

УДК 550.42

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД ХИБИНСКОГО ГОРНОГО МАССИВА С НАЧАЛА ДЕЯТЕЛЬНОСТИ НОВОГО ГОРНОДОБЫВАЮЩЕГО ПРЕДПРИЯТИЯ

© 2024 г. В. А. Даувальтер^{a, *}, С. С. Сандимиров^a, Д. Б. Денисов^a,
М. В. Даувальтер^b, З. И. Слукровский^a

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

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

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

Поступила в редакцию 03.11.2023 г.

После доработки 23.12.2023 г.

Принята к публикации 28.12.2023 г.

В статье дается оценка преобразования химического состава поверхностных вод юго-восточной части Хибинского горного массива после начала разработки месторождения апатит-нефелиновых руд Олений Ручей в 2012 г. Влияние деятельности горно-обогатительного комбината сказалось в увеличении минерализации воды (на порядок) и изменении соотношения между главными ионами в водных объектах, принимающих стоки рудников, отвалов горных пород и хвостохранилища, по сравнению с водотоками, незатронутыми деятельностью горнорудного предприятия. Гидрокарбонатно-натриевая вода природного состава с минерализацией 10 мг/л преобразовалась в нитратно-натриевую или сульфатно-кальциевую. В воде оз. Комариное, в которое поступают воды из хвостохранилища, за десятилетнюю историю ГОК содержание соединений азотной группы увеличилось на два порядка, и нитрат-ион входит в состав главных ионов. Концентрации других основных ионов в этом озере и минерализация возросли на порядок, также как и содержание микроэлементов (Sr, F, Mo), входящих в состав главных породообразующих минералов апатито-нефелиновых месторождений. Повышенная минерализация (до 260 мг/л), величина pH (до 10) и модифицированный химический состав по сравнению с фоновыми объектами отмечены в сточных водах рудников. Они характеризуются гидрокарбонатно-натриевым составом с большой долей нитратов и сульфатов. В сточных водах рудников отмечены повышенные содержания соединений биогенных элементов, органического вещества и ряда микроэлементов (Al, Fe, Sr, Cu, Mn, Zn и Cr). Установлено, что геохимические модификации качества поверхностных вод имеют локальный характер и типичны для водных объектов, принимающих сточные воды горнорудного предприятия, в отличие от горно-металлургических комбинатов, атмосферные выбросы которых оказывают загрязняющий эффект на десятки и сотни км.

Ключевые слова: Арктика, Хибины, апатит-нефелиновые месторождения, качество вод, поверхностные воды

DOI: 10.31857/S0016752524050057, **EDN:** JBKADT

ВВЕДЕНИЕ

Негативное влияние добычи полезных ископаемых на окружающую среду известно со времен железного века и Римской империи (Delile et al., 2014; Renberg et al., 1994, 2001). Свидетельства антропогенного загрязнения металлами, связанного с горнодобывающей и металлургической деятельностью, датируются как минимум 5000 лет назад (Carvalho, Schulte, 2021; Killick, Fenn, 2012; Martínez Cortizas et al., 2016). Уровень загрязнения повысился во времена Древней Греции и Рима (McConnell et al., 2018) в результате развития горнодобывающей, плавильной и торговой деятельности (Durali-Mueller et al., 2007; Edmondson, 1989). Технологии добычи руд и производства металлов в этот период

были простыми и сильно загрязняющими звенья окружающей среды, в результате чего высокие концентрации элементов, в том числе металлов, поступали в атмосферу, гидросферу, осадки и почвы (Martínez Cortizas et al., 2013; Preunkert et al., 2019; Shotyk, Krachler, 2004). В XX веке во многих европейских странах наблюдался пик загрязнения металлами из-за производства тяжелых металлов после Второй мировой войны, восстановления и развития городов и промышленности, а также максимального потребления этилированного бензина в 1970–1980-х годах (Weiss et al., 1999).

Мурманская область, как в целом Арктическая зона Российской Федерации, обладает огромными запасами природных ресурсов, в том числе

минеральных, водных, лесных. В области найдены и разрабатываются крупнейшие в стране и мире месторождения полезных ископаемых, наиболее ценными из которых являются медно-никелевые, нефелин-апатитовые, железные, алюминиевые руды, а также сырье для получения циркония, редкоземельных металлов, вермикулита, кобальта, платины, строительных материалов и многих других ценных для промышленности компонентов. В результате разработки месторождений полезных ископаемых на прилегающих территориях ухудшается состояние окружающей среды, в том числе и качество природных вод.

Проблема ухудшения состояния природных вод в результате техногенного воздействия горнодобывающих предприятий на протяжении последних десятилетий является одной из актуальных в области охраны окружающей среды (Мироненко и др., 1988, 1989; Даувальтер, Кашулин, 2015; Кашулин и др., 2019; Jung, 2001; Lee et al., 2001, Jung, Thornton, 1996, 1997; Merrington, Alloway, 1994; Даувальтер, Даувальтер, 2019; Kashulin et al., 2008). Изменения химического состава поверхностных вод происходят вследствие поступления загрязняющих веществ из поверхностных техногенных накопителей (хвостохранилищ, прудов-отстойников, массивов отвальных вскрышных и некондиционных пород и т.п.), загрязненных почв, нарушения гидродинамического и гидрохимического режима поверхностных и подземных вод (Легостаева и др., 2023; Плюснин и др., 2023; Семячков и др., 2023; Кашулин и др., 2008; Moiseenko et al., 1995). Загрязнение поверхностных вод в результате аварий на горнодобывающих предприятиях, например, прорыв дамб хвостохранилищ, может в течение длительного времени оказывать негативное влияние на водные экосистемы (Islam, Murakami, 2021; Pacheco et al., 2023). В отработанных горных пространствах происходят процессы, увеличивающие минерализацию и изменяющие химический состав шахтных вод. Рудничные стоки выносятся на поверхность соединения, являющиеся источниками загрязнения природных вод. Например, поверхностные и подземные воды в районе Cu–Au–Mo месторождения Казино, Канада, аномальны по содержанию Cd (до 5.4 мкг/л), Co (до 64 мкг/л), Cu (до 1657 мкг/л), Mo (до 25 мкг/л), As (до 17 мкг/л), Re (до 0.7 мкг/л) и Zn (до 354 мкг/л) (Kidder et al., 2022). В поверхностных водах, принимающих инфильтрационные стоки хвостохранилища АО “Карабашмедь”, Южный Урал, зафиксировано чрезвычайно высокое содержание Cu и Zn (421 и 133 мкг/л соответственно), а по величине Н (1.58) эти воды относятся к сильноокислым (Пашкевич и др., 2023).

Данная статья продолжает представление результатов исследований химического состава природных вод в зоне влияния деятельности

горнорудных предприятий, разрабатывающих крупнейшие в мире апатит-нефелиновые месторождения Хибинского щелочного массива, открытых в начале 20-х годов прошлого столетия академиком А.Е. Ферсманом (Кашулин и др., 2008; Dauvalter et al., 2020; Даувальтер, Даувальтер, 2020; Даувальтер и др., 2021, 2022б, 2023). Апатит-нефелиновые месторождения юго-западной части Хибин разрабатываются трестом “Апатит” с конца 1920-х годов. С 1978 г АО “Апатит” разрабатывает месторождения юго-восточной части Хибинского массива. 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; 2023; Dauvalter et al., 2022). В статье впервые приводятся результаты проведенных в течение 2021 г. исследований химического состава ручьев и рек, в разной степени подверженных влиянию деятельности ГОК “Олений Ручей” АО “Северо-Западная Фосфорная Компания”, разрабатывающего одноименное апатит-нефелиновое месторождение с 2012 г. Проведенные исследования зафиксировали современные геохимические модификации природных вод в результате десятилетней деятельности нового горнорудного предприятия. Под геохимической модификацией в этой статье понимается преобразование химического состава поверхностных вод в зоне влияния деятельности горнорудного предприятия (атмосферных выбросов и стоков рудников, обогатительной фабрики и хвостохранилища) в результате растворения и выщелачивания горных пород и рудных минералов, извлекаемых на поверхность горного массива. Целью данных исследований является оценка степени воздействия нового горнорудного предприятия на поверхностные воды и сопоставление его воздействия на окружающую среду с предприятиями, имеющими почти вековую историю.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пробы поверхностных вод из водных объектов отбирались сотрудниками ИППЭС КНЦ РАН в течение 2021 г. Местоположение станций отбора поверхностных вод представлено на рис. 1, а их координаты и высоты отображены в табл. 1.

