Лозовик, П.А. Водоемы района Костомукши. Химический состав озерно-речной системы р. Кенти / П.А. Лозовик, М.В. Калмыков // Современное состояние водных объектов Республики Карелия. По результатам мониторинга 1998-2006 гг. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2007. – С. 106–111.

56. Лозовик, П.А. Определение региональных предельно допустимых концентраций загрязняющих веществ на примере Карельского гидрографического района / П.А. Лозовик, А.В. Платонов // Геоэкология. – 2005. – №6. – С. 527–532.
57. Лозовик, П.А. Гидрогеохимические критерии состояния поверхностных вод гумидной зоны и их устойчивости к антропогенному воздействию: автореф. дис. ... докт. хим. наук. / Лозовик Петр Александрович – М., 2006. – 56 с.
58. Лозовик, П.А. Развитие методов химического анализа природных и загрязненных вод / П.А. Лозовик, Н.А. Ефременко, С.В. Басова и др. // Материалы юбилейной конф., посвящ. 15-летию ИВПС и 60-летию КарНЦ РАН «Водные ресурсы Европейского Севера России: итоги и перспективы исследований». – Петрозаводск, 2006. – С. 92–110.
59. Лозовик, П.А. Поступление химических веществ с атмосферными осадками на территории Карелии / П.А. Лозовик, И.Ю. Потапова // Водные ресурсы. – 2006. – Т. 33, № 1. – С. 111–118.
60. Лозовик, П.А. Водоемы района Костомукши. Озерно-речная система Кенти. Общая характеристика / П.А. Лозовик // Современное состояние водных объектов Республики Карелия. По результатам мониторинга 1998-2006 гг. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2007. – С. 99–100.
61. Лозовик, П.А. Водоемы района Костомукши. Озерно-речная система Кенти. Химический состав техногенных вод / П.А. Лозовик, М.В. Калмыков, Л.В. Дубровина // Состояние водных объектов Республики Карелия. По результатам мониторинга 1998-2006 гг. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2007. – С. 100–106.
62. Лозовик, П.А. Водоемы района Костомукши. Озерно-речная система Кенти. Химический состав воды озерно-речной системы р. Кенти / П.А. Лозовик, М.В. Калмыков // Состояние водных объектов Республики Карелия. По результатам мониторинга 1998-2006 гг. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2007. – С. 106–112.

63. Лозовик, П.А. Оценка загрязнения водных объектов с использованием различных методических подходов на примере системы р. Кенти / П.А. Лозовик, Н.Е. Кулакова // Матер. науч.-практич. конф. «Современные фундаментальные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод России». Часть 2. – Ростов-на-Дону, 2009. – С. 75–78.
64. Лозовик, П.А. Многолетняя динамика изменения режима системы р. Кенти под влиянием техногенных вод Костомукшского ГОКа / П.А. Лозовик, М.В. Калмыков, Н.Е. Кулакова // Материалы III-ей Всероссийской конференции «Экологические проблемы Северных регионов и пути их решения». Часть 1. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2010. – С. 203–208.
65. Лозовик, П.А. Исследование процессов переноса и трансформации лигносульфонатов в воде Онежского озера / П.А. Лозовик, Н.Е. Кулакова // Водные ресурсы. – 2013. – №2 – С. 216–222.
66. Лукьяненко, В.И. Экология водоемов. Охрана и рациональное использование рыбных запасов бассейна Волги. Концепции, цели, задачи / В.И. Лукьяненко – Н.Новгород: ННГУ, 1992. – 32 с.
67. Лукьяненко, В.И. Экологические ПДК и комплексный экологический мониторинг качества вод / В.И. Лукьяненко, Г.С. Розенберг, Г.П. Краснощеков // Волжский бассейн: экологическая ситуация и пути рационального природопользования. – Тольятти: ИЭВБ РАН, 1996. – С. 218–219.
68. Лурье, Ю.Ю. Химический анализ производственных сточных вод / Ю.Ю. Лурье, А.И. Рыбникова – М.: Химия, 1974. – 336 с.
69. М-03-505-119-08. Методика количественного химического анализа. Определение металлов в питьевой, минеральной, природной, сточной воде и в атмосферных осадках атомно-адсорбционным методом. – СПб, 2008. – 24 с.
70. Методика разработки нормативов допустимых сбросов веществ и микроорганизмов в водные среды для водопользователей. МПР России от 17.12.2007. – 41 с.

