

Химический состав снегового покрова в зоне влияния атмосферных выбросов ГОК «Олений Ручей»

Даувальтер В.А. ^{ID}¹, Сандимиров С.С.¹, Денисов Д.Б.¹, Даувальтер М.В.², Слуковский З.И.¹

¹ Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, Апатиты, v.dauvalter@ksc.ru

² Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, dauvalter@geoksc.apatity.ru

Аннотация. В статье приводятся результаты исследований химического состава снежного покрова на территории промышленной разработки апатит-нефелинового месторождения и направленные на оценку степени воздействия горнорудного предприятия на окружающую среду. Установлено, что снег исследуемой территории Хибин обогащен ионами Cl^- и Na^+ и имеет характерное для атмосферных осадков приморских районов севера европейской части России соотношение главных ионов и величину минерализации. Содержание соединений азота и фосфора в снеге импактной зоны в 3 и 5 раз соответственно больше, чем в фоновой зоне, что объясняется их поступлением в атмосферу в составе пылевых выбросов горнорудного предприятия. В снеге импактной зоны содержание органического вещества примерно в 2 раза выше, чем в снеге фоновой зоны и в воде водных объектов Хибин. Высокое 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, которые придают снегу характерный красноватый цвет. Рост водорослей обеспечивают биогенные элементы, в большом количестве поступающие с пылевыми выбросами ГОК. Дополнительным фактором интенсивного роста водорослей является увеличивающаяся продолжительность дня, которая в конце апреля в Хибинах достигает 15 часов.

Ключевые слова: Арктика, Хибин, антропогенная нагрузка, качество вод, снежный покров.

The chemical composition of the snow cover in the influence zone of atmospheric emissions from the Oleniy Ruchey mine

Dauvalter V.A. ^{ID}¹, Sandimirov S.S.¹, Denisov D.B.¹, Dauvalter M.V.², Slukovskii Z.I.¹

¹ Institute of North Industrial Ecology Problems Kola SC RAS, Apatity, v.dauvalter@ksc.ru

² Geological Institute Kola SC RAS, Apatity, dauvalter@geoksc.apatity.ru

Abstract. The results of studies of biogeochemical processes in the snow cover on the territory of the industrial development of the apatite-nepheline deposit and aimed at assessing the degree of impact of the mining enterprise on the environment are presented. It has been established that the snow of the study area of the Khibiny is enriched with Cl^- and Na^+ ions and has a ratio of the basic ions and a mineralization value typical for atmospheric precipitation of the coastal regions of the north of the European part of Russia. The content of nitrogen and phosphorus compounds in the snow of the impact zone is 3 and 5 times higher, respectively, than in the background zone, which is explained by their entry into the atmosphere as part of dust emissions from the mining enterprise. The content of organic matter in the snow of the impact zone is approximately 2 times higher than in the snow of the background zone and in the water of the Khibiny water bodies. The high content of organic matter in the snow is associated with the supply of organic reagents from the tailing dump, which are used to obtain apatite concentrate, as well as the intensive growth of unicellular green algae *Chlamydomonas nivalis* (Bauer) Wille, which give the snow a characteristic reddish color. The growth of algae is provided by biogenic elements, which are supplied in large quantities with dust emissions from the Mining and Processing Plant. An additional factor in the intensive growth of algae is the increasing length of the day, which at the end of April in the Khibiny reaches 15 hours.

Keywords: Arctic, Khibiny, anthropogenic load, water quality, snow cover.

Введение

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 предприятия, но и фоновые районы, не подверженные прямому влиянию предприятия, что, несомненно, нагляднее показывает интенсивность антропогенно-

го влияния на хрупкую арктическую горную экосистему. Ценность этих исследований заключается в том, что они фиксируют современные изменения химического состава природных вод, в разной степени подвергнутых влиянию воздействия 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, 2022 а).