Всего на 11 станциях в разные сезоны была отобрана 31 проба воды. Пробы воды в ручьях Нагорный, Минеральный и Олений (в верховьях) были отобраны только в мае и июне в период половодья и интенсивного снеготаяния, а позднее летом и осенью руч. Нагорный полностью исчезал, а ручьи Олений и Минеральный в верхнем течении превращались в незначительные водотоки, поэтому отбор проб из них был уже нерационален. Сточные воды из карьера и подземного рудника были отобраны

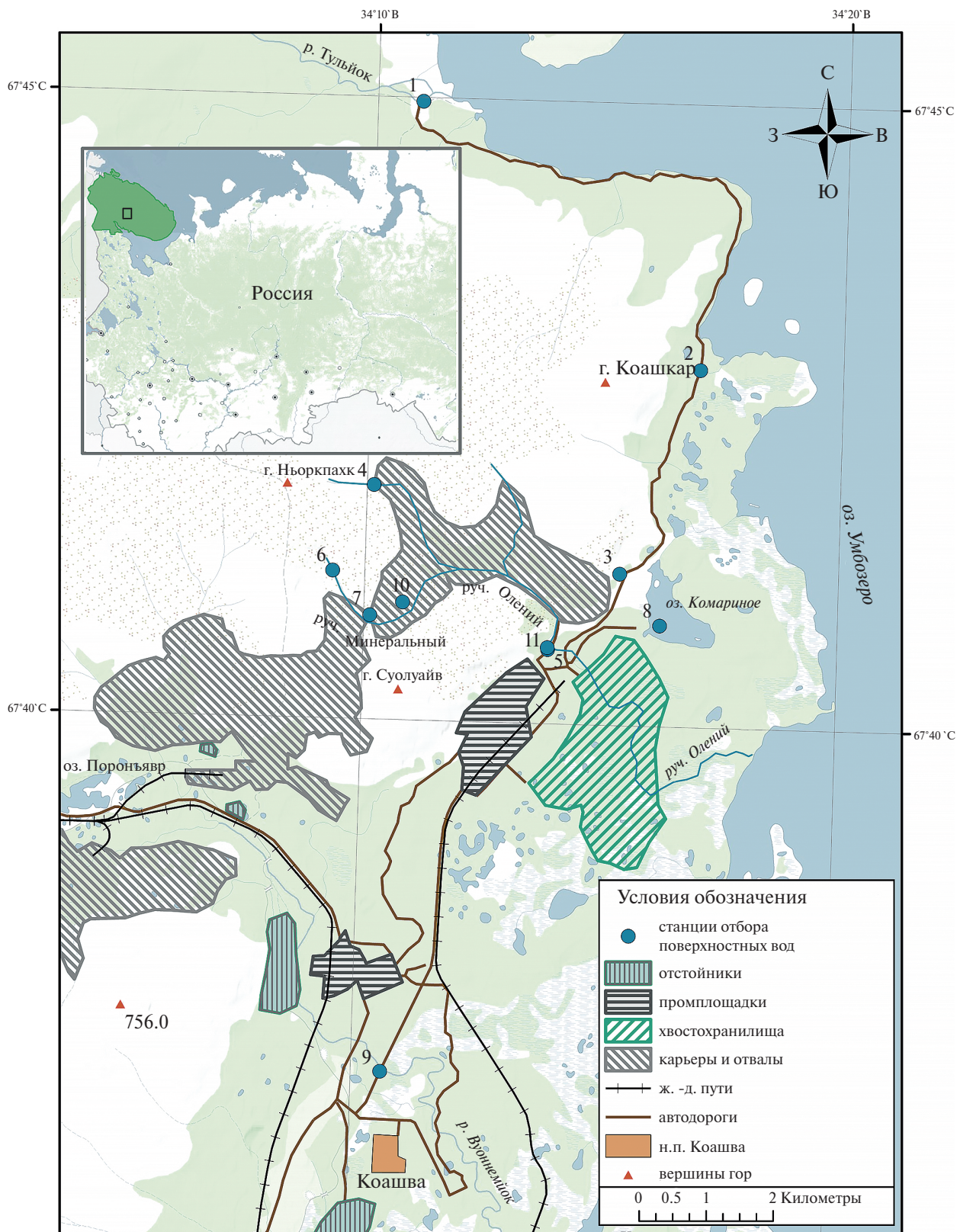


Рис. 1. Карта-схема расположения промплощадки ГОК “Олений Ручей” и станций отбора проб поверхностных вод: 1 – р. Тульйок; 2 – руч. Теплый, 3 – руч. Нагорный, 4 – руч. Олений (верховье), 5 – руч. Олений (нижнее течение), 6 – руч. Минеральный (верховье); 7 – руч. Минеральный (сброс в карьер); 8 – оз. Комариное, 9 – р. Вуоннемйок; 10 – сточные воды карьера; 11 – сточные воды подземного рудника. Номера станций соответствуют номерам, указанным в табл. 1–4 и на рис. 2–4.

Таблица 1. Станции отбора проб поверхностных вод в районе деятельности ГОК “Олений Ручей”

№ станции	Водный объект	Долгота	Широта	Высота, м
1	р. Тульйок	67°44'58.3"	34°10'57.6"	151
2	руч. Теплый	67°42'52.4"	34°16'58.5"	154
3	руч. Нагорный	67°41'13.3"	34°15'23.0"	209
4	руч. Олений ручей (верховье)	67°41'53.1"	34°10'08.9"	503
5	руч. Олений ручей (низовье)	67°40'36.0"	34°13'54.4"	221
6	руч. Минеральный (исток)	67°41'11.3"	34°09'19.5"	522
7	руч. Минеральный (сброс в карьер)	67°40'50.3"	34°10'08.1"	449
8	оз. Комариное	67°40'48.8"	34°16'15.4"	176
9	р. Вуоннемйок	67°37'10.6"	34°10'37.7"	178
10	вода из карьера ГОК “Олений Ручей”	67°40'56.9"	34°10'49.2"	396
11	ст. воды подз. р-ка ГОК “Олений Ручей”	67°40'36.9"	34°13'54.0"	230

Примечания. Номера станций соответствуют номерам, указанным в табл. 2–3 и рис. 1–4.

один раз в июне. В остальных водных объектах (реках Тульйок и Вуоннемйок, ручьях Теплый и Олений (в низовьях) и оз. Комариное) пробы воды были отобраны 4 раза в различные сезоны 2021 г.: во время весеннего половодья, летом, осенью, в начале холодного периода. Также химический состав воды оз. Комариное исследовался в течение последних 12 лет с 2011 по 2022 гг. Пробы озерных вод отбирались сотрудниками АО “СЗФК” 4 раза в год — в конце зимы, в половодье, в летнюю межень, в начале зимнего периода. Химический состав воды определяли в центре коллективного пользования ИППЭС КНЦ РАН по единым методикам (Моисеенко и др., 2002; Standard method..., 1999). Для лучшего представления полученного материала результаты химического анализа воды из каждого водного объекта усреднялись и представлены в таблицах и рисунках. Описание сезонных изменений химического состава воды исследуемых водных объектов приводится в разделе “Результаты и обсуждение”.

Для классификации исследованных станций по химическому составу вод, а также для выявления связей между показателями был использован иерархический кластерный анализ (Romesburg, 1984), традиционно применяемый для интерпретации результатов геохимических исследований (Banda et al., 2023; Даувальтер и др., 2023). Кластеризация была произведена методом Варда (Ward, 1963) после выполнения стандартизации данных ($\bar{x} = 0$; $\sigma = 0$); мерой сходства послужило манхэттенское расстояние (Krause, 1973). Для анализа были использованы все полученные данные о химическом составе вод (30 показателей в 31 пробе воды) с учетом сезонных изменений. 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

Качество вод Хибинских олиготрофных малых горных озер соответствует естественно-природным водоемам Мурманской области, с низкими концентрациями биогенных элементов и общей минерализации, высоким содержанием кислорода; эти воды относятся к гидрокарбонатному классу и натриевой группе (табл. 2) (Кашулин и др., 2008; Даувальтер и др., 2022a). Водные объекты исследуемой территории были разделены на две группы: 1) напрямую не затронутые деятельностью ГОК “Олений Ручей”, 2) загрязняемые стоками промышленных объектов ГОК “Олений Ручей” (рудничными сточными водами, водами из хвостохранилища или отвалов горных пород).