71. Моисеенко, Т.И. Экотоксикологический подход к нормированию антропогенных нагрузок на водоемы Севера / Т.И. Моисеенко // Экология. – 1998. – №6. – С. 452–461.
72. Моисеенко, Т.И. Экотоксикологический подход к оценке качества вод / Т.И. Моисеенко // Водные ресурсы. – 2005. – Т.32, №2. – С. 184–195.
73. Моисеенко, Т.И. Водная экотоксикология: теоретические принципы и практическое приложение / Т.И. Моисеенко // Водные ресурсы. – 2008. – Т.35, №5. – С. 554–565.
74. Моисеенко, Т.И. Концепция «здоровья» экосистемы в оценке качества вод и нормирования антропогенных нагрузок / Т.И. Моисеенко // Экология. – 2008. – №6. – С. 411–419.
75. Моисеенко, Т.И. Водная экотоксикология: теоретические и прикладные аспекты / Т.И. Моисеенко – М.: Наука, 2009. – 400 с.
76. Морозов, А.К. Водоемы района Костомукши. Озерно-речная система Кенти. Химический состав воды / А.К. Морозов // Современное состояние водных объектов Республики Карелия. По результатам мониторинга 1992-1997 гг. – Петрозаводск, 1998. – С. 129–133.
77. Никаноров, А.М. Комплексная оценка качества поверхностных вод суши / А.М. Никаноров, В.П. Емельянова // Водные ресурсы. – 2005. – Т. 32, №1. – С. 61–69.
78. Новиков, Ю.В. Методы исследования качества водоемов / Ю.В. Новиков, К.О. Ласточкина, З.Н. Болдина – М.: «Медицина», 1990. – 400 с.
79. Носков, А.С. Технологические методы защиты атмосферы от вредных выбросов на предприятиях энергетики / А.С. Носков, З.П. Пай – Новосибирск, 1996. – 156 с.
80. Озера Карелии: справочник / Под ред. Н.Н. Филатова, В.И. Кухарева. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2013. – 464 с.
81. Оксийок, О.М. Комплексная экологическая классификация качества поверхностных вод суши / О.М. Оксийок, В.Н. Жукинский, Л.П. Брагинский // Гидробиол. журн. – 1993. – Т.30, №2. – С. 213–221.

82. Оллиер, К. Выветривание / К. Оллиер – М.: Недра, 1987. – 348 с.
83. Онищенко, Г.Г. Влияние состояния окружающей среды на здоровье населения. Нерешенные проблемы и задачи / Г.Г. Онищенко // Гигиена и санитария. – 2003. – №1. – С.3–10.
84. О принципах регламентирования антропогенной нагрузки на водные экосистемы / И.В. Волков, И.Н. Заличева, В.С. Ганина и др. // Водные ресурсы. – 1993. – Т. 20, №6. – С. 707–713.
85. Опыт экологического нормирования антропогенного воздействия на качество воды (на примере водохранилищ Средней и Нижней Волги) / Г.С. Розенберг, И.А. Евланов, В.А. Селезнев и др. // Вопросы экологического нормирования и разработка системы оценки состояния водоемов. – М.: Товарищество научных изданий КМК, 2011. – С. 5–29.
86. Основы экогеологии, биоиндикации и биотестирования водных экосистем: учебное пособие / Под ред. В.В. Куриленко. – СПб: Изд-во С.-Петербур. университета, 2004. – 448 с.
87. Оценка качества воды по комплексным показателям / Ю.В. Новиков, С.И. Плитман, К.С. Ласточкина и др. // Гигиена и санит. – 1987. – № 10. – С. 7-11.
88. Пальшин, Н.И. Влияние Костомукшского ГОКа на экосистему р. Кенти. Гидрологические и гидрохимические аспекты / Н.И. Пальшин, Ю.А. Сало, В.И. Кухарев // Исследование и охрана водных ресурсов бассейна Белого моря (в границах Карелии). – Петрозаводск, 1994. – С. 140–161.
89. Патин, С.А. Влияние загрязнения на биологические ресурсы и продуктивность мирового океана / Патин С.А. – М.: Пищевая промышленность, 1979. – 304 с.
90. Патин, С.А. Мифы и реалии эколого-рыбохозяйственного нормирования качества водной среды / С.А. Патин // Вопросы экологического нормирования и разработка системы оценки состояния водоемов. – М.: Товарищество научных изданий КМК, 2011. – С. 151–155.
91. Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия

