

ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СНЕЖНОГО ПОКРОВА В РАЙОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ АПАТИТ-НЕФЕЛИНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

© 2023 г. В. А. Даувальтер^а, *, С. С. Сандимиров^а, Д. Б. Денисов^а,
М. В. Даувальтер^б, З. И. Слуковский^а

^аИнститут проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН,
Академгородок, 14а, Мурманская обл., Апатиты, 184209 Россия

^бГеологический институт Кольского научного центра РАН,
ул. Ферсмана, 14, Мурманская обл., Апатиты, 184209 Россия

*e-mail: v.dauvalter@ksc.ru

Поступила в редакцию 14.02.2023 г.

После доработки 27.04.2023 г.

Принята к публикации 27.05.2023 г.

Представлены результаты исследований химического состава снежного покрова территории промышленной разработки апатит-нефелинового месторождения, направленных на эколого-геохимическую оценку степени воздействия горнорудного предприятия на окружающую среду. Установлено, что снег исследуемой территории Хибин обогащен ионами Cl^- и Na^+ (в среднем 38 и 41 мкг-экв/л) и имеет характерное для атмосферных осадков приморских районов севера европейской части России соотношение главных ионов ($\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$ и $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ = \text{Mg}^{2+}$) и величину минерализации (от 1.7 до 6.4 мг/л). Среднее содержание общего азота и фосфора в снеге импактной зоны составляет 495 и 26 мкг/л соответственно, что в 3 и 5 раз больше, чем в фоновой зоне, что объясняется их поступлением в атмосферу в составе пылевых выбросов горнорудного предприятия. В снеге импактной зоны содержание органического вещества ($\text{ХПК}_{\text{Мп}}$ и $\text{C}_{\text{орг}}$ 5.5 и 5.8 мг/л) примерно в 2 раза выше, чем в снеге фоновой зоны и в воде водных объектов Хибин. Вероятно, повышенное содержание органического вещества в снеге связано с поступлением из хвостохранилища органических веществ-реагентов, используемых при получении апатитового концентрата, а также интенсивным ростом одноклеточных зеленых водорослей *Chlamydomonas nivalis* (Bauer) Wille в условиях повышенного содержания соединений биогенных элементов и большой продолжительности светового дня. В снеге импактной зоны отмечены концентрации ряда тяжелых металлов (Zn, Mn, Cu, Cr, Pb, Cd), превышающие их содержание в воде водного объекта импактной зоны (13.4, 5.4, 3.8, 0.8, 0.65, 0.035 мкг/л соответственно). Эти металлы поступают в снег в составе пылевых выбросов рудника, а также загрязненных воздушных масс из промышленных регионов Евразии.

Ключевые слова: Арктика, Хибин, антропогенная нагрузка, качество вод, поверхностные воды

DOI: 10.31857/S0016752523120026, **EDN:** LYMR5B

ВВЕДЕНИЕ

Мурманская область располагает огромнейшими запасами природных ресурсов, в том числе минеральных (Моисеенко и др., 2000). Здесь насчитывается более полусотни крупных месторождений различных видов минерального сырья. В настоящее время ведется добыча почти трех десятков полезных ископаемых, наиболее ценными из которых являются апатит-нефелиновые, медно-никелевые, железные, алюминиевые руды, а также сырье для получения редкоземельных элементов и редких металлов и многих ценных для промышленности компонентов. Имеются значи-

тельные запасы строительных материалов, облицовочного и поделочного камня.

Горнодобывающая и перерабатывающая промышленность является важнейшей отраслью экономики Мурманской области, и в то же время одним из наиболее мощных факторов антропогенного преобразования окружающей среды, в том числе природных вод (Кашулин и др., 2008). Качество окружающей среды на прилегающих территориях ухудшается в результате разработки месторождений полезных ископаемых. Последствия влияния техногенного воздействия горнодобывающих предприятий на природные воды обобщены в работах (Мироненко и др., 1988,

1989; Даувальтер, Кашулин, 2015; Кашулин и др., 2008, 2019; Jung, 2001; Lee et al., 2001; Jung, Thornton, 1996, 1997; Merrington, Alloway, 1994; Даувальтер, Даувальтер, 2019, 2020; Dauvalter et al., 2020). Ухудшение качества поверхностных вод обусловлено как поступлением загрязняющих веществ из поверхностных техногенных накопителей (пруды-отстойники, массивы отвальных пород и т.п.), так и нарушением естественного гидродинамического и гидрохимического режима поверхностных и подземных вод (Кашулин и др., 2008; Moiseenko et al., 1995). В отработанных горных пространствах происходят процессы, увеличивающие минерализацию и изменяющие химический состав природных вод. Рудничные стоки выносят на поверхность соединения, являющиеся источниками загрязнения.

Одним из методов, позволяющих оценить степень техногенной нагрузки на окружающую среду, является мониторинг загрязнения атмосферных осадков. Для комплексной характеристики антропогенного воздействия, как правило, используется оценка загрязнения депонирующих сред, таких как донные отложения водоемов, почвы и снежный покров. Благодаря высокой сорбционной способности, снег накапливает в своем составе практически все вещества, поступающие в атмосферу. В связи с этим его можно рассматривать как репрезентативный индикатор загрязнения окружающей природной среды (Першина и др., 2021). Снежный покров отражает существующее загрязнение атмосферного воздуха, тогда как химический состав поверхностного слоя почв является суммирующим результатом геохимических особенностей материнской почвообразующей породы и биогеохимических процессов, происходящих в почве, а также многолетнего воздействия загрязнения атмосферы, колебания уровня загрязнения, связанные с изменениями технологического процесса, эффективностью пылегазоулавливания, влиянием метеорологических и других факторов. Например, ограничения, введенные в Китае вследствие пандемии, вызванной COVID-19, повлияли на уменьшение многих химических соединений в снеге Синьцзян-Уйгурского автономного округа за счет снижения интенсивности движения транспорта и промышленного производства (Wang et al., 2022). Снеговой покров слабо активен в химическом отношении, в нем практически не происходит химической трансформации веществ, следовательно, он может являться индикатором предшествовавшего загрязнения атмосферы и будущего загрязнения почвы и гидросферы.

Комплексные исследования химического состава снега и воды из озер, рек, ручьев в зоне влияния деятельности горно-обогатительного комбината “Олений ручей” были проведены впервые и затрагивают не только импактную зону пред-

приятия, но и фоновые районы, не подверженные прямому влиянию, что, несомненно, нагляднее показывает интенсивность антропогенного влияния на хрупкую арктическую горную экосистему. Ценность этих исследований заключается в том, что они фиксируют современные изменения химического состава воды в водных объектах, в разной степени подвергнутых влиянию нового горнорудного предприятия, история которого равна только десяти годам, то есть с момента начала разработки месторождения по настоящее время. Целью данных исследований является оценка степени воздействия нового горнорудного предприятия на биогеохимические процессы в снежном покрове.

Качество природных вод, подверженных влиянию деятельности ГОК “Олений ручей”, описано в ранее опубликованных статьях (Dauvalter et al., 2020; Даувальтер, Даувальтер, 2020; Даувальтер и др., 2021, 2022а). За десятилетнюю историю деятельности ГОК “Олений ручей” выявлена четкая достоверная тенденция к увеличению величины рН воды, минерализации, содержания главных ионов, нитрат-иона NO_3^- в поверхностных водах, а также увеличению содержания ряда микроэлементов (Sr, Cu, Mo, F), в несколько раз превышающие величину предельно допустимых концентраций вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов.

РАЙОН ИССЛЕДОВАНИЯ

Подробное описание геологического строения и истории освоения апатит-нефелиновых месторождений Хибинского щелочного массива приводится в ранее опубликованных работах (Ферсман, 1968; Яковенчук и др., 1999; Барабанов и др., 1999; Даувальтер и др., 2022в; Dauvalter et al., 2022). Добыча и обогащение апатит-нефелиновых руд Хибин началось в 1929 г. с юго-западной части горного массива, когда был организован производственный трест “Апатит” (Барабанов и др., 1999). Разработка юго-восточной части Хибинского горного массива началась спустя полвека в 1978 г. рудником Восточный, который вел открытую добычу апатит-нефелиновых руд на Коашвинском и Ньоркпахкском месторождениях. Юго-западной границей месторождения Олений Ручей является разрабатываемое АО “Апатит” месторождение Ньоркпахк, в северо-восточном направлении месторождение выклинивается вместе с продуктивной толщей.

Акционерное общество “Северо-Западная Фосфорная Компания” (АО “СЗФК”) производит открытую разработку месторождения апатит-нефелиновых руд Олений Ручей с 2012 г., когда было завершено строительство первой очереди одноименного горно-обогатительного комбина-

та, выполнены пусконаладочные работы обогатительной фабрики и получены первые тонны апатитового концентрата. С 2017 г. началась добыча апатит-нефелиновой руды из подземного рудника. Сточные воды карьера и подземного рудника поступают в оз. Комариное и далее выносятся в юго-западную акваторию Умбозера. Река Тульйок в этой статье взята в качестве фонового объекта, химический состав которого сравнивается с тальми снеговыми водами импактной и фоновой зоны и оз. Комариное, более 10 лет подверженное влиянию рудничных стоков.