Среди водных объектов первой группы выделяются три, имеющие самые низкие значения минерализации (немногим более 10 мг/л) и pH (значения на границе между слабо кислыми и нейтральными по классификации О.А. Алекина, 1970) — руч. Нагорный и верховья ручьев Олений и Минеральный (табл. 2, рис. 2 и 3). Эти три водных объекта имеют снеговое питание, поэтому содержание главных ионов в них немногим отличается от снеговой воды, но в них значительно увеличивается содержание Na^+ и HCO_3^- по сравнению со снегом (рис. 2 и 3), и воды этих объектов относятся к гидрокарбонатному классу, как и практически всех поверхностных вод Мурманской области, в то время как в снеге исследуемой территории превалирует анион Cl^- и средняя величина pH равна 5.72 (Даувальтер и др., 2023).

Другие два водных объекта, не подверженные прямым воздействиям стоков ГОК “Олений Ручей” — р. Тульйок и руч. Теплый. Река Тульйок

берет начало на склонах горного массива Куки-свумчорр, впадает в оз. Умбозеро. Длина реки составляет 26 км, площадь водосборного бассейна — 222 км². Река Тульйок в низовьях течет по лесной территории, а руч. Теплый, который значительно меньше по гидрологическим показателям, но представляет собой небольшую озерно-речную систему, вытекает из озера и в нижнем течении протекает по лесной и заболоченной территории. Поэтому величина рН, содержание главных ионов и минерализация в этих двух водотоках больше, чем в трех описанных выше ручьях, а также больше, чем в водах Хибинских малых горных озер и озерах восточной части Мурманской области (табл. 2, рис. 2 и 3).

Река Тульйок и руч. Теплый сохраняют гидрокарбонатный класс и натриевую группу и относительно незначительную величину минерализации в пределах соответственно от 21 до 37 мг/л и от 34 до 47 мг/л с минимальными значениями в период половодья (вследствие поступления большого количества низкоминерализованных снеговых вод) и максимальными в конце зимней межени, что характерно для поверхностных вод Мурманской области, а также для других горных регионов страны и мира (Анищенко и др., 2015; Бородина, Бородина, 2019; Моисеенко и др., 1997, 2000, 2012; Nauwerck, 1994; Camarero et al., 2009; Mosello et al., 2002; Tornimbeni, Rogora, 2012; Santolaria et al., 2015). Но в отличие от Хибинского массива, пресноводные горные системы других регионов Европы и Азии (Пиренеи, Альпы, Саяны, Алтай) характеризуются, как правило,

кальциевой группой, вследствие преобладания карбонатных пород, главным образом известняков и доломитов, на территории водосборов. В водах водотоков, в которые прямые стоки ГОК “Олений Ручей” не поступают (р. Тульйок, ручьи Теплый и Нагорный, верховья ручьев Олений и Минеральный), гидрокарбонат-ион значительно преобладает над другими анионами, и отношение эквивалентных концентраций $[\text{HCO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ в среднем равно 7.6, 5.3, 3.8, 3.2 и 3.4 соответственно, в то время как в озерах Мурманской области оно в среднем составляет 2.6 (Базова, 2017), в Хибинских малых высокогорных озерах — 3.1 (Даувальтер и др., 2022а), в озерах восточной части Мурманской области — 2.2 (Кашулин и др., 2010).

Соотношение сумм ионов щелочноземельных и щелочных металлов в воде Хибинских озер, расположенных на абсолютных отметках более 400 м, находится в пределах от 0.09 до 0.21 (Даувальтер и др., 2022а). Подобные значения отмечаются в водах водотоков, не загрязненных прямыми стоками ГОКа, соотношение $[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}]/[\text{Na}^++\text{K}^+]$ в среднем равно 0.14, 0.45, 0.28, 0.18 и 0.23 соответственно для р. Тульйок, ручьев Теплый и Нагорный, верховьев ручьев Олений и Минеральный, что говорит о значительном преобладании катиона Na^+ в составе природных незагрязненных вод Хибинского щелочного массива (рис. 2 и 3). В озерах восточной части Мурманской области это соотношение равно 1.09 (Кашулин и др., 2010).

Таблица 2. Средние значения рН, электропроводности (χ , мкСм/см), содержания основных ионов и суммы растворенных веществ ($\Sigma_{\text{ион}}$, мг/л) в воде исследованных водных объектов (мг/л) за различные сезоны 2021 г. и Хибинских озер (ХО) и озер из восточной части Мурманской области (МО), и сточных водах Расвумчоррского (РР), Юкспорского (ЮР) и Кировского (КР) рудников АО “Апатит”, оз. Большой Вудъявр (БВ)

№	рН	χ	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	$\Sigma_{\text{ион}}$
1	6.90	32	0.72	0.08	6.32	1.31	16.95	1.74	0.83	28.0
2	7.03	50	2.74	0.36	7.91	1.16	24.39	3.63	0.84	41.3
3	6.48	14	0.55	0.05	2.28	0.52	5.83	1.21	0.65	11.1
4	6.50	15	0.40	0.05	2.61	0.59	6.13	1.50	0.50	11.8
5	7.38	247	21.4	1.2	26.8	13.6	41.0	27.1	2.9	150.4
6	6.40	13	0.44	0.03	2.10	0.61	5.37	1.23	0.74	10.6
7	6.75	86	7.92	0.29	6.61	3.64	15.01	23.74	2.06	60.4
8	7.44	219	17.8	1.6	23.3	8.4	53.6	35.6	3.9	152.9
9	7.45	219	8.59	0.72	33.0	10.3	49.3	46.6	5.2	158.6
10	7.60	172	9.74	0.61	14.2	10.77	36.43	21.00	2.26	103.2
11	10.14	383	11.5	0.29	61.0	16.7	105.6	44.9	7.03	261.1
ХО ¹	6.86	16	0.4	0.04	2.8	0.6	6.3	1.6	0.6	11.9
МО ²	6.42	28	1.4	0.71	2.5	0.33	4.8	1.7	2.3	17.0
РР ³	8.8	1248	17.9	1.3	224	66.2	208	285	7.3	841
ЮР ³	8.7	1006	8.2	0.5	195	64.8	294	159	6.3	752
КР ³	7.6	216	5.6	0.3	36	12.7	54.3	29.5	6.7	150
БВ ⁴	8.19	188	8.3	0.33	30.6	9.5	64.2	25.7	4.0	143