Материалы и методы

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 лощин и ущелий, заросших мелким кустарником и редколесьем. 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°С. 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 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°С, максимальная температура в июле 22–26°С, минимальные температуры в январе–феврале –38...–42°С. Число дней с отрицательной температурой воздуха достигает 240.

Оценка антропогенного влияния на качество снегового покрова проведена на основании снегоъемки 2021 г. в районе промышленной площадки ГОК «Олений ручей» и на территории водосбора озера Умбозеро. 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 внутренним диаметром 108 мм. Отбор снегового керна проводился на всю мощность снега из ненарушенной стенки траншеи, выкапываемой от поверхности снега до почвенно-растительного слоя. Три колонки снега отбирались с каждой станции, которые затем объединялись в одну смешанную пробу.

Химический состав талых снеговых вод анализировали в центре коллективного пользования ИППЭС КНЦ РАН по единым методикам (Standard method..., 1999). В пробах определялись 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 органического вещества (цветность, перманганатная окисляемость, органический углерод $\text{C}_{\text{орг.}}$), 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 контроля качества измерений pH и главных ионов использовался специализированный компьютерный пакет ALPEFORM, включающий оценку баланса ионов, измеренной и расчетной электропроводности. Качество химико-аналитических измерений подтверждалось участием в ежегодных международных верификациях (Intercomparison, 2016). Для лучшего представления полученного материала результаты химического анализа снега из импактной зоны и фоновой территории усреднялись.

Результаты и обсуждение

Одним из методов, позволяющих оценить степень техногенной нагрузки на окружающую среду, является мониторинг загрязнения атмосферных осадков. 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). Например, ограничения, введенные в Китае вследствие пандемии, вызванной COVID-19, повлияли на уменьшение многих химических соединений в снеге в Синьцзян-Уйгурском автономном округе за счет снижения интенсивности движения транспорта и промышленного производства (Wang et al., 2022).

Колонка снега по всей высоте снежного покрова дает представление о накоплении 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. Отбор колонок снега производился в самом конце зимы 20–22 апреля 2021 г., поэтому химический анализ талого снега представляет интегральный результат всех процессов за долгую зиму, в том числе загрязнения атмосферы и выпадения загрязняющих веществ из атмосферы.

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 проведении 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 щелочноземельных 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.

Значения pH в атмосферных осадках, как во всех природных водах, зависят от содержания различных форм угольной кислоты, главным образом от гидрокарбонат-иона. В природной воде ионы HCO_3^- образуются в больших количествах 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 Мон-



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

Fig. 1. Scheme of snow sampling in the industrial area of the Oleniy Ruchey mine.

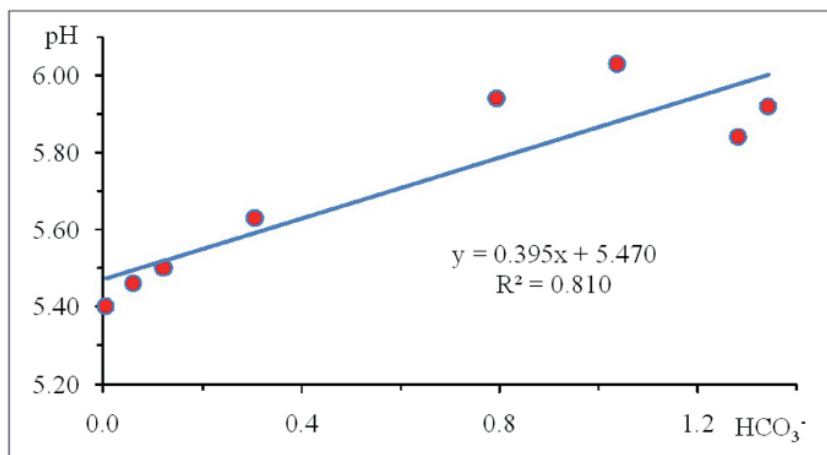


Рис. 2. Зависимость значений pH от концентраций HCO_3^- (мг/л) в снеге.