Абсолютные отметки рельефа местности апатит-нефелинового месторождения Олений ручей, расположенного в юго-восточной части Хибинского щелочного массива, находятся в пределах от +150 до +700 м, относительные превышения достигают 550 м. Вершины гор сглаженные, платообразные, покрыты мхами и лишайниками. Склоны гор крутые, до 50° – 60° , изрезаны сетью лошин и ущелий, заросших мелким кустарником и редколесем. Климат района субарктический, с продолжительной (октябрь–апрель) зимой и коротким (июнь–август) прохладным летом. Частые циклоны в зимнее время сопровождаются обильными снегопадами, продолжительными оттепелями, которые сменяются резким понижением температуры до -40°C . Господствующими ветрами являются южные и юго-западные зимой и северо-западные – летом. Скорость ветра достигает 30–40 м/с, с порывами до 60 м/с. Глубина промерзания почвы составляет 0.7–1.6 м. Высота снежного покрова в долинах достигает 1–1.5 м, в ложбинах и понижениях рельефа до 3–5 м. Наибольшее количество осадков выпадает в марте, наименьшее – в июне и в августе, сумма осадков за год находится в пределах 850–1140 мм. Постоянный снежный покров устанавливается в конце октября, снег сходит в конце мая – начале июня. Для района месторождения характерны частые сходы лавин. Среднегодовая температура составляет $+1.5$ – 2°C , максимальная температура в июле 22 – 26°C , минимальные температуры в январе–феврале -38 ... -42°C . Число дней с отрицательной температурой воздуха достигает 240 (по данным архивных данных по метеостанции Зашеек, <https://rp5.ru/>).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Колонка снега по всей высоте снежного покрова дает представление о накоплении химических элементов за весь период от установления снежного покрова до момента отбора пробы. На обследуемой территории устойчивый снеговой покров сохраняется достаточно долго – в течение 6–7 месяцев. Не менее важно то, что отбор проб снега довольно прост и не требует сложного оборудования. Оценка антропогенного влияния на

качество снежного покрова в районе промышленной площадки ГОК “Олений ручей” и на территории водосбора озера Умбозеро проведена в самом конце зимы 20–22 апреля 2021 г., поэтому химический анализ талого снега представляет интегральный результат всех процессов за длительную зиму, в том числе загрязнения атмосферы и выпадения загрязняющих веществ из атмосферы. Всего было проведено исследование снега на восьми станциях, четыре станции в импактной зоне и четыре на условно фоновой территории (рис. 1). Отбор снега производился с помощью снегоотборника, который представляет собой пластиковую трубу длиной 1 м и диаметром 11 см. Отбор керн проводился на всю мощность снега из ненарушенной стенки траншеи, выкапываемой от поверхности до почвенно-растительного слоя; почвенно-растительный материал удалялся из пробы. Три колонки снега отбирались с каждой станции, которые затем объединялись в одну смешанную пробу. После таяния снега проводили фильтрование талой воды через мембранный фильтр Schleicher&Schuell с диаметром 47 мм и размером пор 0.45 мкм на фильтровальной установке Millipore с пластиковым фильтродержателем. Полученные после фильтрования пробы талой воды содержат растворенные формы микроэлементов, включая истинные растворы и коллоидные частицы минерального и биологического происхождения, проходящие через фильтр.

Все 8 станций отбора проб снега были условно разделены на импактную зону и фоновую территорию по 4 станции в каждой группе (рис. 1). Станции импактной зоны находятся вблизи горного предприятия, поэтому подвержены влиянию атмосферных выбросов его производств – поступлению в атмосферу пыли при производстве буровзрывных работ и операций по разгрузке-погрузке руды и пустой породы и с поверхности хвостохранилища. Горные породы Хибинского щелочного массива, в том числе и апатит-нефелиновая руда, содержат в своем составе минералы щелочных и щелочно-земельных металлов, а также других макро- и микроэлементов (Яковенчук и др., 1999), что сказывается на химическом составе снега в импактной зоне. Станции фоновой территории располагаются на некотором удалении от горнорудного предприятия в северном направлении, и влияние пылевых выбросов на них значительно меньше.

Химический состав талых снеговых вод анализировали в центре коллективного пользования (ЦКП) ИППЭС КНЦ РАН по единым методикам (Standard method..., 1999). В пробах определяли значения pH, электропроводности, содержание главных ионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-}), соединений биогенных элементов (NH_4^+ , NO_3^- , $\text{N}_{\text{общ}}$, PO_4^{3-} , $\text{P}_{\text{общ}}$, Si), показателей содержания ор-



Рис. 1. Схема отбора проб снега в районе промышленной площадки ГОК "Олений ручей".

ганического вещества (цветность, перманганатная окисляемость, органический углерод $C_{орг}$), концентрации микроэлементов (Al, Fe, Mn, Sr, Cu, Zn, Ni, Co, Cr, Cd, Pb). Концентрации микроэлементов определялись атомно-абсорбционным методом при аналитических условиях, рекомендованных фирмой-изготовителем (Perkin-Elmer):

Al, Fe, Ni, Cu, Zn, Mn, Sr на AAS Perkin-Elmer-5000 с графитовым атомизатором HGA-400; Co, Pb, Cr, Cd на AAS AAnalyst-800 с зеемановским корректором фона.

Для определения региональных особенностей химического состава снежного покрова было проведено сопоставление полученных результа-

тов со средневзвешенными концентрациями основных ионов и других гидрохимических показателей в атмосферных осадках фоновых участков Арктики, в том числе: станции фонового мониторинга Тикси (Обзор..., 2022), Ледовой базы ЛБ-35 (Семенец и др., 2017), расположенной на дрейфующей льдине (траектория дрейфа проходила от точки 81°27' N 115°19' E до точки 81°15' N 29°15' E), и Атлантического сектора Российского Заполярья (Семенец и др., 2017).

Для контроля качества измерений pH и главных ионов использовался специализированный компьютерный пакет ALPEFORM, включающий оценку баланса ионов, измеренной и расчетной электропроводности. Качество химико-аналитических работ ЦКП ИППЭС КНЦ РАН подтверждено хорошими результатами ежегодных международных верификаций (Intercomparison, 2016). Для лучшего представления полученного материала результаты химического анализа снега из импактной зоны и фоновой территории усреднялись.

Для классификации исследованных станций по химическому составу снежного покрова, а также для выявления связей между показателями был использован иерархический кластерный анализ (Romesburg, 1984), традиционно применяемый для интерпретации результатов геохимических исследований (Vanda et al., 2023). Кластеризация была произведена по принципу полной связи (метод “дальних соседей”) после выполнения стандартизации данных ($\bar{x} = 0$; $\sigma = 0$); мерой сходства послужили евклидовы расстояния. Для анализа были использованы все полученные данные о химическом составе талых вод (30 показателей) по 8 станциям. Верификация выделенных кластеров была осуществлена посредством итеративной процедуры к-средних Маккуина, локализирующей сгущения в многомерном пространстве из анализируемых признаков (MacQueen, 1965). Значимость различий между полученными кластерами определяли с помощью однофакторного дисперсионного анализа (ANOVA), при этом для каждого кластера были вычислены основные описательные статистики (Lloyd, 1982).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Значения pH в атмосферных осадках зависят от содержания диоксидов углерода, серы и азота в атмосфере, и соответственно различных форм угольной, серной и азотной кислот в водном растворе. Диоксид углерода является постоянно присутствующим в атмосфере природным кислотообразующим веществом. При среднем содержании CO_2 в атмосфере, равном 0.033%, концентрация H^+ в равновесном водном растворе при 20°C составляет 2.5×10^{-6} моль/л, а pH соответственно будет равен 5.6 (Израэль и др., 1989). Это значе-

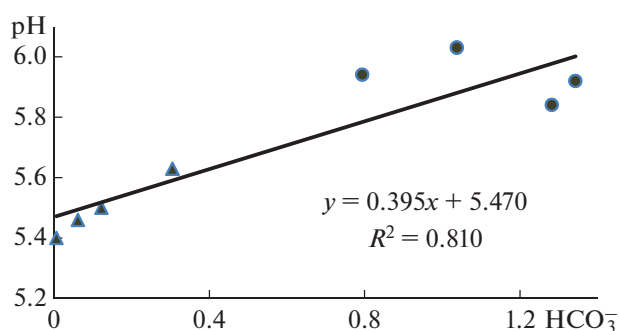


Рис. 2. Зависимость значений pH от концентраций HCO_3^- (мг/л) в воде после таяния снега импактной зоны (круги) и фоновой территории (треугольники).

ние pH должны иметь незагрязненные атмосферные осадки в отсутствие других примесей. Значение pH талой воды фоновой территории находится в диапазоне 5.40–5.63, т.е. близко к указанному значению для незагрязненной атмосферы. В импактной зоне величина pH талой воды увеличивается до 5.84–6.03, что является следствием влияния пылевых выбросов ГОК, содержащих минералы щелочных и щелочноземельных металлов. В природной воде ионы HCO_3^- , помимо растворения CO_2 , образуются также в результате диссоциации гидрокарбонатов щелочных и щелочноземельных металлов, которые, увеличивая концентрацию HCO_3^- , ведут к уменьшению концентрации H^+ , увеличению pH в сторону щелочной реакции, т.е. появлению ионов OH^- (Никаноров, 2001). С увеличением содержания гидрокарбонат-иона происходит рост значений pH (рис. 2). Подобная картина отмечена и для атмосферных осадков Мончегорского полигона в зоне влияния медно-никелевого комбината “Североникель”, г. Мончегорск, Мурманская область (Даувальтер и др., 2008). В воде водоема, принимающего стоки от рудников и хвостохранилища (оз. Комариное), происходит существенное увеличение величины pH до пограничного между нейтральным и слабощелочным (табл. 1).

Источником ионов угольной кислоты в природных водах, помимо растворения CO_2 , являются карбонатные породы (известняки, доломиты), а также карбонатный цемент многих осадочных пород (Никаноров, 2001). Дополнительным источником поступления HCO_3^- в атмосферные осадки исследуемой территории являются пылевые выбросы горнорудного производства, например, встречаются разновидности рудного минерала апатита — карбонат-фторapatит $\text{Ca}_5[\text{PO}_4\text{CO}_3(\text{OH})]\text{F}$, широко распространенного в апатито-нефелиновых породах, а также многочисленные залежи карбонатитов в Хибинах на западном берегу озера

Таблица 1. Средние значения pH, электропроводности (χ , мкСм/см), содержания главных ионов и минерализации ($\Sigma_{\text{ион}}$, мг/л) в талой снеговой воде импактной зоны (1) и фоновой территории (2), в воде р. Тульйок (3) и оз. Комариное (4) и Хибинских озер (ХО) и озер восточной части Мурманской области (МО), средневзвешенные концентрации основных ионов в атмосферных осадках Атлантического сектора Российского Заполярья (АС), станции фоновой мониторинга Тикси (Ти) и Ледовой базы (ЛБ-35)

№№	pH	χ	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	$\Sigma_{\text{ион}}$
1	5.93	10	0.54	0.11	0.95	0.36	1.11	0.83	1.34	5.3
2	5.50	5	0.26	0.05	0.37	0.17	0.12	0.42	0.82	2.3
3	6.90	32	0.72	0.08	6.32	1.31	17.0	1.74	0.83	28
4	7.44	219	17.8	1.6	23.3	8.4	53.6	35.6	3.9	153
ХО ¹	6.86	16	0.4	0.04	2.8	0.6	6.3	1.6	0.6	12
МО ²	6.42	28	1.4	0.71	2.5	0.33	4.8	1.7	2.3	17
АС ³	5.8	25	1.2	0.3	0.9	0.6	2.1	2.8	1.8	10.8
Ти ⁴	5.8	31	0.6	0.34	2.6	0.64	2.44	2.69	5.17	16.3
ЛБ-35 ³	5.87	7	0.46	0.08	0.32	0.06	0.96	0.17	0.66	3.1

Примечания. Источники: ¹— Даувальтер и др., 2022б; ²— Кашулин и др., 2010; ³— Семенец и др., 2017; ⁴— Обзор..., 2022.