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

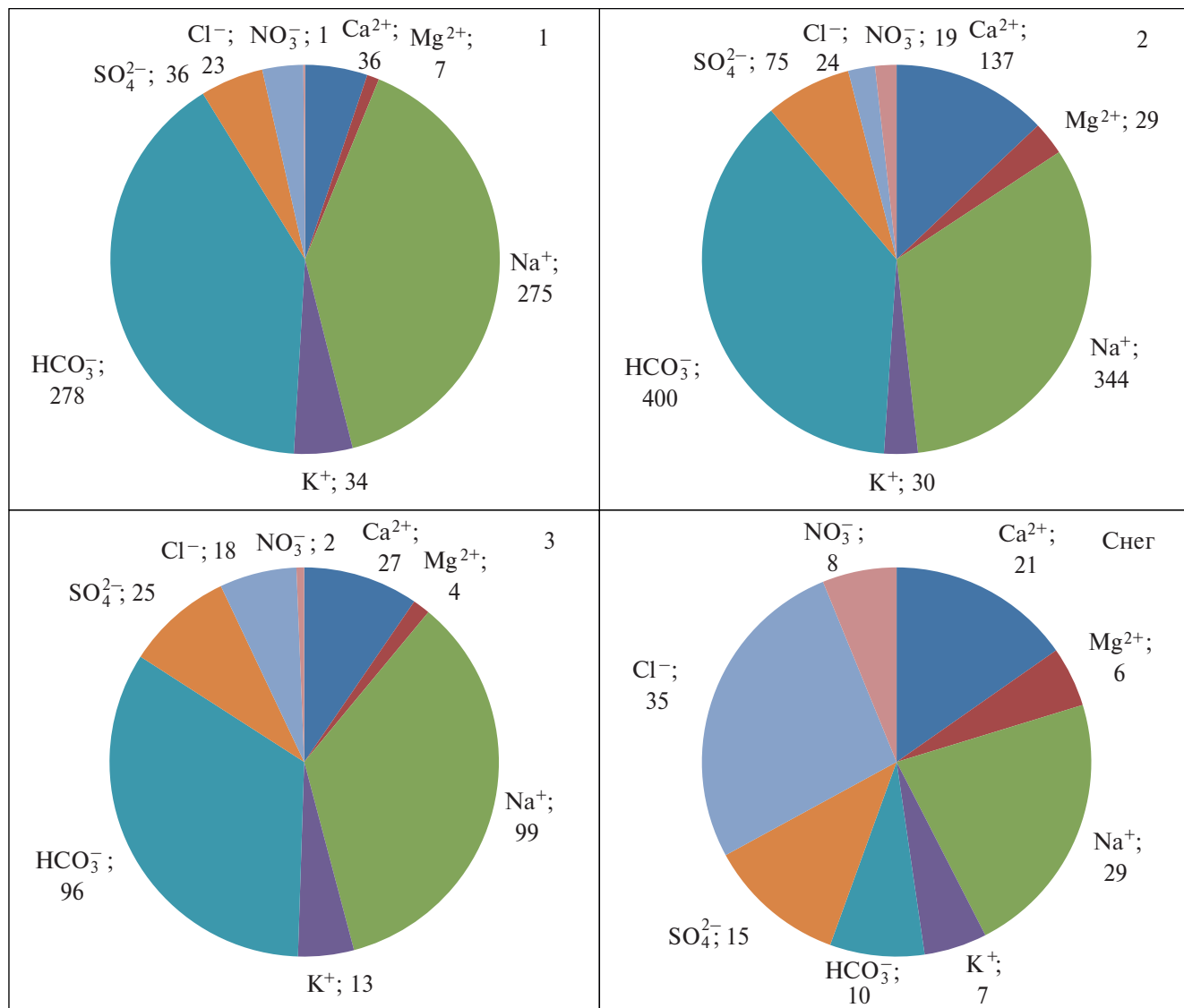


Рис. 2. Эквивалентные концентрации (мкг-экв/л) главных ионов в воде р. Тульйок (1), ручьев Теплый (2) и Нагорный (3) и среднее содержание в снеге (Снег) по всей исследуемой территории (Даувальтер и др., 2023).

Несмотря на то, что расстояние по руслу руч. Минеральный от истока до места впадения его в карьер составляет только 1 км, происходят значительные изменения качества воды ручья. Вода ручья увеличивает свою минерализацию в 6 раз (табл. 2) и изменяет качество с гидрокарбонатно-го класса на сульфатный и с натриевой группы на кальциевую (рис. 3). Значительное загрязнение и изменение химического состава воды руч. Минеральный происходит вследствие того, что его русло проходит по техногенно нарушенной территории, где лежат отвалы горных пород (содержащие минералы с большим содержанием кальция и сульфидные минералы), проложены дороги, верхние слои горных пород нарушены деятельностью ГОК.

Рудничные сточные воды и загрязненные воды из хвостохранилища поступают в нижнее течение руч. Олений и в оз. Комариное, что

сказывается в повышении содержания основных ионов (рис. 3 и 4), минерализации (табл. 2), величины рН (на 1 единицу рН по сравнению с верхним течением ручья Олений), содержания соединений азотной группы (табл. 3). Минерализация в этих водных объектах изменяется в пределах от 107 до 220 мг/л и от 89 до 184 мг/л соответственно, с минимальными значениями в период половодья с увеличением в зимний период. Примерно равное соотношение главных анионов [HCO_3^-] и [SO_4^{2-}] в воде нижнего течения Оленьего ручья и оз. Комариное (в среднем 1.3 и 1.2 соответственно) свидетельствует о поступлении сернистых соединений в водные объекты со стоками комбината, которые образуются в результате выветривания сульфидов (например, молибденит, пирит, халькопирит, сфалерит), присутствующих в составе горных пород Хибинского щелочного массива

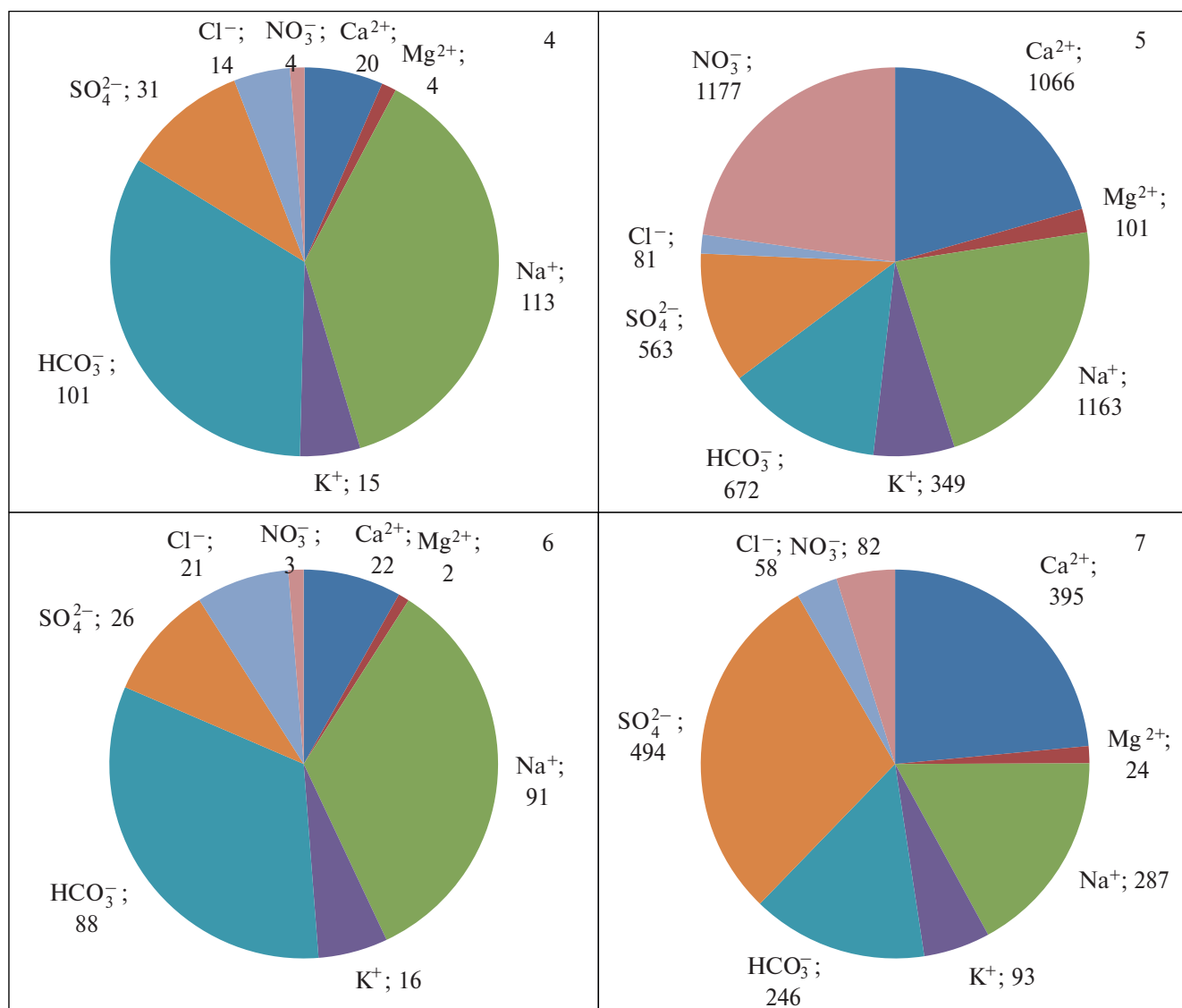


Рис. 3. Эквивалентные концентрации (мкг-экв/л) главных ионов в воде ручьев Олений (верховье — 4, низовье — 5) и Минеральный (исток — 6, сброс в карьер — 7).

(Яковенчук и др., 1999) в процессе добычи и переработки апатит-нефелиновой руды. Соотношение $[Ca^{2+}+Mg^{2+}]/[Na^{+}+K^{+}]$ в воде нижнего течения Оленьего ручья и оз. Комариное повышенное (в среднем соответственно 0.77 и 0.83) по сравнению с незагрязненными водотоками. Вода оз. Комариное гидрокарбонатно-натриевая, т.е. сохраняется природное соотношение главных ионов, но Ca^{2+} практически вплотную приблизился к Na^{+} , а SO_4^{2-} к HCO_3^{-} (рис. 4), что говорит об обогащении воды озера продуктами растворения и выщелачивания минералов, входящих в состав горных пород разрабатываемого месторождения.