- (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. – М., ВНИРО, 1999. – 304 с.
92. Петрова Г.С., Бонвеч Т.В. Органические реактивы для определения неорганических ионов / Г.С. Петрова, Т.В. Бонвеч – М.: НИИТЭХИМ, 1970.
93. ПНД Ф 14.1:2.2-95 Методика выполнения измерений массовой концентрации общего железа в природных и сточных водах фотометрическим методом с о-фенантролином. – М., 1995 (издание 2004 г.). – 16 с.
94. ПНД Ф 14.1:2.112-97 Методика выполнения измерений массовой концентрации фосфат-ионов в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом восстановлением аскорбиновой кислотой. – М., 1997. – 15 с.
95. ПНД Ф 14.1:2:3:4.121.97 Методика выполнения измерений рН в водах потенциометрическим методом. – М., 1997 г. (издание 2004 г.) – 12 с.
96. ПНД Ф 14.1:2:4.137-98 Методика выполнения измерений массовой концентрации магния, кальция и стронция в питьевых, природных и сточных водах методом атомно-адсорбционной спектроскопии. – М., 1998 г. – 21 с.
97. ПНД Ф 14.1:2:4.139-98 Методика выполнения измерений массовых концентраций железа, кобальта, марганца, меди, никеля, серебра, хрома и цинка в пробах питьевых, природных и сточных вод методом пламенной атомно-адсорбционной спектроскопии. – М., 1998 (издание 2004 г.). – 20 с.
98. ПНД Ф 14.1:2:4.154-99 Методика выполнения измерений перманганатной окисляемости в пробах питьевых, природных и сточных вод титриметрическим методом. – М., 1999. – 14 с.
99. Поверхностные воды Калевальского района и территории Костомукши в условиях антропогенного воздействия. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2001. – 165 с.
100. Популярная медицинская энциклопедия / Под ред. Б.В. Петровского. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – 513 с.

101. Проссер, Л. Сравнительная физиология животных / Л. Проссер, Ф. Браун – М., 1967. – 766 с.
102. Пых, Ю.А. Об оценке состояния окружающей среды. Подходы к проблеме / Ю.А. Пых, И.Г. Малкина-Пых // Экология. – 1996. – №5. – С. 323–329.
103. РД 52.24.622-2001. Проведение расчетов фоновых концентраций химических веществ в воде водотоков. – Ростов-на-Дону, 2001. – 34 с.
104. РД 52.24.643-2002. Метод комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод по гидрохимическим показателям. – Ростов-на-Дону, 2002. – 50 с.
105. РД 52.24.383-2005 Массовая концентрация аммиака и ионов аммония в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом в виде индофенолового синего. – Ростов-на-Дону: Росгидромет 2005. – 35 с.
106. РД 52.24.419-2005 Массовая концентрация растворенного кислорода в водах. Методика выполнения измерений йодометрическим методом. – Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2005. – 23 с.
107. РД 52.24.433-2005 Массовая концентрация кремния в поверхностных водах суши. Методика выполнения измерений фотометрическим методом в виде желтой формы молибдодокремниевой кислоты. – Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2005. – 12 с.
108. РД 52.24.468-2005 Взвешенные вещества и общее содержание примесей в водах. Методика выполнения измерений массовой концентрации гравиметрическим методом. – Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2005. – 14 с.
109. РД 52.24.387-2006 Массовая концентрация фосфора общего в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом после окисления персульфатом калия. – Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2006. – 27 с.
110. РД 52.24.420-2006 Биохимическое потребление кислорода в водах. Методика выполнения измерений скляночным методом. – Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2006. – 23 с.