Fig. 2. Dependence of pH values on HCO_3^- concentrations (mg/l) in snow.

чегорского полигона в зоне влияния медно-никелевого комбината «Североникель», г. Мончегорск, Мурманская область (Даувальтер и др., 2008).

Источником поступления HCO_3^- в атмосферные осадки исследуемой территории являются пылевые выбросы горнорудного производства, например, встречаются разновидности рудного минерала апатита – карбонат-фторапатит $\text{Ca}_5[\text{PO}_4\text{CO}_3(\text{OH})_3\text{F}]$, широко распространенный в апатито-нефелиновых породах, а также многочисленные залежи карбонатитов в Хибинах на западном берегу оз. Умобозеро, т. е. в районе исследований (Яковенчук и др., 1999). Содержание HCO_3^- в снеге импактной зоны на порядок превышает содержание этого аниона в снеге фоновой территории (табл. 1, рис. 3).

Как правило, атмосферные осадки обогащены ионами SO_4^{2-} , которые в атмосфере находятся в виде аэрозолей серной кислоты (Никаноров, 2001). Атмосферные осадки, отобранные на иссле-

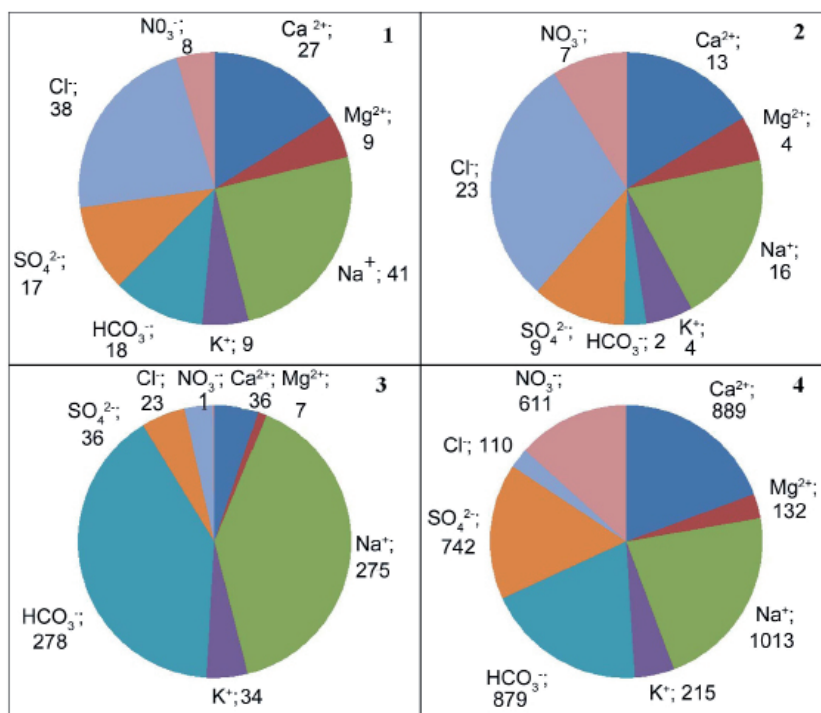


Рис. 3. Эквивалентные концентрации (мкг-экв/л) главных ионов в талой снеговой воде импактной зоны (1) и фоновой территории (2), в воде р. Тульйок (3) и оз. Комариное (4).

Fig. 3. Equivalent concentrations ($\mu\text{eq/l}$) of the main ions in the snowmelt water of the impact zone (1) and the background area (2), in the water of River Tuljok (3) and Lake Komarinoe (4).

дуемой 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 XX в. 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). Дополнительным источником поступления ионов SO_4^{2-} в атмосферные осадки на исследуемой территории являются многочисленные сульфидные минералы, содержащиеся в горных породах Хибин, например, халькопирит CuFeS_2 , халькозин Cu_2S , сфалерит ZnS , и многие другие (Яковенчук и др., 1999). 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. 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).