Умобозеро, т.е. в районе исследований (Яковенчук и др., 1999). Эта пыль с высоким содержанием карбонатов и может являться источником HCO_3^- в атмосферных осадках. Содержание HCO_3^- в снеге импактной зоны на порядок превышает содержание этого аниона в снеге фоновой территории (табл. 1, рис. 3). В воде водных объектов исследуемой территории HCO_3^- является преобладающим анионом, особенно для фоновой территории, и содержание этого аниона в воде увеличивается на порядок (табл. 1), в первую очередь, за счет поступления с водосборной территории из горных пород при их выветривании.

Как правило, атмосферные осадки обогащены ионами SO_4^{2-} , которые в атмосфере находятся в виде аэрозолей серной кислоты (Никаноров, 2001). Атмосферные осадки, отобранные на исследуемой территории, не являются исключением. Концентрации SO_4^{2-} в снеге (диапазон значений по всем станциям 0.29–1.09 мг/л) на фоновых площадках превышают концентрации HCO_3^- , а в импактной зоне содержания этих двух анионов примерно равны, при этом среднее содержание сульфатов в импактной зоне увеличивается в 2 раза по сравнению с фоновой (табл. 1). Среднее содержание SO_4^{2-} в снеге исследуемой территории значительно меньше, чем в атмосферных осадках Мончегорского полигона и среднего значения SO_4^{2-} , характерного для северных районов Европейской части страны (3.6 мг/л) (Никаноров, 2001; Даувальтер и др., 2008). Содержание SO_4^{2-} в снеге высокогорного альпийского ледника (Колле Гнифетти, Швейцарские Альпы, 4450 м над ур. м.)

начиная со второй половины 20-го века доходило до 1 мг/л (а также NO_3^- до 0.5 мг/л), что в 4–5 раз выше, чем в начале века (Wagenbach et al., 1988), что говорит о глобальном увеличении содержания оксидов серы в атмосфере Северного полушария в течение 20-го века. В атлантическом секторе Российского Заполярья сульфаты являются преобладающим анионом (Семенец и др., 2017). Подобные содержания этого аниона выявлено на станции фоновой мониторинга Тикси (Обзор..., 2022), а в снеге ледовой базы (ЛБ-35), содержания на порядок меньше (Семенец и др., 2017), и они меньше, чем в снеге исследуемой фоновой территории (табл. 1).

Дополнительным источником поступления ионов SO_4^{2-} в атмосферные осадки на исследуемой территории являются многочисленные сульфидные минералы, содержащиеся в горных породах Хибин, например, сфалерит ZnS , халькопирит CuFeS_2 , халькозин Cu_2S , и многие другие (Яковенчук и др., 1999). Содержание SO_4^{2-} в воде водных объектов увеличивается на один–два порядка за счет выветривания горных пород, содержащих сульфидные минералы (табл. 1), а в воде оз. Комариное содержание этого аниона приближается к преобладающему гидрокарбонат-иону (рис. 3). Согласно исследованиям (Раткин, 2002)

концентрации SO_4^{2-} в снежном покрове в импактной зоне комбината “Североникель” находятся в диапазоне от 0.6 до 10.7 мг/л, т.е. значительно больше, чем зафиксировано нашими исследованиями.

Формирование химического состава атмосферных осадков и снежного покрова в прибрежной зоне западного сектора Российской Арктики

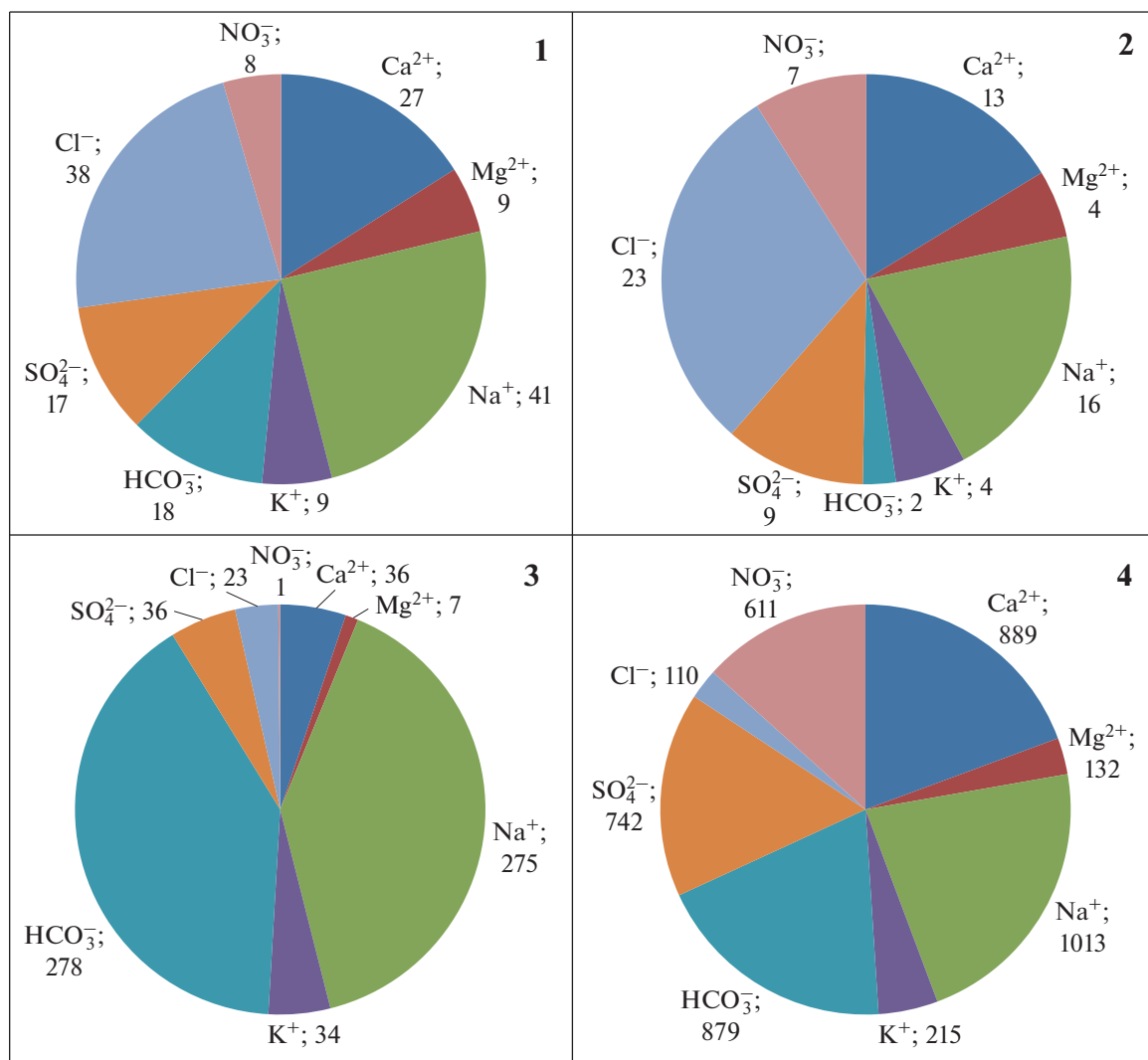


Рис. 3. Эквивалентные концентрации (мкг-экв/л) главных ионов в талой снеговой воде импактной зоны (1) и фоновой территории (2), в воде р. Тульйок (3) и оз. Комариное (4).

проходит под воздействием интенсивного западного переноса воздушных масс из расположенных южнее территорий, в том числе из промышленно развитых регионов Европы, Азии и Северной Америки (Котова, Шевченко, 2014). Поэтому было бы разумно сравнить химический состав Арктического региона с результатами исследований химического состава снежного покрова Антарктиды, в значительно меньшей степени подверженной влиянию антропогенной деятельности (Bertler et al., 2005). Пространственная изменчивость SO_4^{2-} в снеге Антарктиды находится в диапазоне значений от 0.001 до 3.8 мг/л (среднее значение 0.083 мг/л) (Bertler et al., 2005). Увеличение концентрации сульфат-иона связывают с вулканическими извержениями на близлежащих к Антарктиде территориях.

Хлоридные ионы обладают высокой миграционной способностью. Одним из основных источников поступления ионов Cl^- в природные воды являются атмосферные осадки, куда они попадают главным образом в составе морских аэрозолей. Дополнительным источником поступления ионов Cl^- в атмосферные осадки исследуемой территории являются минералы, содержащиеся в горных породах, в первую очередь разновидность апатита — хлорапатит $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{Cl}$, а также галит NaCl , встречаемый в виде прожилков в рихсориитах, например, в долине реки Вуоннемйок (Яковенчук и др., 1999). Концентрации Cl^- в снеге (диапазон значений 17–45 мг-экв/л) больше концентраций вместе взятых HCO_3^- и SO_4^{2-} , особенно в снеге фоновой территории (рис. 3). Среднее содержание Cl^- в снеге исследуемого района подоб-

Таблица 2. Среднее содержание соединений N и P (мкг/л), цветность (Цветн., °Pt), химическое потребление кислорода (ХПК_{Мп}, мгО/л), общий органический углерод (C_{орг}, мгС/л) и Si (мг/л) в талой снеговой воде импактной зоны (1) и фоновой территории (2), в воде р. Тульйок (3) и оз. Комариное (4) и Хибинских озер (ХО) и озер Восточной Мурманской области (МО), в атмосферных осадках Атлантического сектора Российского Заполярья (АС), станции фонового мониторинга Тикси (Ти) и Ледовой базы (ЛБ-35)

№№	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	N _{общ}	PO ₄ ³⁻	P _{общ}	Цветн.	ХПК _{Мп}	C _{орг}	Si
1	81	107	495	5	26	7	5.51	5.76	0.03
2	23	98	196	1	9	4	2.56	3.51	0.04
3	2	14	64	1	4	8	2.21	3.24	3.28
4	430	8565	9435	2	19	3	1.31	2.55	2.95
ХО ¹	10	87	175	1	4	5	0.55	1.97	1.45
МО ²	12	46	248	1	8	64	8.47	8.02	1.49
АС ³	200	900	—	—	—	—	—	—	—
Ти ⁴	410	500	—	—	—	—	—	—	—
ЛБ-35 ⁵	31	197	—	—	—	—	—	—	—

Примечания. Источники: ¹ — Даувальтер и др., 2022; ² — Кашулин и др., 2010; ³ — Семенец и др., 2017; ⁴ — Обзор..., 2022; ⁵ — Семенец и др., 2017.