111. РД 52.24.381-2006 Массовая концентрация нитритов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с реактивом Грисса. – Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2006. – 26 с.
112. РД 52.24.380-2006 Массовая концентрация нитратов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с реактивом Грисса после восстановления в кадмиевом редуторе. – Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2006. – 34 с.
113. РД 52.24.493-2006 Массовая концентрация гидрокарбонатов и величина щелочности поверхностных вод суши и очищенных сточных вод. Методика выполнения измерений титриметрическим методом. – Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2006. – 42 с.
114. РД 52.24.364-2007 Массовая концентрация общего азота в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом после окисления персульфатом калия. – Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2007. – 39 с.
115. РД 52.24.365-2008 Массовая концентрация натрия и калия в водах. Методика выполнения измерений пламенно-фотометрическим методом. – Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2008. – 23 с.
116. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д. Семенова. – Л.: Гидрометеиздат, 1977. – 542 с.
117. Саэт, Ю.Е. Методические рекомендации по геохимическим исследованиям рудных месторождений при проведении геологоразведочных работ для оценки воздействия на окружающую среду горнодобывающих предприятий / Ю.Е. Саэт, Т.Л. Онищенко, Е.П. Янин – М.: ИМГРЭ, 1986. – 99 с.
118. Селезнева, А.В. Учет региональных особенностей при нормировании антропогенной нагрузки на водные объекты / А.В. Селезнева, В.А. Селезнев // Вопросы экологического нормирования и разработка системы оценки состояния водоемов. – М.: Товарищество научных изданий КМК, 2011. – С. 167–170.
119. Скадовский С.Н. Экологическая физиология водных организмов. – М., 1955. – 338 с.

120. Стайер, Л. Биохимия / Л. Стайер – М., 1985. – С. 304–308.
121. Стороганов, Н.С. Проблемы водной токсикологии в свете экологической физиологии / Н.С. Стороганов // Гидробиологический журнал. – 1967. – Т. 3. №5. – С. 34–41.
122. Стороганов Н.С. Биологический аспект проблемы нормы и патологии в водной токсикологии / Н.С. Стороганов // Теоретические проблемы водной токсикологии. – М.: Наука, 1983. – С. 5-21.
123. Фадеева, М.А. Мониторинг состояния воздушной среды в районе Костомукшского горно-обогатительного комбината (КГОКа) с использованием лишайников / М.А. Фадеева // Биоэкологические аспекты мониторинга лесных экосистем Северо-Запада России. – Петрозаводск, 2001. – С. 209–224.
124. Феоктистов, В.М. О химическом составе воды верхнего участка системы р. Кенти / В.М. Феоктистов, Р.Г. Ипатова // Исследование некоторых элементов экосистемы Белого моря и его бассейна. Опер.-информ. материалы. – Петрозаводск, 1985. – С. 45–47.
125. Феоктистов, В.М. О содержании микроэлементов в водотоках Костомукшского железорудного месторождения / В.М. Феоктистов, А.К. Морозов // Исследование некоторых элементов экосистемы Белого моря и его бассейна: опер.-информ. материалы. – Петрозаводск, 1985. – С. 48–50.
126. Феоктистов, В.М. Режим эксплуатации хвостохранилища Костомукшского ГОКа. Практические рекомендации / В.М. Феоктистов, Ю.А. Сало – Петрозаводск, 1990. – 42 с.
127. Феоктистов, В.М. Влияние Костомукшского ГОКа на водную систему Кенти-Кенто / В.М. Феоктистов, Т.М. Тимакова, А.И. Калугин // Водные ресурсы Карелии и экология. – Петрозаводск, 1992. – С. 63–78.
128. Формирование качества поверхностных вод и донных отложений в условиях антропогенных нагрузок на водосборы арктического бассейна / Т.И. Моисеенко, И.В. Родюшкин, В.А. Даувальтер, Л.П. Кудрявцева – Апатиты, 1996. – 263 с.