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)

Table 1. Average values of pH, electrical conductivity (χ , $\mu\text{S}/\text{cm}$), content of basic ions, and mineralization ($\Sigma_{\text{ион}}$, mg/l) in snowmelt water of the impact zone (1) and background territory (2), in the water of River Tuljok (3) and Lake Komarinoe (4) and Khibiny lakes (ХО) and lakes of the eastern part of the Murmansk Region (МО)

№№	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	16.95	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

Источники: ¹– Даувальтер и др., 2022б; ²– Кашулин и др., 2010.

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 рискорритах, например, в долине реки Вуоннемйок (Яковенчук и др., 1999). Концентрации Cl^- (в пересчете на эквивалентную форму) в снеге (диапазон значений 0.62–1.6 мг/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 подобно 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). 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).

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. Содержание NO_3^- в талых снеговых водах увеличиваются до 186 мкгN/л в импактной зоне. В среднем содержание нитрат-иона примерно равное в снеге импактной и фоновой зон (рис. 3), но значительное различие наблюдается в других со-

единениях азотной группы – содержание NH_4^+ и N_{tot} в снеге импактной зоны больше в 4 и 2.5 раза, чем в фоновой (табл. 2).

Концентрации NO_3^- в атмосферных осадках исследуемой территории меньше концентраций основных анионов Cl^- , HCO_3^- и SO_4^{2-} в пересчете на количество вещества эквивалентов (рис. 2), но довольно значительное, что позволяет причислить нитрат-ион к числу основных ионов, формирующих качественный состав атмосферных осадков. Среднее содержание NO_3^- и NH_4^+ 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; Дауваньтер и др., 2008). 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).

Таблица 2. Среднее содержание соединений N и P (мкг/л), цветность (Цветн., °Pt), химического потребления кислорода (ХПК_{Mn}, мгО/л), общего органического углерода (Сорг, 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)

Table 2. Average content of N and P compounds (µg/l), color (Color, °Pt), chemical oxygen demand (COD_{Mn}, mgO/l), total organic carbon (Corg, mgC/l) and Si (mg/l) in the snowmelt water of the impact zone (1) and the background area (2), in the water of River Tuljok (3) and Lake Komarinoe (4) and the Khibiny Lakes (ХО) and lakes of the Eastern Murmansk Region (МО)

№№	NH_4^+	NO_3^-	$\text{N}_{\text{общ}}$	PO_4^{3-}	$\text{P}_{\text{общ}}$	Цветн.	ХПК _{Mn}	С _{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

Источники: ¹– Дауваньтер и др., 2022; ²– Кашулин и др., 2010.

Источником появления Na^+ в атмосферных водах исследуемой территории является 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; Дауваньтер и др., 2008). Пространственная изменчивость концентрации Na^+ в снеге Антарктиды демонстрирует ту же картину, что и Cl^- (что говорит о совместном источнике их поступления – в составе морских аэрозолей), и находится в пределах от 0.002 до 14.7 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 0.13 до 0.62, минимальные значения характерны для импактной зоны (среднее значение 0.18), максимальные – фоновой (0.45), 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.

Источником поступления Ca^{2+} в атмосферные осадки исследуемой территории могут являться пылевые выбросы ГОК «Олений Ручей» при проведении взрывных и погрузочных работ, т.к. основным минералом, добываемым на руднике, является апатит. Здесь также находятся скопления карбонатитов, о чем ранее шла речь. Концентрации Ca^{2+} в атмосферных осадках (диапазон значений 0.21–0.64 мг/л) меньше концентраций главного катиона Na^+ . Среднее содержание Ca^{2+} в сне-