Азотсодержащие взрывчатые вещества, используемые при добыче апатит-нефелиновых руд на ГОК «Олений Ручей», значительно увеличивают содержание азотных соединений в воде нижнего течения ручья Олений и оз. Комариное. В результате

исследований в 2021 г. установлено, что содержание NO_3^{-} увеличивается с 11.5 до 24 мг/л и с 5.5 до 10.8 мг/л соответственно с половодья до зимнего периода. В незагрязненных водотоках содержание нитрат-иона и других соединений азота сотые и десятые доли мг/л (табл. 3). Содержание нитрат-иона в воде нижнего течения Оленьего ручья столь высокое, что NO_3^{-} превышает HCO_3^{-} и становится главным анионом, а катион Ca^{2+} практически вплотную приблизился к Na^{+} (рис. 3).

Река Вуоннемйок берет начало в Хибинах на перевале Юкспоррлак на высоте свыше 500 м над уровнем моря. Длина реки составляет 30 км, площадь бассейна — 110 км². Река протекает по лесной, местами болотистой местности. Впадает в оз. Китчапах на высоте 156.4 м над уровнем моря. Река получает недостаточно очищенные сточные воды Восточного рудника АО «Апатит», прошедшие

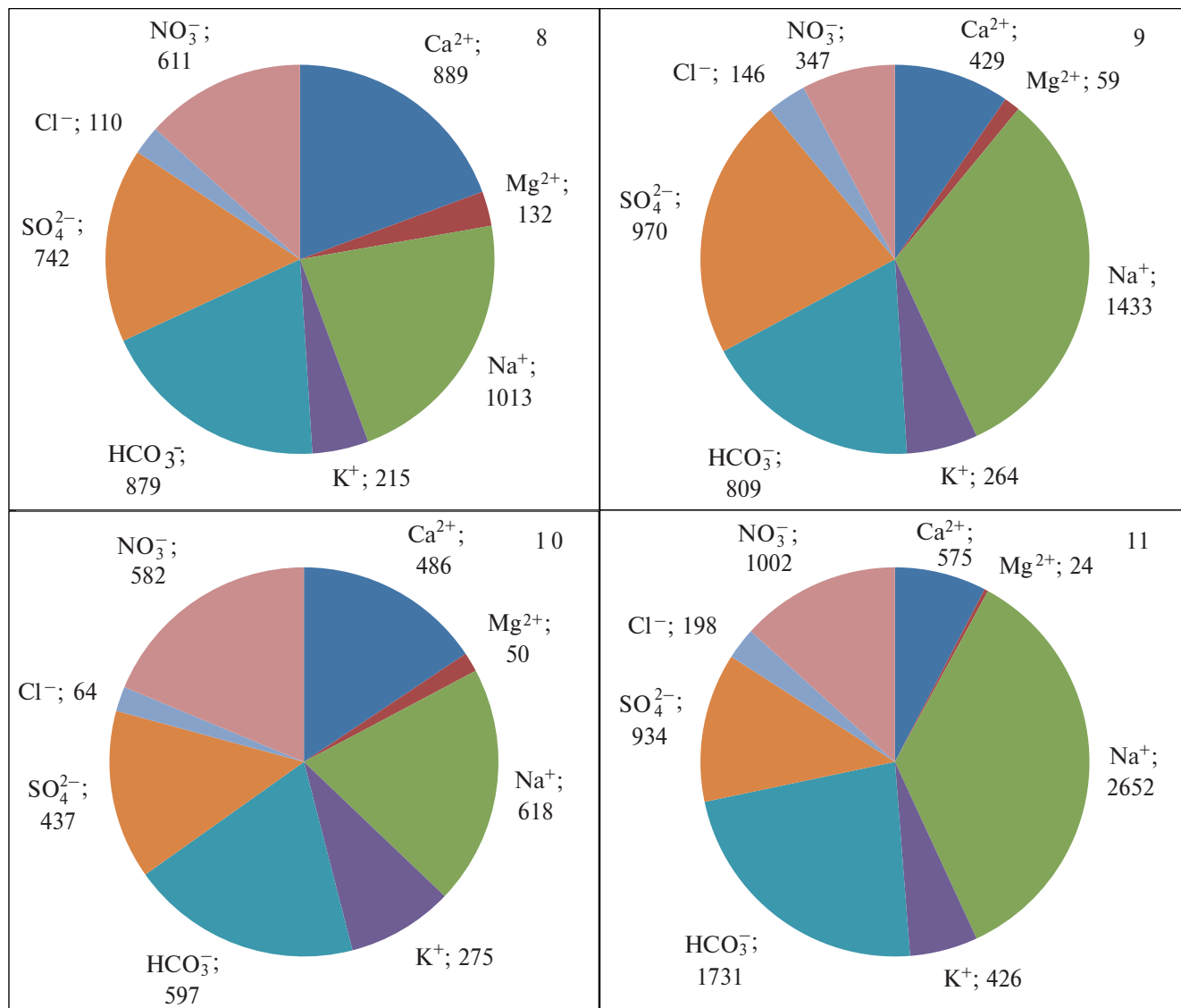


Рис. 4. Эквивалентные концентрации (мкг-экв/л) главных ионов в воде оз. Комариное (8), р. Вуоннемйок (9), сточных вод из карьера (10) и подземного рудника (11) ГОК “Олений Ручей”.

предварительную очистку в двух последовательных отстойниках. Воды реки имеют повышенную минерализацию по сравнению с фоновыми водоемами (например, р. Тульйок), изменяющуюся от 77 до 232 мг/л с наименьшими значениями в половодье и увеличением в летнюю межень, характеризуется преобладанием сульфат-иона в анионном составе (рис. 4) и довольно значительным содержанием нитрат-иона в пределах от 2.2 до 7.6 мг/л с минимумом в период половодья и максимумом при переходе к зимнему периоду.

Стоки из карьера ГОК “Олений Ручей” были отобраны из зумпфа, т.е. из самой нижней части карьера, отстойника для сбора поверхностных и подземных вод, поступающих в карьер, а из подземного рудника — из дополнительной горной выработки, выводящей сточные воды рудника на поверхность земли. В подземный рудник поступают

подземные воды, время соприкосновения которых с горными породами и продуктами деятельности рудника (разрушенной горной массой, взрывчатыми веществами) дольше, чем в открытом карьере, куда поступают и поверхностные воды, в том числе талые снеговые и дождевые. Вследствие этого, минерализация сточных вод подземного рудника в 2.5 раза больше, чем сточных вод из карьера, а величина pH почти на 3 единицы pH больше, и сточные воды подземного рудника классифицируются как сильнощелочные (табл. 2). Сточные воды подземного рудника и карьера имеют гидрокарбонатно-натриевый состав, с большой долей нитрат-иона, который стоит на втором месте среди анионов, а в сточных водах карьера содержания HCO₃⁻ и NO₃⁻ практически равны, а содержание сульфат-иона тоже довольно высокое (рис. 4).

Содержания PO_4^{3-} и P_{tot} и Si в воде стоков карьера и подземного рудника и нижнего течения Оленьего ручья значительно больше, чем в воде водоемов фоновой зоны (табл. 3), что объясняется поступлением соединений фосфора и кремния при выщелачивании апатита и силикатов (алюмосиликатов) соответственно. В воде стоков подземного рудника показатели содержания органического вещества (ХПК_{Mn} и $\text{C}_{\text{орг}}$) в 1.5–2 раза выше, чем в воде других водоемов, за исключением р. Тульйок, где они немного меньше (табл. 3). Высокое содержание органического вещества в воде стоков подземного рудника может быть связано с поступлением органических веществ-реагентов, используемых при получении апатитового концентрата и состоящих в основном из органических веществ (гидролизованное и дистиллированное талловое масло, алкилбензолсульфокислоты и эфиры фосфорной кислоты) (Шаповалов и др., 2015).