129. Форощук, В.П. Водоохранная деятельность и экологическое нормирование качества водной среды / В.П. Форощук // Гидробиол. журн. – 1989. – Т. 25, №1. – С. 36–41.
130. Фрумин, Г.Т. Оценка состояния водных объектов и экологическое нормирование / Фрумин Г.Т. – СПб.: Синтез, 1998. – 96 с.
131. Фрумин, Г.Т. Экологически допустимые уровни воздействия металлами на водные экосистемы / Фрумин Г.Т. // Биол. внутр. вод. – 2000. – №1. – С. 125–134.
132. Харкевич, Н.С. Современный гидрологический и гидрохимический режим вод бассейна р. Кенти: опер.-информ. материалы. / Н.С. Харкевич, В.А. Фрейндинг, М.И. Басов – Петрозаводск, 1980. – С. 25–28.
133. Харкевич, Н.С. Об изменениях в химическом составе воды озер бассейна р. Кенти в связи с антропогенным воздействием / Н.С. Харкевич, И.Ф. Митина // Исследования Онежской губы и водоемов бассейна Белого моря: опер.-информ. материалы. – Петрозаводск, 1984. – С. 20–22.
134. Шитиков, В.К. Количественная гидроэкология: методы системной идентификации / В.К. Шитиков, Г.С. Розенберг, Т.Д. Зинченко – Тольятти: ИЭВБ РАН, 2003. – 463 с.
135. Шварцев, С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза / С.Л. Шварцев – М.: Недра, 1998. – 366 с.
136. Экологическое нормирование: методы расчета допустимых сбросов загрязняющих веществ в поверхностные водные объекты суши. Часть I. / О.Г. Савичев, К.И. Кузеванов, А.А. Хващевская, В.В. Янковский –Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2009. – 108 с.
137. Янин, Е.П. Введение в экологическую геохимию / Е.П. Янин – М.: ИМГРЭ, 1999. – 68 с.
138. Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). 2003b. Guidance document n. 7. Monitoring under the Water Framework Directive. European Communities, Luxembourg. Режим доступа: <http://europa.eu>

139. Dudka, S. Environmental impacts of metal ore mining and processing: a review / S. Dudka, D.C. Adriano // *J. Environ. Qual.* – 1997. – V. 26. – P. 590–602.
140. Feoktistov, V.M. Snow contamination caused by an ore-dressing mill / V.M. Feoktistov, I.P. Lazareva // *Acidification of inland waters.* – Helsinki, 1994. – P. 51–60.
141. Hatva, T. Iron and manganese in groundwater in Finland: Occurrence in glacial aquifers and removal by biofiltration / T. Hatva – National board of waters and the environment, Finland, Helsinki, 1989.
142. Heinonen, P. The development of a new water quality classification system for Finland / P. Heinonen, S. Herve // *Wat. Sci. Tech.* – 1994. – V. 30, № 10. – P. 21–24.
143. Intercomparison 1226: pH, Cond, Alk, NO₃-N, Cl, SO₄, Ca, Mg, Na, K, TOC, Al, Fe, Mn, Cd, Pb, Cu, Ni, and Zn // Norwegian Institute for Water Research, 2012. – 90 p.
144. Kleinmann, R.L.P. Biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation / R.L.P. Kleinmann, D.A. Crerar, R.R. Pacelli // *Mining Engineering.* – 1981. – V. 33. – P. 300–305.
145. Lowson, R. Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen / R. Lowson // *Chem. Rev.* – 1982. – V. 82, № 6. – P. 461–497.
146. McKay D.R., Halpern J. *Trans. of the Metallurg. Society of AIME.* – 1959. – V. 212, №3. –P. 301–309.
147. Singer, P.C. The rate determining step in the production of acidic mine wastes / P.C. Singer, W. Stumm // *Amer. Chem. Soc., Div. Fuel. Chem.* – 1969. – V.13. – P. 80–87.
148. Singer, P.C. Acidic mine drainage: the rate-determining step / P.C. Singer, W. Stumm // *Science.* – 1970. – V. 167. – P. 1121–1123.
149. Stumm, W. *Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibriums in natural waters.* / W. Stumm, J.J. Morgan – Wiley-Interscience: New-York, 1970. – 780 p.