ге 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). 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 0.04–0.13 мг/л) на всех площадках меньше концентрации Ca^{2+} . Среднее содержание Mg^{2+} (0.08 мг/л) в снеге исследуемой территории 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 выветривании щелочных и ультраосновных магматических пород и атмосферные выбросы предприятий ГОК «Олений Ручей». 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 0.11–0.57 мг/л) меньше концентраций Na^+ и Ca^{2+} , но больше содержания Mg^{2+} в пересчете на массовые концентрации. Эквивалентные содержания K^+ и Mg^{2+} равны как в снеге импактной зоны, так и фоновой (рис. 3). Среднее содержание K^+ в снеге исследуемой территории (табл. 1) сопоставимо с содержанием в атмосферных осадках Мончегорского полигона и в 2 раза меньше средних значений для K^+ , характерных для континентальной части северных районов Европейской части страны (Никаноров, 2001; Даувальтер и др., 2008). Источником поступления ионов K^+ в снег исследуемой территории являются атмосферные выбросы ГОК «Олений Ручей», о чем говорят более высокие содержания K^+ (как и всех основных ионов) в снеге импактной зоны, по сравнению с фоновой. 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, атмосферные осадки исследуемой 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 $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$ и катионов $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ = \text{Mg}^{2+}$ (рис. 3). В отличие от талой снеговой воды, 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). 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» и обусловлен малым содержанием в воздухе газов и аэрозолей, которые создают минерализацию в атмосферных осадках не более 3 мг/л. В пробах снежного покрова здесь преобладают хлориды и натрий (около 80 % от общего содержания главных ионов). 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 значительном антропогенном влиянии (табл. 1).

Содержания PO_4^{3-} и P_{tot} 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. Содержание кремния в снеге незначительное, на два порядка меньше, чем в воде водоемов, потому что кремний в снеге находится в основном в нерастворимой кристаллической форме (табл. 2).

В снеге импактной зоны показатели содержания органического вещества (цветность, ХПК_{Mn} , $\text{C}_{\text{орг}}$) 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 концентрата (гидролизованное и дистиллированное талловое масло, алкилбензолсульфокислоты и эфиры фосфорной кислоты) (Шаповалов и др., 2015), из хвостохранилища ГОК «Олений ручей» (особенно при сильном ветре), а также с интенсивным ростом водорослей.

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 снегу содержалось до $1.6 \cdot 10^5$ 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 15 часов. В снегу Хибин встречались также единичные экземпляры диатомовых водорослей. Лимитирующим фактором развития диатомей является очень малое содержание кремния в снеге (табл. 2).

Высокие содержания Zn (наибольшее из всех объектов), Pb и Cd (больше чем во многих водных объектах), а также Cu, Ni и Cr отмечены в снеге импактной зоны, отобранном около промышленной площадки ГОК «Олений Ручей» (табл. 3). Довольно высокие содержания микроэлементов можно объяснить тем, что в составе горных пород апатит-нефелиновых месторождений Хибин встречается большое количество сульфидных минералов (например, борнит Cu_5FeS_4 , халькозин Cu_2S , халькопирит CuFeS_2 , галенит PbS , сфалерит ZnS (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. 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».

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) и Юкспорского (ЮР) рудников ПО «Апатит»

Table 3. Average content of trace elements ($\mu\text{g/l}$) in the snowmelt water of the impact zone (1) and the background area (2), in the water of River Tuljok (3) and Lake Komarinoe (4) and the Khibiny Lakes (ХО) and the lakes of the eastern part of Murmansk region (МО), as well as in the snow cover of the area near the Kirovskiy (КР) and Yuksporiskiy (ЮР) mines of the Apatit Company

№№	Al	Fe	Cu	Ni	Co	Zn	Mn	Sr	Pb	Cr
1	32	16	3.8	1.31	0.07	13.4	5.4	4	0.65	0.80
2	11	6	1.1	0.43	0.08	1.8	2.5	2	0.08	0.13
3	94	33	1.5	2.07	0.16	4.5	2.2	34	0.04	0.07
4	137	68	1.2	0.45	0.13	1.1	4.9	464	0.03	0.28
ХО ¹	41	8.9	0.6	0.51	0.17	1.9	1.1	43	0.20	0.28
МО ²	62	105	0.7	0.6	0.2	1.7	6.4	14	0.34	0.2
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

Источники: ¹– Дауальтер и др., 2022; ²– Кашулин и др., 2010; ³– Кашулин и др., 2008.