но средним значениям Cl⁻ для атмосферных осадков континентальной части северных районов Европейской части России и больше, чем в Мончегорском районе (0.61 мг/л) (Никаноров, 2001; Даувальтер и др., 2008). Среднее содержание хлоридов в атмосферных осадках Атлантического сектора Российского Заполярья немного больше, а в снеге ЛБ-35 меньше, чем в снеге исследуемой территории (Семенец и др., 2017). Высокое содержание Cl⁻ в снеге станции фонового мониторинга Тикси связано со значительным влиянием морских аэрозолей, поступающих из моря Лаптевых и других районов Северного Ледовитого океана (Обзор..., 2022). В воде р. Тульйок, водосбор которой отнесен к фоновой территории, содержание Cl⁻ подобно для фоновых снеговых вод, а в оз. Комариное происходит значительное увеличение хлорид-иона за счет поступления из горных пород (табл. 1). Изменчивость концентраций Cl⁻ в снеге Антарктиды находится в диапазоне от 0.001 до 27.74 мг/л (среднее значение 0.27 мг/л) с увеличением содержания по мере уменьшения абсолютных отметок и приближения к побережью (Bertler et al., 2005).

Большой удельный вес в атмосферных осадках имеют компоненты биогенного происхождения, такие как ионы азотной группы — NH₄⁺ и NO₃⁻, концентрации которых могут иногда достигать 20–25% количества вещества эквивалентов (Никаноров, 2001). При добыче апатит-нефелиновых руд на ГОК «Олений ручей» используют азотсодержащие взрывчатые вещества, которые значительно увеличивают содержание азотных соединений в природных водах, в том числе и в атмосферных осадках. При проведении взрывных работ в атмо-

сферу попадают составные части взрывчатых веществ (например, аммонита), состоящих из азотных соединений: аммоний-, нитрит- и нитрат-ионов. Содержание NO₃⁻ в талых снеговых водах увеличиваются до 186 мкгN/л в импактной зоне. В среднем содержание нитрат-иона примерно равно в снеге импактной и фоновой зон (рис. 3), но значительное различие наблюдается в других соединениях азотной группы — содержание NH₄⁺ и N_{tot} в снеге импактной зоны больше в 4 и 2.5 раза, чем в фоновой (табл. 2). Содержание соединений азота в воде р. Тульйок значительно меньше, чем в снеговой воде, в воде оз. Комариное происходит увеличение их концентраций на два–три порядка вследствие поступления рудничных стоков (табл. 2).

Концентрации NO₃⁻ в атмосферных осадках исследуемой территории меньше концентраций основных анионов Cl⁻, HCO₃⁻ и SO₄²⁻ в пересчете на количество вещества эквивалентов (рис. 3), но довольно значительное, что позволяет причислить нитрат-ион к числу основных ионов, формирующих качественный состав атмосферных осадков. Среднее содержание NO₃⁻ и NH₄⁺ в талых снеговых водах исследуемой территории значительно меньше, чем в атмосферных осадках Мончегорского полигона (0.35 и 1.17 мг/л, соответственно) и средних значений этих ионов, характерных для континентальной части северных районов Европейской части страны (Никаноров, 2001; Даувальтер и др., 2008). Содержание соединений азота в атмосферных осадках Атлантического сектора Российского Заполярья и станции фонового мониторинга Тикси больше, чем в ис-

следуемой талой воде (табл. 2). Концентрации аммоний-иона в талой воде фоновой территории сопоставимы с содержанием в снеге Ледовой базы, но в снеге импактной зоны содержание NH_4^+ в 2.6 раза больше чем в снеговой воде Ледовой базы, а концентрации нитрат-иона на Ледовой базе в 2 раза больше, чем в снеге исследуемой территории (табл. 2). Концентрации NO_3^- в снеге Антарктиды находится в пределах от 0.004 до 0.8 мг/л (среднее значение 0.106 мг/л) (Bertler et al., 2005).

Полагают, что NO_3^- представляет собой преимущественно вторичный аэрозоль, образующийся в страто- и ионосфере. Процессами, ведущими к образованию нитратов в верхних слоях атмосферы, являются стратосферное окисление N_2O , ионосферная диссоциация N_2 и полярные стратосферные облака, в которых образуется HNO_3 . Кроме того, молнии в средних широтах образуют первичный аэрозоль NO_3^- в тропосфере (Wagenbach et al., 1998; Palmer et al., 2001).

Ионы Na^+ обладают высокой миграционной способностью вследствие их растворимости. Одним из основных источников поступления ионов Na^+ в атмосферные осадки являются морские аэрозоли. Дополнительным источником поступления Na^+ в атмосферных водах исследуемой территории является также пыль продуктов выветривания щелочных горных пород (например, нефелиновых сиенитов), слагающих Хибинский щелочной массив, а также пыль после проведения взрывов на руднике. Концентрации Na^+ в атмосферных осадках (диапазон значений 0.24–1.12 мг/л) больше концентраций других главных катионов (рис. 3, табл. 1). Среднее содержание Na^+ в снеге исследуемой территории подобно содержанию этого катиона в атмосферных осадках Мончегорского полигона (0.63 мг/л) и немного меньше среднего значения Na^+ , характерного для континентальной части северных районов Европейской части страны (Никаноров, 2001; Даувальтер и др., 2008). Содержание Na^+ в снеге исследуемой фоновой территории и Ледовой базы сопоставимы, также как и в снеге исследуемой импактной зоны и Атлантического сектора Российского Заполярья (табл. 1). Наибольшее содержание Na^+ отмечено в снеге станции фонового мониторинга Тикси, что, также, как и содержанием Cl^- , связано со значительным влиянием морских аэрозолей. Пространственная изменчивость концентрации Na^+ в снеге Антарктиды демонстрирует ту же картину, что и Cl^- (что говорит о совместном источнике их поступления — морских аэрозолей), и находится в пределах от 0.002 до 14.68 мг/л (среднее значение 0.15 мг/л) с увеличением содержания по мере уменьшения абсолютных отметок и приближения к побережью (Bertler et al., 2005). Отношение

Cl^-/Na^+ в снеге Антарктиды находится в пределах 0.2–19.3. В снеге исследуемой территории это соотношение находится в диапазоне от 0.75 до 2.04, минимальные значения характерны для импактной зоны (среднее значение 0.93), максимальные — фоновой (1.5), что говорит о том, что влияние выбросов ГОК “Олений Ручей” сказывается в первую очередь в увеличении содержания ионов Na^+ как основного макроэлемента в составе горных пород (рис. 3). В пользу этого утверждения говорит также значительное увеличение (на один–два порядка) содержания Na^+ в поверхностных водах, особенно в оз. Комариное (табл. 1).

Считается общепризнанным, что источником ионов Ca^{2+} в природных водах служат различные карбонатные породы (известняки, доломиты и другие кальцийсодержащие карбонаты), а также карбонатный цемент многих осадочных пород. Дополнительным источником поступления Ca^{2+} в атмосферные осадки исследуемой территории могут являться пылевые выбросы комбината ГОК “Олений Ручей” при производстве взрывных работ и погрузочных работ, т. к. основным минералом, добываемым на руднике, является апатит. Здесь также находятся скопления упомянутых ранее карбонатитов. Содержание Ca^{2+} значительно увеличивается в воде оз. Комариное по сравнению с водой р. Тульйок (табл. 1), что является доказательством высказанного предположения. Концентрации Ca^{2+} в атмосферных осадках (диапазон значений 10–32 мкг-экв/л) меньше концентраций Na^+ и находятся на втором месте среди главных катионов (рис. 3). Среднее содержание Ca^{2+} в снеге исследуемой территории подобно содержанию в атмосферных осадках Мончегорского полигона (0.35 мг/л) и немного меньше среднего значения Ca^{2+} , характерного для континентальной части северных районов Европейской части страны (Никаноров, 2001; Даувальтер и др., 2008). Содержание Ca^{2+} в атмосферных осадках Атлантического сектора Российского Заполярья больше, чем в снеге исследуемой территории (табл. 1). Значения концентрации Ca^{2+} в снеге Антарктиды варьируют от 0.001 до 0.74 мг/л (среднее значение 0.016 мг/л) (Bertler et al., 2005).

Концентрации Mg^{2+} в снеге (диапазон значений 3–11 мкг-экв/л) на всех площадках меньше концентраций Na^+ и Ca^{2+} . Среднее содержание Mg^{2+} (0.08 мг/л) в снеге исследуемой территории сопоставимо с содержанием в снеге Ледовой базы, в 4 раза меньше, чем в атмосферных осадках Атлантического сектора Российского Заполярья и станции фонового мониторинга Тикси (Семенец и др., 2017; Обзор..., 2022), а также в 6 раз меньше чем в атмосферных осадках Мончегорского полигона (0.46 мг/л) и в 3 раза больше среднего значения Mg^{2+} , характерного для северных

континентальных районов Европейской части страны (Никаноров, 2001; Даувальтер и др., 2008). Ионы Mg^{2+} поступают в природные воды преимущественно при растворении доломитов, мергелей и выветривании щелочных и ультраосновных магматических пород, поэтому вполне разумно предположить, что дополнительным источником поступления ионов Mg^{2+} в атмосферные осадки на исследуемой территории являются атмосферные выбросы предприятий ГОК “Олений Ручей”. В воде оз. Комариное содержание Mg^{2+} на два порядка больше, чем в снеге исследуемой территории и в воде р. Тульйок (табл. 1). Содержание Mg^{2+} в снеге Антарктиды находится в пределах от 0.002 до 1.93 мг/л (среднее значение 0.019 мг/л) (Bertler et al., 2005).