150. Thruhaut, R. Ecotoxicology: objectives, principles and perspectives / R. Thruhaut // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 1977. – № 6. – P. 151–173.
151. Vesi- ja ympäristöhallitus. Vesistöjen laadullisen käyttökelpoisuuden luokittaminen. Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja 20. – Helsinki, Valtion painatuskeskus, 1988.
152. Virtanen, K. Lumen ainepitoisuudet ja talviaikainen laskeuma Kostamuksen kaivoskombinaatin vaikutusalueella vuonna 1993. / K. Virtanen, S.-L. Markkanen, P. Tallberg – Kainuun ympäristökeskuksen monistesarja, 1999.
153. Wong, J.W.C. Acing-forming capacity of lead-zinc mine tailings and its implication for mine rehabilitation / Wong J.W.C., Ip C.M., Wong M.H. // *Environ. Geochem. Health.* – 1998. – V. 20. – P. 149–155.
154. Utsumi Satori Spectrophotometric determination of the micro amounts of sulfate ion with dimethylsulfonazo III. / Utsumi Satori, Oinuma Yoshiyuki, Isozaki Akinori // *Bunseki kagaku.* – 1978. – №5. – P. 278–282.

Список работ, опубликованных по теме диссертационной работы:

1. Кулакова (Галахина), Н.Е. Экспериментальное выщелачивание руды Костомукшского и Корпангского железорудных месторождений / Н.Е. Кулакова (Галахина), П.А. Лозовик // Труды Карельского научного центра Российской академии наук, 2011. – №4. – С. 98-102.
2. Кулакова (Галахина), Н.Е. Анализ влияния Костомукшского горно-обогатительного комбината на окружающую среду с учетом природно-техногенных факторов формирования и трансформации вод / Н.Е. Кулакова (Галахина), П.А. Лозовик // Вода: химия и экология, 2012. – №2. – С. 18-25.
3. Кулакова (Галахина), Н.Е. Использование физико-химического моделирования для оценки влияния предприятий горнодобывающей промышленности на водную среду / Н.Е. Кулакова (Галахина), П.А. Лозовик // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки», 2013. – №3. – С. 47-51.
4. Кулакова (Галахина), Н.Е. Количественное определение содержания сульфатов в природных водах на основе реакции комплексообразования ионов бария с сульфозоном III / Н.Е. Кулакова (Галахина), П.А. Лозовик, И.С. Родькина // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки», 2013. – №3. – С. 52-56.
5. Лозовик, П.А. Методические подходы к оценке водных объектов в зоне действия предприятий горнодобывающей промышленности / П.А. Лозовик, Н.Е. Кулакова (Галахина) // Водные ресурсы, 2014. – №4. – С. 429-438.
6. Лозовик, П.А. Оценка загрязнения водной среды предприятиями целлюлозно-бумажной и горнодобывающей промышленности по содержанию специфических консервативных компонентов в сточных водах и их водоприемниках / П.А. Лозовик, А.В. Сабьлина, Н.Е. Кулакова (Галахина) // Сборник статей по материалам конференции «Северные территории России: проблемы и перспективы развития». CD, № гос. регистрации: 0320800990. Институт экологических проблем Севера УрО РАН. – Архангельск, 2008.
7. Лозовик, П.А. Оценка загрязнения водных объектов с использованием различных методических подходов на примере системы р. Кенти / П.А. Лозовик, Н.Е. Кулако-