Заключение

Основным принципом экологической политики АО «СЗФК» является устойчивое развитие при максимально рациональном использовании природных ресурсов и сохранении благоприятной окружающей среды. Однако исследования показали, что пылевые выбросы ГОК «Олений Ручей» оказывают довольно существенное влияние на формирование химического состава снежного покрова промышленной площадки, сказывающееся в увеличении содержания ряда макро- и микроэлементов и минерализации талой снежной воды, соединений биогенных элементов и органических веществ. Высокое содержание органического вещества в снеге может быть связано с поступлением из хвостохранилища ГОК «Олений ручей» органических веществ-реагентов, используемых при получении апатитового концентрата, а также с интенсивным ростом водорослей. Рост водорослей обеспечивают биогенные элементы, в большом количестве поступающие с пылевыми выбросами, образующимися при добыче апатит-нефелиновых руд. На поверхности снежников в Хибинах весной и летом активно развиваются колонии зеленых водорослей *Chlamydomonas nivalis* (Bauer) Wille (Chlorophyta), которые придают снегу красноватую окраску. Исследования также показали, что влияние пылевых выбросов горно-обогатительного комбината на снежный покров локальное и ограничено несколькими километрами, в отличие от горно-металлургических предприятий, загрязнение которых распространяется на десятки и сотни километров.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-27-00131,
<https://rscf.ru/project/22-27-00131/>

Литература

1. Даувальтер В.А., Даувальтер М.В., Салтан Н.В., Семенов Е.Н. Химический состав атмосферных выпадений в зоне влияния комбината «Североникель» // Геохимия. 2008. № 10. С. 1131–1136.
2. Даувальтер В.А., Даувальтер М.В. Гидрохимический режим озера Комариное, Хибинский щелочной массив, Мурманская область // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2020. № 17. С. 158–162. <https://doi.org/10.31241/FNS.2020.17.029>.
3. Даувальтер М.В., Даувальтер В.А., Денисов Д.Б., Слуковский З.И. Загрязнение горного озера стоками апатит-нефелинового производства // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2021. № 18. С. 150–154. <https://doi.org/10.31241/FNS.2021.18.027>.
4. Даувальтер М.В., Даувальтер В.А., Сандимиров С.С., Денисов Д.Б., Слуковский З.И. Гидрохимический мониторинг поверхностных вод в зоне влияния деятельности ГОК «Олений Ручей» // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2022. № 19. С. 80–85. <https://doi.org/10.31241/FNS.2022.19.015>.
5. Даувальтер В.А., Денисов Д.Б., Дину М.И., Слуковский З.И. Биогеохимические особенности функционирования малых арктических озер Хибинского горного массива в условиях изменения климата и окружающей среды // Геохимия. 2022. Т. 67. № 6. С. 559–575. <https://doi.org/10.31857/S0016752522050053>.
6. Денисов Д.Б., Валькова С.А., Кашулин Н.А. Водорослевые сообщества и макрозообентоса водных экосистем Хибинского горного массива (Кольский полуостров) // Вестник Кольского научного центра РАН. 2018. Т. 10. № 1. С. 23–35. <https://doi.org/10.25702/KSC.2307-5228-2018-10-1-23-35>.
7. 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. Антропогенные изменения водных систем Хибинского горного массива (Мурманская область). В 2 т. Апатиты: КНЦ РАН. 2008. Т. 1; 250 с. Т. 2. 282 с.
8. Кашулин Н.А., Сандимиров С.С., Даувальтер В.А., Кудрявцева Л.П., Терентьев П.М., Денисов Д.Б., Валькова С.А. Аннотированный экологический каталог озер Мурманской области (Восточная часть. Бассейн Баренцева моря). В 2 ч. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН. 2010. Ч. 1. 249 с.; Ч. 2. 128 с.
9. Никаноров А.М. Гидрохимия. СПб: Гидрометеиздат. 2001. 444 с.
10. Першина Н.А., Семенец Е.С., Павлова М.Т., Свистов П.Ф. Влияние погодных условий на химический состав снежного покрова // Климат и природа. 2021. Т. 41. № 4. С. 26–34. https://doi.org/10.51618/2220-8259_2021_4_26.
11. Раткин Н.Е. О возможностях применения метода расчета содержания сульфатов, никеля и меди в снежном покрове в геоэкологических исследованиях // Геохимия. 2002. № 2. С. 208–219.
12. Шаповалов Н.А., Полуэктова В.А., Городов А.И., Крайний А.А., Винцковская И.Л., Рядинский М.М. Отечественные фосфорсодержащие пав-активные собиратели комплексного обогащения апатит-нефелиновых руд // Фундаментальные исследования. 2015. № 2–8. С. 1689–1693.

13. Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П. Минералы Хибинского массива. М.: Земля. 1999. 326 с.
14. Bertler N., Mayewski P.A., Aristarain A. et al. Snow chemistry across Antarctica // *Annals of Glaciology*. 2005. V. 41. P. 167–179. <https://doi.org/10.3189/172756405781813320>.
15. Dauvalter V.A., Dauvalter M.V., Slukovskii Z.I. 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.* 2020. V. 539. 012026. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/539/1/012026>.
16. Hoham R.W., Blinn D.W. Distribution of cryophilic algae in an arid region, the American Southwest // *Phycologia*. 1979. V. 18. P. 133–145.
17. Intercomparison–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. 2016. Report No. 7081. 72 p.
18. Gradinger R., Nürnberg D. Snow algal communities on Arctic pack ice floes dominated by *Chlamydomonas nivalis* (Bauer) Wille // *Proc. NIPR Symp. Polar Biol.* 1996. V. 9. P. 35–43.
19. Mosser J.L., Mosser A.G., Brock T.D. Photosynthesis in the snow: the alga *Chlamydomonas nivalis* (Chlorophyceae) // *J. Phycology*. 1977. V. 13. No. 1. P. 22–27.
20. Remias, D., Lutz-Meindl, U., Lutz, C. Photosynthesis, pigments and ultrastructure of the alpine snow alga *Chlamydomonas nivalis* // *Eur. J. Phycology*. 2005. V. 40. P. 259–268. <https://doi.org/10.1080/09670260500202148>.
21. Standard method for examination for water and wastewater. 20-th Edition (Eds. Clescerl L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D.). Washington: American Public Health Association USA. 1999. 2671 p.
22. Terashima M., Umezawa K., Mori S., Kojima H., Fukui M. Microbial Community Analysis of Colored Snow from an Alpine Snowfield in Northern Japan Reveals the Prevalence of Betaproteobacteria with Snow Algae // *Frontiers in Microbiology*. 2017. No. 8. 1481. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.01481>.
23. Wagenbach D., Münnich K.O., Schotterer U., Oeschger H. The anthropogenic impact on snow chemistry at Colle Gnifetti, Swiss Alps // *Annals of Glaciology*. 1988. No. 10. P. 183–187.
24. Wang F., Zhang X., Wang F., Song M., Li Z., Ming J. Urban air quality in Xinjiang and snow chemistry of Urumqi Glacier No. 1 during COVID-19's restrictions // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2022. V. 29. P. 76 026–76 035. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-21167-0>.