Концентрации K^+ в снеге (диапазон значений 3–15 мкг-экв/л) меньше концентраций Na^+ и Ca^{2+} . Эквивалентные содержания K^+ и Mg^{2+} равны как в снеге импактной зоны, так и фоновой (рис. 3). Среднее содержание K^+ в снеге исследуемой территории в 2 раза меньше, чем в атмосферных осадках Атлантического сектора Российского Заполярья и станции фоновой мониторинга Тикси (табл. 1) и средних значений для K^+ , характерных для континентальной части северных районов Европейской части страны (Никаноров, 2001), а также сопоставимо с содержанием в атмосферных осадках Мончегорского полигона (Даувальтер и др., 2008). Дополнительным источником поступления ионов K^+ в снег исследуемой территории являются атмосферные выбросы ГОК “Олений Ручей”, о чем свидетельствуют более высокие содержания K^+ (как и всех основных ионов) в снеге импактной зоны, по сравнению с фоновой, а также значительное увеличение содержания этого катиона в воде оз. Комариное (табл. 1). Концентрации K^+ в снеге Антарктиды находятся в диапазоне 0.001–0.6 мг/л (среднее значение 0.016 мг/л) (Bertler et al., 2005).

Таким образом, исследуемые атмосферные осадки, как импактной зоны, так и фоновой территории, обогащены ионами Cl^- и Na^+ и имеют характерное для атмосферных осадков приморских районов севера европейской части России (Никаноров, 2001) соотношение (в пересчете на эквиваленты) главных анионов $Cl^- > SO_4^{2-} > HCO_3^-$ и катионов $Na^+ > Ca^{2+} > K^+ = Mg^{2+}$ (рис. 3). Химический состав снежного покрова фоновой территории, Арктической Ледовой базы и Антарктиды по многим показателям сопоставимы. Снежный покров территории зоны, подверженной влиянию пылевых выбросов рудника Олений ручей, значительно загрязнен, что сказалось в увеличении значений pH и содержания всех главных ионов (гидрокарбонат-иона — на порядок). В то же время, минерализация и содержание главных ионов

в атмосферных осадках Атлантического сектора Российского Заполярья и станции фоновой мониторинга Тикси выше (Семенец и др., 2017; Обзор..., 2022), чем в импактной зоне рудника Олений ручей, что может указывать на не столь значительное влияние пылевых выбросов на формирование химического состава снежного покрова промышленной площадки апатит-нефелинового рудника. Превалирующими ионами в атмосферных осадках станции фоновой мониторинга Тикси, как и в исследуемом снежном покрове, являются Cl^- и Na^+ , что свидетельствует о подобном влиянии морских аэрозолей на формировании химического состава осадков. Величина минерализации во всех слоях снежного покрова с Ледника Мушкетова (Центральный Тянь-Шань, Киргизия) близка к дистиллированной воде (1.7 мг/л) (Першина и др., 2021). Такой уровень минерализации соответствует “глобальному фону”. Как правило, такие минимальные содержания обусловлены малым содержанием в воздухе газов и аэрозолей, которые создают минерализацию в атмосферных осадках не более 3 мг/л. В пробах снежного покрова здесь также преобладают Cl^- и Na^+ (около 80% от общего содержания главных ионов).

В отличие от химического состава снежного покрова, водоемы фоновой территории имеют характерный для водоемов Хибин гидрокарбонатно-кальциевый состав, а в водоемах импактной зоны, помимо гидрокарбонат-иона, увеличивается содержание сульфатов и нитратов (рис. 3). Минерализация р. Тульйок равна 28 мг/л, что соответствует фоновым значениям для водоемов Хибин и Мурманской области, а в оз. Комариное она увеличивается до 153 мг/л, что говорит о существенном антропогенном влиянии (табл. 1).

Содержания PO_4^{3-} и $P_{общ}$ в снеге импактной зоны значительно больше, чем в снеге и воде водоемов фоновой зоны (табл. 2), что объясняется поступлением соединений фосфора в атмосферу в составе пылевых выбросов ГОК “Олений Ручей”, так как основным добываемым минералом на предприятии является апатит, представляющий собой фосфат кальция. Содержание кремния в снеге незначительное, на два порядка меньше, чем в воде водоемов, потому что кремний в снеге находится в основном в составе пылевых частиц алюмосиликатов в нерастворимой кристаллической форме (табл. 2).

В снеге импактной зоны показатели содержания органического вещества (цветность, XPK_{Mn} , $C_{орг}$) примерно в 2 раза выше, чем в снеге фоновой зоны, и больше, чем в воде исследуемых водных объектов (табл. 2). Высокое содержание органического вещества в снеге может быть связано с поступлением органических веществ-реагентов, используемых при получении апатитового кон-

Таблица 3. Среднее содержание микроэлементов (мкг/л) в талой снеговой воде импактной зоны (1) и фоновой территории (2), в воде р. Тульйок (3) и оз. Комариное (4) и Хибинских озер (ХО) и озер восточной части Мурманской области (МО), а также в снежном покрове территории вблизи Кировского (КР), Юкспорского (ЮР) рудников ПО “Апатит” и Ледовой базы (ЛБ-35)

№№	Al	Fe	Cu	Ni	Co	Zn	Mn	Sr	Pb	Cr	Cd
1	32	16	3.8	1.31	0.07	13.4	5.4	4	0.65	0.80	0.035
2	11	6	1.1	0.43	0.08	1.8	2.5	2	0.08	0.13	0.013
3	94	33	1.5	2.07	0.16	4.5	2.2	34	0.04	0.07	0.011
4	137	68	1.2	0.45	0.13	1.1	4.9	464	0.03	0.28	0.017
ХО ¹	41	8.9	0.6	0.51	0.17	1.9	1.1	43	0.20	0.28	0.05
МО ²	62	105	0.7	0.6	0.2	1.7	6.4	14	0.34	0.2	0.05
КР ³	—	—	6.8	10.2	0.34	10.4	14.3	15	2.08	7.8	—
ЮР ³	—	—	6.7	11.9	0.37	8.3	20	23	1.93	6.4	—
ЛБ-35 ⁴	—	33	6.0	119	—	18.8	—	—	0.74	0.11	0.011

Примечания. Источники: ¹ — Даувальтер и др., 2022; ² — Кашулин и др., 2010; ³ — Кашулин и др., 2008; ⁴ — Семенец и др., 2017.

центрата, из хвостохранилища ГОК “Олений ручей” (особенно при сильном ветре), а также с интенсивным ростом водорослей. При обогащении апатит-нефелиновых руд Хибинского месторождения применяют реагенты, состоящие в основном из органических веществ (гидролизованное и дистиллированное талловое масло, алкилбензолсульфокислоты и эфиры фосфорной кислоты) (Шаповалов и др., 2015).

Биогенные элементы, в большом количестве поступающие с пылевыми выбросами ГОК “Олений Ручей”, обеспечивают рост водорослей. На поверхности снежников в Хибинах весной и летом активно развиваются колонии *Chlamydomonas nivalis* (Bauer) Wille (Chlorophyta) (Денисов и др., 2018). Они придают снегу красноватую окраску за счет высокого содержания каротиноидов (Remias et al., 2005). Колонии представлены сравнительно крупными сферическими клетками (Terashima et al., 2017). Установлено, что массовое развитие этих водорослей может происходить только в весенне-летние месяцы в условиях достаточной освещенности (Mosser et al., 1977). Жизненный цикл снежных водорослей в основном состоит из двух периодов с различной формой клеток (Hoham, Blinn, 1979). Зимой красные шаровидные споры цист выживают под снегом. В конце весны и в начале лета снежные водоросли процветают в виде зеленых подвижных вегетативных клеток в тающем снегу (Remias et al., 2005). При этом они способны формировать значительную биомассу. Так, в некоторых участках Ледовитого океана в снеге содержалось до 1.6×10^5 клеток *C. nivalis* в мл талого снега (Gradinger, Nürnberg, 1996). Дополнительным фактором интенсивного роста водорослей является увеличивающаяся продолжительность дня, которая в конце апреля в этом месте Хибин достигает 16 ч. В снегу Хибин

встречались также единичные экземпляры диатомовых водорослей. Лимитирующим фактором развития диатомей является очень малое содержание кремния в снеге (табл. 2).

В снеге импактной зоны, отобранном около промышленной площадки ГОК “Олений Ручей”, обнаружены повышенные содержания Zn, Mn, Cu, Cr, Pb и Cd (больше чем в воде водного объекта импактной зоны), а также Al, Fe и Ni (табл. 3).

Довольно высокие содержания микроэлементов можно объяснить тем, что в составе горных пород апатит-нефелиновых месторождений Хибин встречается большое количество сульфидных минералов (например, сфалерит ZnS , борнит Cu_5FeS_4 , халькозин Cu_2S , халькопирит $CuFeS_2$, галенит PbS (Яковенчук и др., 1999)), содержащих многие микроэлементы, в том числе и тяжелые металлы. Микроэлементы входят в состав автомобильного топлива и присадок для используемых горюче-смазочных материалов. Поэтому атмосферные выбросы ГОК “Олений Ручей” могут содержать большое количество микроэлементов. Содержание микроэлементов в снежном покрове территории вблизи других горнодобывающих предприятий, Кировского и Юкспорского рудников ПО “Апатит”, больше, чем в снежном покрове исследуемой импактной зоны, за исключением Zn (табл. 3). Возможно, это связано с большим объемом добычи апатит-нефелиновых руд на ПО “Апатит” по сравнению с ГОК “Олений Ручей”.

Повышенные содержания микроэлементов в снеге исследуемой территории могут также формироваться за счет особой циркуляции арктических воздушных масс. Например, в атмосферных осадках на Ледовой станции ЛБ-35 зафиксирована сверхвысокая концентрация Ni — в среднем до 119 мкг/л (Семенец и др., 2017), которая сопоста-

вима с содержанием этого тяжелого металла в воде оз. Куэтсъярви, принимающего стоки горно-металлургического комбината “Печенганикель” (Zubova et al., 2020). На ЛБ-35 отмечены также высокие содержания Fe, Zn и Cu (табл. 3). Эти высокие содержания микроэлементов в атмосферных осадках ЛБ-35 объясняются поступлением воздушных масс из Норильского комбината с более холодной суши на море в северо-западном и западном направлениях. Часто возникающее в Арктике явление инверсии приводит к формированию арктической дымки, которая практически постоянно присутствует в атмосфере полярных широт и является слоем, задерживающим выпадение загрязненных аэрозолей. Высота инверсий зимой находится в пределах 500–1000 м, летом система циркуляции воздуха перестраивается, и высота инверсионного слоя увеличивается до 2000 м (Семенец и др., 2017). Загрязненные воздушные массы при инверсиях, опускаясь в одних местах, поднимаются в других до тех пор, пока их плавучесть и инерция вертикального движения не исчерпаются, и аэрозоли осаждаются на земную поверхность.