Расвумчоррский рудник АО “Апатит”, функционирующий с середины 1950-х годов, сбрасывает минерализованные сточные воды (минерализация приближается к солоноватым водам, табл. 2) в р. Юкспоррьок водосбора оз. Большой Вудъявр и характеризуется сульфатно-натриевым составом с высоким содержанием ионов HCO_3^- и K^+ , которые находятся на втором месте среди анионов и катионов соответственно (табл. 2). Минерализация сточных вод Юкспоррского рудника также высокая, но преобладающим анионом в них является HCO_3^- .

В сточных водах этих рудников на третьем месте находятся NO_3^- и Ca^{2+} , нитрат-ион входит в список главных анионов, т.е. их минерализация и химический состав резко отличаются от природных поверхностных вод Хибинского щелочного массива (табл. 2).

За весь 12-летний период гидрохимического мониторинга оз. Комариное отмечена достоверная тенденция увеличения минерализации, содержания главных ионов и величины pH (рис. 5), что связано с добычей апатит-нефелиновых руд, выветриванием щелочных пород и поступлением его продуктов в озеро. В последние 5 лет отмечается некоторая стабилизация значений минерализации и величины pH (хотя разброс значений довольно значительный), что возможно говорит, о том, что содержание главных ионов пришло в некоторое равновесие в последние годы, и при сохранении уровня добычи апатит-нефелиновых руд эти гидрохимические показатели, вероятно, не будут повышаться.

Содержание нитрат-иона NO_3^- в воде оз. Комариное за период деятельности ГОК “Олений Ручей” выросло в степенной прогрессии, как и главных ионов, достигая иногда величины предельно допустимой концентрации для воды рыбохозяйственных водоемов $\text{ПДК}_{\text{рбх}} = 40$ мг/л (рис. 5). За последние 3–4 года содержание NO_3^- в воде озера несколько стабилизировалось и находится в пределах 25–45 мг/л, что, возможно, говорит о том,

Таблица 3. Среднее содержание соединений азота и фосфора (мкг/л), цветность (Цветн., °Pt), химическое потребление кислорода (ХПК_{Mn} , мгО/л), общий органический углерод $\text{C}_{\text{орг}}$ (мгС/л) и Si (мг/л) в воде исследуемых водных объектов за различные сезоны 2021 г. и Хибинских озер (ХО) и озер из восточной части Мурманской области (МО), и сточных водах Расвумчоррского (РР), Юкспоррского (ЮР) и Кировского (КР) рудников АО “Апатит”, оз. Большой Вудъявр (БВ)

№	NH_4^+	NO_3^-	N_{tot}	PO_4^{3-}	P_{tot}	Цветн.	ХПК_{Mn}	$\text{C}_{\text{орг}}$	Si
1	2	14	64	1	4	8	2.21	3.24	3.28
2	3	263	306	1	3	3	1.15	2.42	3.29
3	9	25.5	93	1	94	4	1.58	2.76	2.12
4	0	51	64.5	1	5	1	1.01	2.32	2.11
5	763	16480	17663	2	250	4	1.15	2.43	4.06
6	0	48	74	0	0	1	1.28	2.53	1.99
7	1	1150	1162	1	9	1	1.32	2.56	2.99
8	430	8565	9435	2	19	3	1.31	2.55	2.95
9	15	4866	4996	30	117	6	1.80	2.93	3.28
10	2508	8156	10900	3	374	3	1.34	2.57	3.19
11	4380	14030	19050	28	72	4	2.48	3.44	5.33
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
РР ³	128	30900	—	7.2	—	—	—	—	—
ЮР ³	18.7	24100	—	9.7	—	—	—	—	—
КР ³	10	5100	—	0.5	—	—	—	—	—
БВ ⁴	49	2793	3581	270	345	10	2.27	3.28	3.73

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

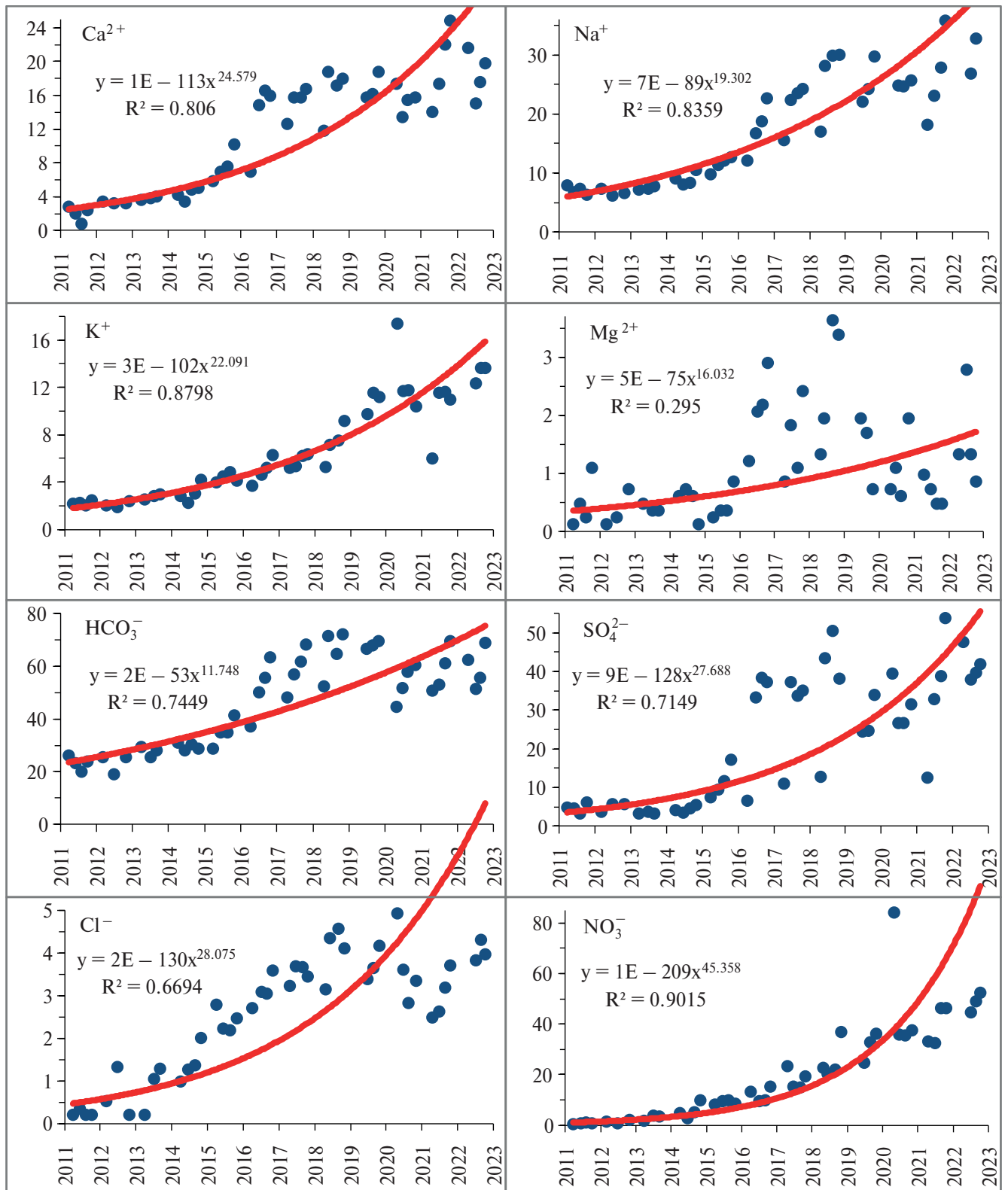


Рис. 5. Динамика величины рН, минерализации ($\Sigma_{\text{ион}}$) и содержания главных ионов (мг/л) в воде оз. Комариное за период 2011–2022 гг.

что содержание соединений азотной группы пришло в некоторое равновесие в последние годы, как и величина рН и минерализация воды.