- ва (Галахина) // Материалы научно-практической конференции с международным участием «Современные фундаментальные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод России». Часть 2. Азов, 8-10 июня 2009 г. – Ростов-на-Дону, 2009. – С. 75-78.
8. Кулакова (Галахина), Н.Е. Спектрофотометрическое определение сульфатов в атмосферных осадках / Н.Е. Кулакова (Галахина), А.В. Лебедева, П.А. Лозовик // Водная среда: обучение для устойчивого развития. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2010. – С. 133-137.
 9. Кулакова (Галахина), Н.Е. Разбавление техногенных вод Костомукшского ГОКа в системе р. Кенти / Н.Е. Кулакова (Галахина) // Водная среда: обучение для устойчивого развития. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2010. – С. 123-126.
 10. Лозовик, П.А. Многолетняя динамика изменения режима системы р. Кенти под влиянием техногенных вод Костомукшского ГОКа / П.А. Лозовик, М.В. Калмыков, Н.Е. Кулакова (Галахина) // Материалы конференции «Экологические проблемы Северных регионов и пути их решения». Материалы III-ей Всероссийской конференции с международным участием. Часть 1. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2010. – С. 203-208.
 11. Кулакова (Галахина), Н.Е. Оценка загрязнения водных объектов района Костомукши по кратности разбавления техногенных вод / Н.Е. Кулакова (Галахина) // Водная среда и природно-территориальные комплексы: исследование, использование, охрана. – Петрозаводск, 2011. – С. 64-67.
 12. Кулакова (Галахина), Н.Е. Оценка состояния водных объектов района Костомукши по результатам многолетнего мониторинга / Н.Е. Кулакова (Галахина), П.А. Лозовик // Науки о Земле: задачи молодых. Материалы 64-ой научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Петрозаводск, 2012. – С. 50-58.
 13. Кулакова (Галахина), Н.Е. Поступление минеральных веществ в результате выщелачивания из руды Костомукшского и Корпангского месторождений / Н.Е. Кулакова (Галахина), П.А. Лозовик // Концепции естественнонаучного образования в вузе и школе в условиях перехода на Федеральные государственные стандарты.

Сб. ст. научно-практич. конф., посв. 80-летию ЕГФ КГПА. 6-7 ноября 2012 г., г. Петрозаводск. – Петрозаводск: Издательство КГПА, 2012. – С. 102-107.

14. Лозовик, П.А. Химический состав вод хвостохранилища и оз. Окуновое / П.А. Лозовик, Н.Е. Кулакова (Галахина) // Биота северных озер в условиях антропогенного воздействия. – Петрозаводск, 2012. – С. 28-38.
15. Галахина, Н.Е. Формирование химического состава поверхностных вод в зоне влияния Костомукшского ГОК'а / Н.Е. Галахина, П.А. Лозовик // Экологические проблемы северных регионов и пути их решения: Материалы V Всероссийской научной конференции с международным участием: в 3 ч. / Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН. – Апатиты: КНЦ РАН, 2014. – Ч.2. – С. 128-132.
16. Лозовик, П.А. Совершенствование методов аналитического контроля в воде «проблематичных» компонентов / П.А. Лозовик, Н.А. Ефременко, М.Б. Зобков, М.В. Зобкова, Т.А. Ефремова, Н.Е. Галахина, А.В. Рыжаков, И.С. Родькина, И.Ю. Потапова // Материалы научной конференции с международным участием «Современные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод». Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. Федеральное государственное бюджетное учреждение «Гидрохимический институт». – Ростов-на-Дону, 2015. – С. 38-44.