В глобальном переносе микроэлементов в Арктической зоне, находящихся в газовой фазе и в составе аэрозолей, важнейшую роль играет циркуляция атмосферы (Морецкий, 1976). Арктический фронт является зоной эффективного перемешивания и выпадения аэрозоля. Из Северной Атлантики циклоны перемещаются в арктическую зону преимущественно на северо-восток. В глобальном масштабе главным источником выбросов микроэлементов продолжает оставаться сжигание ископаемого топлива, горнодобывающая и металлургическая промышленность (Расуна, Расуна, 2001; АМАР, 2005). Почти половина всех выбросов загрязняющих веществ в атмосферу в Арктике может быть связана с промышленной деятельностью в Евразии, что обусловлено асимметрией арктического воздушного купола вокруг Северного полюса, который в зимние месяцы может опускаться до 40° северной широты в южную часть Евразии. В эти холодные месяцы евразийские выбросы могут свободно перемещаться через нижнюю тропосферу и достигать Арктики в течение нескольких дней, где они оседают и накапливаются в снежном покрове и затем ремобилизуются в водные системы во время весеннего таяния снега (Gauthier et al., 2021). Поэтому высокие содержания микроэлементов в атмосферных осадках Арктической зоны могут отмечаться далеко от источников их поступления.

Результаты иерархического кластерного анализа иллюстрируют различия в геохимических условиях формирования снежного покрова для станций, расположенных в зоне влияния промышленной площадки ГОК “Олений Ручей” по сравнению с условно фоновыми. Были выделены

2 группы по 4 станции: первую составили станции, расположенные в импактной зоне (рис. 4а), вторую – в условно-фоновых районах (рис. 4б).

Достоверность выделенных кластеров подтверждается методом *k*-средних. Так, вычисленные для каждого кластера средние по каждому измерению достоверно отличаются ($p < 0.05$) для большинства контролируемых показателей, в первую очередь связанных с воздействием апатитовой промышленности – соединения фосфора ($P_{\text{общ}}$ и PO_4^{3-}), Al, Sr, а также $C_{\text{орг}}$ и величины pH (рис. 5). По результатам дисперсионного анализа, недостоверные отличия между кластерами были характерны только для нитратов, цветности, Si и Co. Очевидно, это объясняется схожим уровнем аэротехногенной нагрузки на всю изученную территорию.

Дендрограмма сходства гидрохимического состава снеговой воды исследуемой территории позволила выделить пять групп с однородными значениями показателей (рис. 6). В первую группу вошли составные части главного рудного минерала – апатита (Ca^{2+} и PO_4^{3-}), а также щелочноземельный металл магний, сопутствующий кальцию, и цинк, входящий в состав сфалерита (ZnS) – одного из наиболее широко распространенных сульфидов в составе апатит-нефелиновой руды (Яковенчук и др., 1999). К этой группе примкнул водородный показатель, имеющий значительно меньшее сходство по сравнению с перечисленными показателями. Вторая группа объединила гидрокарбонаты, органические соединения ($C_{\text{орг}}$), а также железо, алюминий и свинец. Перечисленные металлы обладают повышенной способностью к комплексообразованию с органическими соединениями в природных водах Кольского полуострова (Дину, Баранов, 2022), а гидрокарбонаты являются продуктом разложения органических веществ в окислительной обстановке. В третью группу входят электропроводность и определяющая ее минерализация, преобладающие основные ионы (Cl^- , Na^+ и), а также SO_4^{2-} и Sr, поступающие из рудообразующих пород разрабатываемого месторождения. Две подгруппы – соединения биогенных элементов (азот, фосфор и калий), необходимых для образования органического вещества (в том числе клеток водорослей), и тяжелые металлы, стимулирующие увеличение хлорофилла (Mu et al., 2018), образуют четвертую группу. Гидрохимические показатели (NO_3^- , цветность, Si и Co), характеризующиеся по результатам дисперсионного анализа недостоверными отличиями между двумя кластерами (талыми снеговыми водами импактной зоны и условно фоновым районом), вошли в пятую группу.

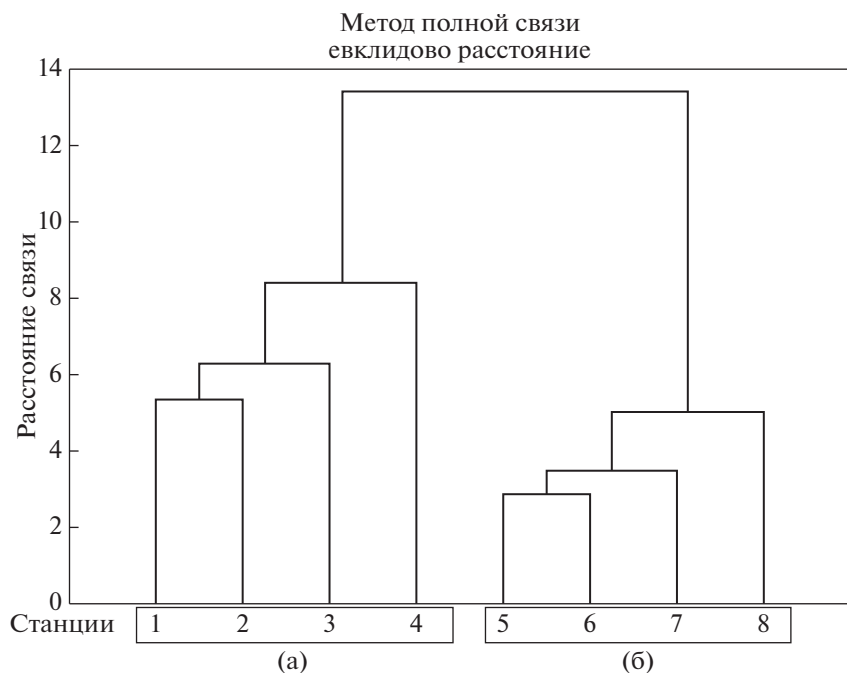


Рис. 4. Результаты иерархического кластерного анализа на основе химического состава снега исследованных станций. (а) — импактная зона; (б) — условно фоновый район.

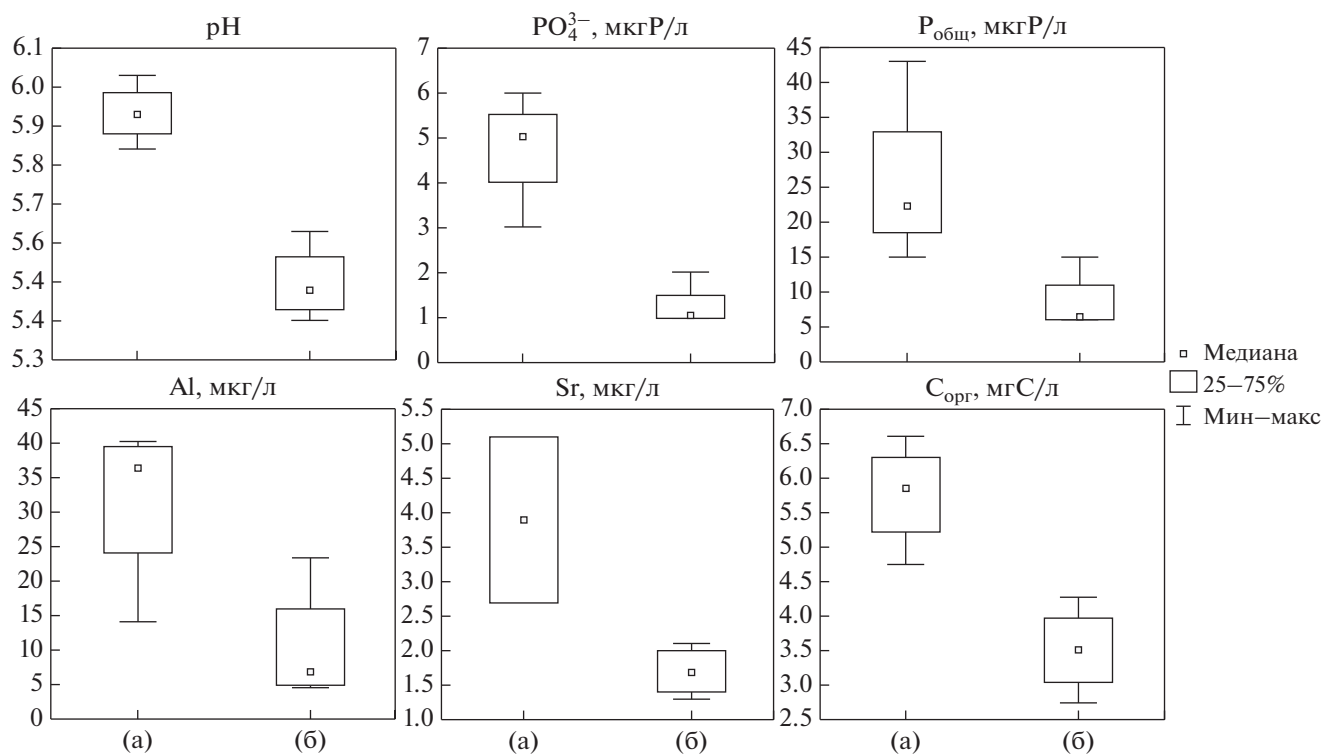


Рис. 5. Различия в химическом составе снежного покрова исследованной территории по некоторым основным показателям: (а) — импактная зона; (б) — условно фоновый район.