В составе нефелиновых сиенитов Хибинского горного массива обнаружено много минералов, содержащих Sr, например, лопарит, нордит. Sr также содержится в апатите, встречается разновидность фторапатита — стронциоапатит $Sr_3Ca_2[PO_4]_3F$, в котором содержание оксида стронция около 50 % (Яковенчук и др., 1999). Увеличение содержания Sr, превышающее величину ПДК_{рбхз} (0.4 мг/л), зафиксировано в воде оз. Комариное в последние годы, также как и в воде Оленьего ручья (рис. 6). В сезонном распределении Sr в воде оз. Комариное отмечается снижение содержания в половодье и увеличение в летнюю межень с 0.13 до 0.64 мг/л, в воде Оленьего ручья содержание Sr немного выше и находится в диапазоне 0.35–0.85 мг/л (рис. 6). Концентрации Sr закономерно высокие в воде р. Вуоннемйок и в сточных водах карьера и подземного рудника (рис. 6, табл. 4). Расвумчоррский рудник АО “Апатит” характеризуется высоким содержанием Sr, более 1.5 мг/л, что больше, чем содержание главного катиона, Mg^{2+} (табл. 2 и 4). В воде малых Хибинских озер зафиксировано повышенное содержание Sr (Даувальтер и др., 2022а) по сравнению с водой озер восточной части Мурманской области (Кашулин и др., 2010) вследствие геохимических особенностей Хибинского щелочного массива.

При выветривании и выщелачивании главного рудного минерала месторождения Оленьего Ручья фторапатита ($Ca_5(PO_4)_3F$) в природные воды поступает F в повышенных концентрациях. В воде оз. Комариное содержание F в последние годы превышает величину ПДК_{рбхз} 0.75 мг/л (рис. 6). В период 2016–2018 гг. происходило некоторое снижение содержания F в воде оз. Комариное, а затем в 2019–2022 гг. значительное увеличение F (рис. 6). Такие флуктуации концентраций F в воде озера происходят, вероятно, вследствие добычи апатит-нефелиновых руд из различных рудных горизонтов с разным содержанием F, например, из подземного рудника, начало деятельности которого совпадает со снижением содержания F. В пользу этого предположения говорит возрастание содержания ионов Cl^- в воде оз. Комариное в период 2016–2018 гг. (рис. 5). Скорее всего, в этот период возросла добыча апатит-нефелиновых руд с повышенным содержанием хлорапатита, а в период 2019–2021 гг. относительное содержание фторапатита в составе руд увеличилось, а хлорапатита уменьшилось.

Минералы Mo молибденит MoS_2 , молибдит MoO_3 , вольфенит $PbMoO_4$ присутствуют в рудообразующих породах апатит-нефелиновых месторождений (пегматитах и мельтейгит-уртитях) Хибинского горного массива и распространены в Хибинском щелочном горном массиве достаточно широко (Яковенчук и др., 1999). Известно, что в природных водах, приуроченных к району

Таблица 4. Среднее содержание микроэлементов (мкг/л) в воде исследованных водных объектов за различные сезоны 2021 г. и Хибинских озер (ХО) и озер из восточной части Мурманской области (МО), и сточных водах Расвумчоррского (РР), Юкспорского (ЮР) и Кировского (КР) рудников АО “Апатит”, оз. Большой Вудъявр (БВ)

№	Al	Fe	Cu	Ni	Co	Zn	Mn	Sr	Pb	Cr	Cd
1	94	33	1.49	2.07	0.16	4.54	2.2	34	0.04	0.07	0.011
2	32	7	0.26	0.18	0.08	0.80	0.6	167	0.03	0.14	0.009
3	5500	1087	4.04	1.81	0.86	6.25	35.0	48	0.67	3.99	0.028
4	33	11	0.08	0.58	0.14	0.66	1.2	12	0.03	0.27	0.009
5	2286	795	3.39	1.01	0.90	7.61	57.5	610	0.54	0.92	0.020
6	11	6	0.19	0.01	0.13	0.67	0.3	35	0.00	0.15	0.013
7	125	65	0.86	0.23	0.25	1.37	4.9	191	0.01	0.09	0.008
8	137	68	1.21	0.45	0.13	1.13	4.9	464	0.03	0.28	0.017
9	1915	718	2.50	1.22	0.57	3.26	20.6	265	0.19	1.76	0.014
10	3760	1677	6.35	2.07	1.35	12.00	70.0	375	1.15	0.79	0.025
11	1070	145	1.55	0.14	0.25	1.95	7.6	216	0.13	8.09	0.013
ХО ¹	41	8.9	0.6	0.51	0.17	1.88	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
РР ³	2212	1046	29.1	7.8	—	12.2	64.6	1514	—	1.5	—
ЮР ³	1460	817	20.5	13.4	—	7.3	34	467	—	2.0	—
КР ³	612	302	3.92	2.3	—	3.1	14.6	249	—	0.5	—
БВ ⁴	176	45	5.92	1.23	0.16	4.33	2.6	258	—	1.18	0.005

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

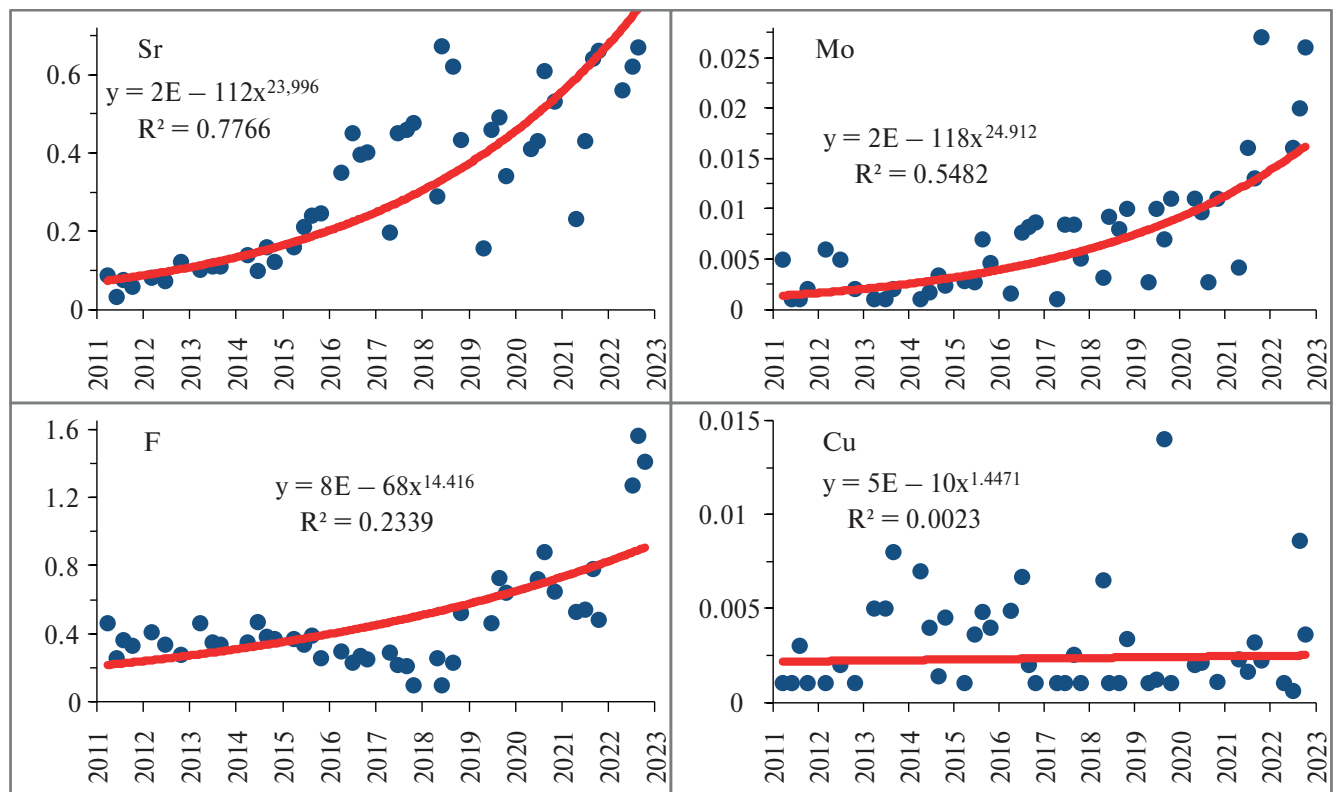


Рис. 6. Динамика содержания микроэлементов (мг/л) в воде оз. Комариное за период 2011–2022 гг.

разработки месторождения апатит-нефелиновых руд в районе Хибинского горного массива, обнаружено присутствие молибдена в количествах, значительно превышающих значения ПДК_{рбхз} (Сулименко и др., 2017). Большая часть этих вод поступает в оз. Большой Вудъявр, где концентрации Мо в 25 раз превышают нормативные показатели (Чукаева, Матвеева, 2018). Несмотря на значительный разброс значений концентраций Мо в воде оз. Комариное за период 2011–2022 гг., выявлено достоверное увеличение содержания этого токсичного тяжелого металла, особенно в последние два года наблюдений (рис. 6). Содержание Мо в воде озера в основном больше величины ПДК_{рбхз} (0.0012 мг/л).