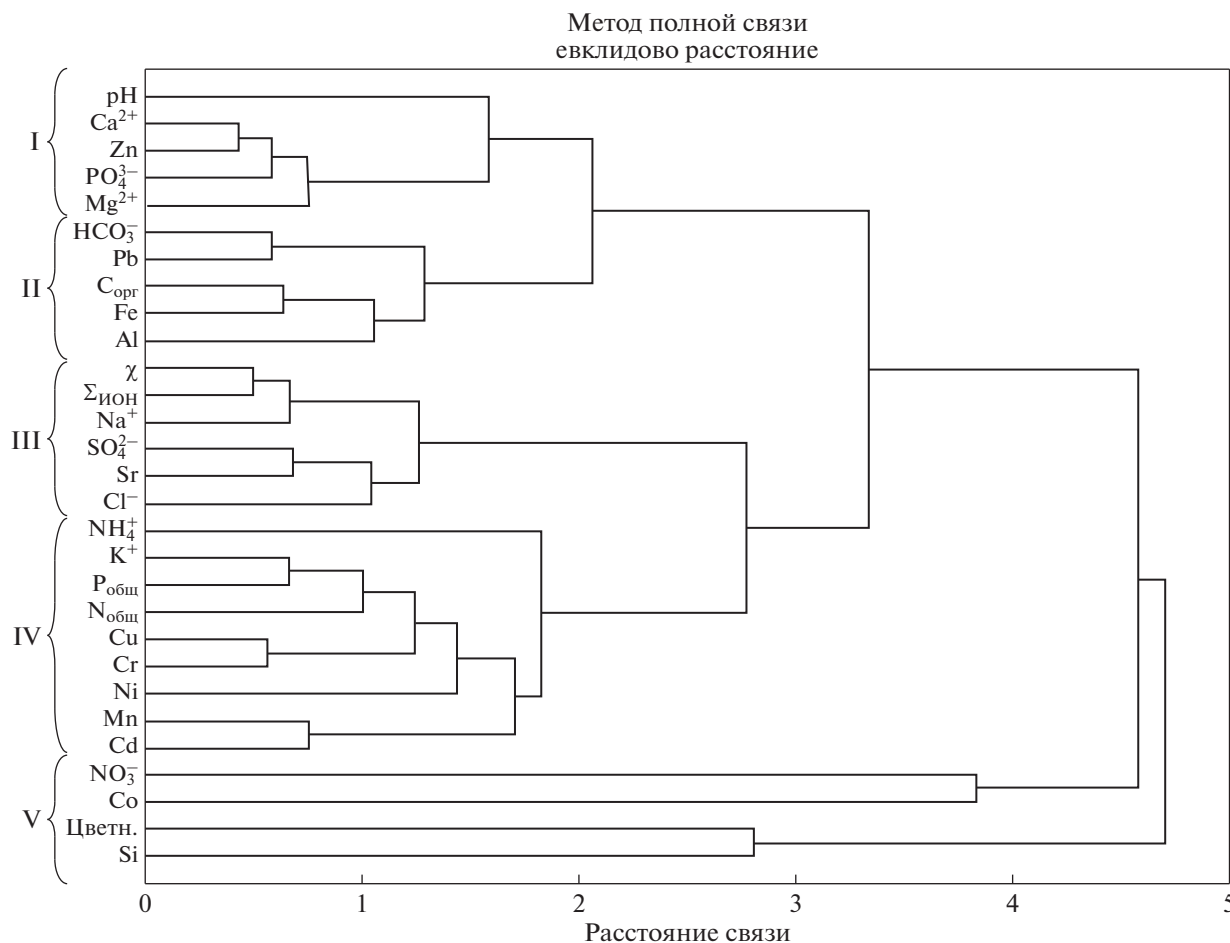


Рис. 6. Дендрограмма сходства между показателями химического состава снега исследованных станций. χ — электропроводность (мкСм/см); $\Sigma_{\text{ион}}$ — минерализация (мг/л); Цветн. — цветность ($^{\circ}\text{Pt}$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Горнодобывающая и перерабатывающая промышленность Мурманской области является одним из наиболее мощных факторов антропогенного преобразования окружающей среды. Проведенные исследования химического состава снежного покрова промышленной площадки ГОК «Олений Ручей» показали, что пылевые выбросы рудника и хвостохранилища оказывают довольно существенное влияние, сказывающееся в увеличении величины pH (до значения 6.04), содержания ряда макро- и микроэлементов и минерализации талой снежной воды (до 6.4 мг/л), соединений биогенных элементов и органических веществ. Снежный покров как импактной зоны, так и фоновой территории, обогащен ионами Cl^- и Na^+ (в среднем 38 и 41 мкг-экв/л) и имеет характерное для атмосферных осадков приморских районов севера европейской части России соотношение главных анионов $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$ и катионов $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ = \text{Mg}^{2+}$. В снеге импактной зоны

зафиксировано существенное увеличение HCO_3^- (до 22 мкг-экв/л, что на порядок больше, чем в снеге фоновой территории) и остальных главных ионов (SO_4^{2-} , Ca^{2+} , K^+ и Mg^{2+} до 23, 32, 15 и 11 мкг-экв/л соответственно, что в 2–3 раза больше, чем в снеге фоновой территории), а также соединений биогенных элементов азота (содержание $\text{N}_{\text{общ}}$ до 850 мкг/л, что в 3–6 раз больше, чем в снеге фоновой территории) и фосфора (содержание $\text{P}_{\text{общ}}$ до 43 мкг/л, что в 3–7 раз больше, чем в снеге фоновой территории). Увеличение содержания органического вещества в снеге импактной зоны (ХПК_{Mn} и $\text{C}_{\text{орг}}$ 5.5 и 5.8 мг/л соответственно, что в 2–4 раза больше чем в водных объектах) может быть связано с поступлением из хвостохранилища ГОК «Олений ручей» органических веществ-реагентов, используемых при получении апатитового концентрата, а также с интенсивным ростом водорослей в условиях высоких содержаний соединений биогенных элементов и увеличивающейся до 16 ч продолжительности светового дня.

На поверхности снежников в Хибинах весной и летом активно развиваются колонии зеленых водорослей *Chlamydomonas nivalis* (Bauer) Wille (Chlorophyta), которые придают снегу красноватую окраску. По результатам иерархического кластерного анализа установлено, что определенную стимулирующую биохимическую роль в развитии водорослей помимо соединений биогенных элементов могут оказывать микроэлементы (Cu, Cr, Ni, Mn, Cd). Снег импактной зоны содержит повышенные концентрации Zn, Mn, Cu, Cr, Pb, Cd (среднее содержание 13.4, 5.4, 3.8, 0.8, 0.65, 0.035 мкг/л соответственно, что больше чем в воде водного объекта импактной зоны), что связано с поступлением пыли рудника, содержащей сульфидные минералы этих тяжелых металлов. Загрязнение атмосферных осадков исследуемой территории может происходить за счет специфических особенностей циркуляции арктических воздушных масс, поставляющих загрязняющие вещества от местных предприятий Мурманской области и расположенных южнее промышленных районов Евразии. Исследования показали, что влияние пылевых выбросов горно-обогатительного комбината на снежный покров локальное и ограничено несколькими км, в отличие от горно-металлургических предприятий, загрязнение которых распространяется на десятки и сотни км.

Авторы благодарят сотрудников ИППЭС КНЦ РАН за выполнение полевых работ и химических анализов, а также научного редактора М.И. Дину.

Работа выполнена в рамках тем НИР ИППЭС КНЦ РАН №№ FMEZ-2021-0043 и FMEZ-2022-0008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Барабанов А.В., Калинина Т.А., Киселев А.А., Краснобаев А.И. (1999) Гигант в Хибинах. М.: Руда и металлы, 288 с.
- Даувальтер В.А., Даувальтер М.В., Салтан Н.В., Семенов Е.Н. (2008) Химический состав атмосферных выпадений в зоне влияния комбината “Североникель”. *Геохимия*. (10), 1131-1136.
- Dauvalter V.A., Dauvalter M.V., Saltan N.V., Semenov E.N. (2008) Chemical Composition of Atmospheric Precipitates within the Influence Zone of the Severonikel Smelter. *Geochem. Int.* **46**(10), 1064-1069.
- Даувальтер В.А., Даувальтер М.В. (2019) Экологическое состояние подземных вод Восточного рудника АО “Апатит”. *Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН*. (16), 131-135.
- Даувальтер В.А., Даувальтер М.В. (2020) Гидрохимический режим озера Комариное, Хибинский щелочной массив, Мурманская область. *Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН*. (17), 158-162.
- Даувальтер В.А., Кашулин Н.А. (2015) Влияние деятельности горно-металлургических предприятий на химический состав донных отложений озера Имандра, Мурманская область. *Биосфера*. **7**(3), 295-314.
- Даувальтер М.В., Даувальтер В.А., Денисов Д.Б., Слуковский З.И. (2021) Загрязнение горного озера стоками апатит-нефелинового производства. *Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН*. (18), 150-154.
- Даувальтер М.В., Даувальтер В.А., Сандимиров С.С., Денисов Д.Б., Слуковский З.И. (2022а) Гидрохимический мониторинг поверхностных вод в зоне влияния деятельности ГОК “Олений Ручей”. *Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН*. (19), 80-85.
- Даувальтер В.А., Денисов Д.Б., Дину М.И., Слуковский З.И. (2022б) Биогеохимические особенности функционирования малых арктических озер Хибинского горного массива в условиях изменения климата и окружающей среды. *Геохимия*. **67**(6), 559-575.
- Dauvalter V.A., Denisov D.B., Dinu M.I., Slukovskii Z.I. (2022b) Biogeochemical Features of Functioning of Small Arctic Lakes of the Khibiny Mountains under Climatic and Environmental Changes. *Geochem. Int.* **60**(6), 560-574.
- Даувальтер В.А., Денисов Д.Б., Слуковский З.И. (2022в) Влияние стоков апатит-нефелинового производства на биогеохимические процессы в арктическом горном озере. *Геохимия*. **67**(10), 1013-1028.
- Dauvalter V.A., Denisov D.B., Slukovskii Z.I. (2022c) Impact of Wastewaters from Apatite–Nepheline Production on the Biogeochemical Processes in an Arctic Mountain Lake. *Geochem. Int.* **60**(10), 1014-1028.
- Денисов Д.Б., Валькова С.А., Кашулин Н.А. (2018) Водорослевые сообщества и макрозообентоса водных экосистем Хибинского горного массива (Кольский полуостров). *Вестник Кольского научного центра РАН*. **10**(1), 23-35.
- Дину М.И., Баранов Д.Ю. (2022) Роль органических веществ гумусовой природы в формировании равновесных форм элементов в водах озер Кольского полуострова: экспериментальные исследования и расчетные результаты. *Геохимия*. **67**(1), 57-68.
- Dinu M.I., Baranov D.Y. (2022) Role of humic organic compounds in controlling equilibrium speciation of elements in lakes in the Kola Peninsula: experimental and computation results. *Geochem. Int.* **60**(1), 67-77.
- Кашулин Н.А., Денисов Д.Б., Сандимиров С.С., Даувальтер В.А., Кашулина Т.Г., Малиновский Д.Н., Вандыш О.И., Ильяшук Б.П., Кудрявцева Л.П. (2008) Антропогенные изменения водных систем Хибинского горного массива (Мурманская область). Апатиты: Кольский научный центр РАН. Т. 1. 250 с. Т. 2. 282 с.
- Кашулин Н.А., Сандимиров С.С., Даувальтер В.А., Кудрявцева Л.П., Терентьев П.М., Денисов Д.Б., Валькова С.А. (2010) Аннотированный экологический каталог озер Мурманской области (Восточная часть. Бассейн Баренцева моря). В 2 ч. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН. Ч. 1. 249 с. Ч. 2. 128 с.
- Кашулин Н.А., Беккелунд А., Даувальтер В.А., Петрова О.В. (2019) Апатитовое горно-обогатительное производство и эвтрофирование Арктического озера Имандра. *Арктика: экология и экономика*. **35**(3), 16-34.

- Котова Е.И., Шевченко В.П. (2014) Влияние дальнего атмосферного переноса на формирование ионного состава атмосферных осадков и снежного покрова прибрежной зоны западного сектора Российской Арктики. *Фундаментальные исследования. Географические науки*. (12), 2378–2382.
- Израэль Ю.А., Назаров И.М., Прессман А.Я. и др. (1989) *Кислотные дожди*. Л.: Гидрометеиздат, 269 с.
- Мироненко В.А., Мольский Е.В., Румынин В.Г. (1988) *Изучение загрязнения подземных вод в горнодобывающих районах*. Л.: Недра, 279 с.
- Мироненко В.А., Мольский Е.В., Румынин В.Г. (1989) *Горнопромышленная гидрогеология*. М.: Недра, 287 с.
- Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Лукин А.А., Кудрявцева Л.П., Ильяшук Б.П., Ильяшук Е.А., Сандимиров С.С., Каган Л.Я., Вандыш О.И., Шаров А.Н., Шарова Ю.Н., Королева И.М. (2002) *Антропогенные модификации экосистемы озера Имандра*. М.: Наука, 487 с.
- Морецкий В.Н. (1976) О некоторых характеристиках долгопериодного крупномасштабного взаимодействия океана с атмосферой северного полушария. *Труды ААНИИ*. **319**, 4–23.
- Никаноров А.М. (2001) *Гидрохимия*. СПб.: Гидрометеиздат, 444 с.
- Обзор фоновое состояние окружающей природной среды на территории стран СНГ за 2021 г. (2022) / Под ред. Г.М. Черногаевой. М.: Росгидромет, 115 с.
- Першина Н.А., Семенец Е.С., Павлова М.Т., Свистов П.Ф. (2021) Влияние погодных условий на химический состав снежного покрова. *Климат и природа*. **41**(4), 26–34.
- Раткин Н.Е. (2002) О возможностях применения метода расчета содержания сульфатов, никеля и меди в снежном покрове в геоэкологических исследованиях. *Геохимия*. (2), 208–219.
- Ratkin N.E. (2002) Applicability of the Method of Calculation of Sulfate, Nickel, and Copper Contents in Snow Cover to Geoecological Studies. *Geochem. Int.* **40**(2), 177–188.
- Семенец Е.С., Свистов П.Ф., Талаш А.С. (2017) Химический состав атмосферных осадков Российского Заполярья. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. **328**(3), 27–36.
- Ферсман А.Е. (1968) *Наш апатит*. М.: Наука, 136 с.
- Шаповалов Н.А., Полуэктова В.А., Городов А.И., Крайний А.А., Винцовская И.Л., Рядинский М.М. (2015) Отечественные фосфорсодержащие пав-активные собиратели комплексного обогащения апатит-нефелиновых руд. *Фундаментальные исследования*. (2–8), 1689–1693.
- Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П. (1999) *Минералы Хибинского массива*. М.: Земля, 326 с.
- AMAP, 2005 (2005) *AMAP Assessment 2002: Heavy Metals in the Arctic*. Oslo, Norway: AMAP, 265 p.
- Banda K., Mulema M., Chomba I., Chomba M., Levy J., Nyambe I. (2023) Investigating groundwater and surface water interactions using remote sensing, hydrochemistry, and stable isotopes in the Barotse Floodplain, Zambia. *Geology, Ecology, and Landscapes*.
<https://doi.org/10.1080/24749508.2023.2202450>
- Bertler N., Mayewski P.A., Aristarain A. et al. (2005) Snow chemistry across Antarctica. *Annals of Glaciology*. **41**, 167–179.
- Dauvalter V.A., Dauvalter M.V., Slukovskii Z.I. (2020) The dynamics of the chemical composition of surface water in the zone of influence of North-West Phosphorous Company JSC. *IOP Conf. Series: Earth Environ. Sci.* **539**, 012026.
- Dauvalter V., Slukovskii Z., Denisov D., Guzeva A. (2022) A Paleolimnological Perspective on Arctic Mountain Lake Pollution. *Water*. **14**(24), 4044.
- Hoham R.W., Blinn D.W. (1979). Distribution of cryophilic algae in an arid region, the American Southwest. *Phycologia*. (18), 133–145.
- Intercomparison—2016 (2016) 1630: pH, Conductivity, Alkalinity, NO₃-N, Cl, SO₄, Ca, Mg, Na, K, TOC, Al, Fe, Mn, Cd, Pb, Cu, Ni and Zn. ICP Waters report 129/2016. Oslo: Norwegian Institute for Water Research, Report No. 7081, 72 p.
- Jung M.C. (2001) Heavy metal contamination of soils and waters in and around the Imcheon Au–Ag mine, Korea. *App. Geochem.* **16**(11–12), 1369–1375.
- Jung M.C., Thornton I. (1996) Heavy metal contamination of soils and plants in the vicinity of a lead-zinc mine, Korea. *App. Geochem.* **11**(1–2), 53–59.
- Jung M.C., Thornton I. (1997) Environmental contamination and seasonal variation of metals in soils, plants and waters in the paddy fields around a Pb–Zn mine in Korea. *Sci. Tot. Environ.* **198**(2), 105–121.
- Gauthier P.T., Blewett T.A., Garman E.R., Schlekut Ch.E., Middleton E.T., Suominen E., Crémazy A. (2021) Environmental risk of nickel in aquatic Arctic ecosystems. *Sci. Tot. Environ.* **797**, 148921.
- Gradinger R., Nürnberg D. (1996) Snow algal communities on Arctic pack ice floes dominated by *Chlamydomonas nivalis* (Bauer) Wille. *Proc. NIPR Symp. Polar Biol.* **9**, 35–43.
- Lloyd S.P. (1982) Least squares quantization in PCM. *IEEE Transactions on Information Theory*, **28**(2), 129–137.
- MacQueen J. (1965) Some methods for classification and analysis of multivariate observations. In *Proceedings of the Fifth Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability* (Eds. Le Cam L.M., Neyman J.). Berkeley: University of California, 281–297.
- Merrington G., Alloway B. (1994). The transfer and fate of Cd, Cu, Pb and Zn from two historic metalliferous mine sites in the UK. *App. Geochem.* **9**(6), 677–687.
- Moiseenko T.I., Kudryavtseva L.P., Rodyushkin I.V., Dauvalter V.A., Lukin A.A., Kashulin N.A. (1995) Airborne contaminants by heavy metals and aluminium in the freshwater ecosystems of the Kola subarctic region (Russia). *Sci. Tot. Environ.* **160/161**, 715–727.
- Mosser J.L., Mosser A.G., Brock T.D. (1977) Photosynthesis in the snow: the alga *Chlamydomonas nivalis* (Chlorophyceae). *J. Phycology*. **13**(1), 22–27.
- Mu W., Chen Y., Liu Y., Pan X., Fan Y. (2018) Toxicological effects of cadmium and lead on two freshwater diatoms. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* **59**, 152–162.

- Palmer A.S., van Ommen T.D., Curran M.A.J., Morgan V. (2001) Ice-core evidence for a small solar-source of atmospheric nitrate. *Geophys. Res. Lett.*, **28**(10), 1953-1956.
- Pacyna J.M., Pacyna E.G. (2001) An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Reviews*, **4**, 269-298.
- Remias, D., Lutz-Meindl, U., Lutz, C. (2005). Photosynthesis, pigments and ultrastructure of the alpine snow alga *Chlamydomonas nivalis*. *Eur. J. Phycol.* **40**, 259-268.
- Romesburg C.H. (1984) *Cluster Analysis for Researchers*. Belmont, CA: Lifetime Learning Publications, 334 p.
- Standard method for examination for water and wastewater* (1999) 20-th Edition (Eds. Clescerl L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D.). Washington: American Public Health Association USA, 2671 p.
- Terashima M., Umezawa K., Mori S., Kojima H., Fukui M. (2017) Microbial Community Analysis of Colored Snow from an Alpine Snowfield in Northern Japan Reveals the Prevalence of Betaproteobacteria with Snow Algae. *Front. Microbiol.* (8), 1481.
- Wagenbach D., Münnich K.O., Schotterer U., Oeschger H. (1988) The anthropogenic impact on snow chemistry at Colle Gnifetti, Swiss Alps. *Ann. Glaciol.* (10), 183-187.
- Wagenbach D., Legrand M., Fischer H., Pichlermayer F., Wolff E. 1998. Atmospheric near-surface nitrate at coastal Antarctic sites. *J. Geophys. Res.* **103** (D9), 11 007-11 020.
- Wang F., Zhang X., Wang F., Song M., Li Z., Ming J. (2022) Urban air quality in Xinjiang and snow chemistry of Urumqi Glacier No. 1 during COVID-19's restrictions. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **29**, 76 026-76 035.
- Zubova E.M., Kashulin N.A., Dauvalter V.A., Denisov D.B., Valkova S.A., Vandysh O.I., Slukovskii Z.I., Terentyev P.M., Cherepanov A.A. (2020) Long-Term Environmental Monitoring In An Arctic Lake Polluted By Metals Under Climate Change. *Environments*. **7**(5), 34.