В воде Оленьего ручья и р. Вуоннемйок отмечаются превышения значения ПДК_{рбхз} Fe (0.1 мг/л) до 108 и 138 раз соответственно, а также Al (0.04 мг/л) до 15 и 20 раз соответственно (табл. 4). В оз. Комариное зафиксировано превышение ПДК_{рбхз} Al до 5 раз. Повышенное поступление Fe и Al в природные воды, подверженных влиянию стоков ГОК “Олений Ручей”, происходит вследствие выщелачивания многочисленных минералов, содержащих эти самые распространенные металлы в земной коре, в первую очередь главных рудных минералов: нефелин (Na, K)AlSiO₄, эгирин NaFe³⁺(Si₂O₆), титаномagnetит Fe₂TiO₄ и многие другие. Высокое содержание Al и Fe отмечено в воде руч. Нагорный — до 7.2 и 1.2 мг/л соответственно. Этот ручей имеет очень низкую минерализацию и напрямую не

затронут деятельностью ГОК “Олений Ручей”, он является временным водотоком, и вода в нем была отобрана только в период интенсивного снеготаяния и половодья, а позднее летом и осенью руч. Нагорный полностью исчезает. Ручей течет из-под отвалов горных пород и талой снеговой водой вымывает большое количество пыли и раздробленного мелкодисперсного материала, образовавшегося при проведении буровзрывных и погрузочно-разгрузочных работ при добыче руды и извлечении горных пород, а также в результате поступления продуктов выветривания, выщелачивания и растворения горных пород. Как было сказано выше, максимальные водопитоки в горные выработки наблюдаются в период весеннего снеготаяния и ливневых дождей. Максимальное содержание Fe и Al в воде Оленьего ручья и р. Вуоннемйок отмечается в период таяния снега и половодья, а также интенсивного выпадения дождей осенью, что подтверждает наше предположение о поступлении большого количества соединений Fe и Al в водные объекты именно в этот период с высокой турбулентностью потока в водотоках, а также то, что снег за длинную зиму накапливает большое количество пылевого материала с высоким содержанием этих металлов (Даувальтер и др., 2023). В летнюю межень происходит резкое снижение содержания Fe и Al, что связано со снижением расходов и турбулентности потоков и, соответственно, значительным уменьшением поступления пылевого и взвешенного материала с высоким

содержанием этих металлов. Высокое содержание Al отмечено в сточных водах карьера и подземного рудника — 3.8 и 1.1 мг/л соответственно, в карьере также зафиксировано высокое содержание Fe — 1.7 мг/л (табл. 4). Концентрации Al и Fe в сточных водах Расвумчоррского и Юкспоррского рудников АО “Апатит” и в сточных водах рудников ГОК “Олений Ручей” сопоставимы (табл. 4).

В воде руч. Нагорный зафиксировано высокое содержание тяжелых металлов — Cu, Ni, Co, Zn, Mn и Pb, а наибольшее содержание тяжелых металлов (кроме Cr) выявлено в сточных водах карьера (табл. 4). Наибольшее содержание Cr обнаружено в сточных водах подземного рудника. Это подтверждает ранее сделанный вывод о том, что сточные воды карьера и подземного рудника являются наиболее загрязненными, и они являются основным источником поступления загрязняющих веществ в Олений ручей и оз. Комариное, и далее в оз. Умбозеро. Содержание Ni и Cu в сточных водах Расвумчоррского и Юкспоррского рудников АО “Апатит” выше, чем в сточных водах рудника “Олений Ручей” (табл. 4). Содержание тяжелых металлов, превышающих ПДК_{рбхз}, зафиксированы в р. Тульйок по Cu (ПДК_{рбхз} = 1 мкг/л), руч. Нагорный по Cu и Mn (ПДК_{рбхз} = 10 мкг/л), нижнем течении Оленьего ручья по Cu и Mn, оз. Комариное по Cu, р. Вуоннемйок по Cu и Mn, стоках карьера по Cu, Mn и Zn (ПДК_{рбхз} = 10 мкг/л), подземного рудника по Cu и Mn.

Результаты иерархического кластерного анализа иллюстрируют различия в геохимических условиях

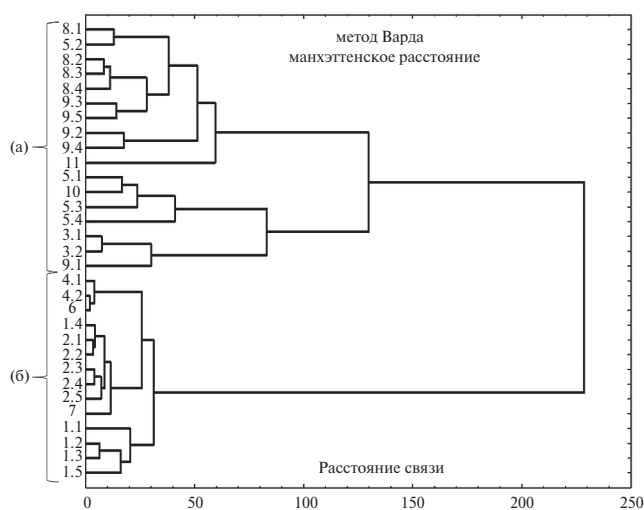


Рис. 7. Результаты иерархического кластерного анализа на основе химического состава всех отобранных проб вод исследованных станций в разные сезоны 2021 г. Номера станций (первая цифра в шифре пробы) приведены в соответствии с табл. 1. Две выявленные группы станций: (а) — кластер I, станции, подверженные загрязнению; (б) — кластер II, условно фоновые водные объекты.

формирования вод для исследованных водоемов и водотоков, расположенных в зоне влияния промышленной площадки ГОК “Олений Ручей” по сравнению с условно фоновыми. Для кластерного анализа использовались все 31 пробы воды, отобранные на 11 станциях в разные сезоны 2021 г. В шифре пробы, указанной на рис. 7, первая цифра означает номер станции, указанный в табл. 1, вторая цифра — номер пробы в разные сезоны от начала весны до поздней осени. Были выделены 2 группы станций: в первую вошли станции, непосредственно подверженные загрязнению (рис. 7а), во вторую — условно фоновые водные объекты (рис. 7б). Достоверность выделенных кластеров подтверждается методом к-средних.

Кластер I (станции, подверженные загрязнению) объединяет водные объекты, принимающие стоки рудников (низовье Оленьего ручья, р. Вуоннемйок), отвалов горных пород (руч. Нагорный) и хвостохранилища (оз. Комариное), а также стоки открытого и подземного рудников. Ручей Нагорный, несмотря на низкую минерализацию воды, включен в кластер I вследствие высоких концентраций тяжелых металлов, поступающих после их выщелачивания из отвалов горных пород. Условно фоновые водные объекты (р. Тульйок, верховье Оленьего ручья, ручьи Теплый и Минеральный) объединены в кластер II благодаря низкой минерализации, содержанию биогенных элементов и микроэлементов. Низовья руч. Минерального, несмотря на значительное увеличение минерализации и содержания биогенных элементов по сравнению с верховьями ручья, входит также в кластер II благодаря относительно низким (по сравнению с объектами кластера I) содержаниям микроэлементов. Эти два исключения из общей картины формирования химического состава воды исследуемых водоемов (руч. Нагорный в кластере I и низовья руч. Минерального в кластере II) говорят об определяющей роли содержания микроэлементов во включении в тот или иной кластер.

Вычисленные для каждого кластера средние по каждому показателю достоверно отличаются ($p < 0.05$) для большинства контролируемых показателей, в первую очередь связанных с воздействием стоков апатитовой промышленности — соединения фосфора (общий и фосфаты), соединения азота (общий, аммонийный, нитраты), стронция, суммы ионов, а также величины pH (рис. 8). По результатам дисперсионного анализа достоверные отличия между кластерами ($p > 0.05$) были характерны только для органического вещества и цветности, а также некоторых металлов (Ni, Zn, Al и Cr).

Дендрограмма сходства химического состава воды исследуемых водных объектов территории позволила выделить три группы с однородными значениями показателей (рис. 9). В первую большую группу вошли компоненты в большом количестве

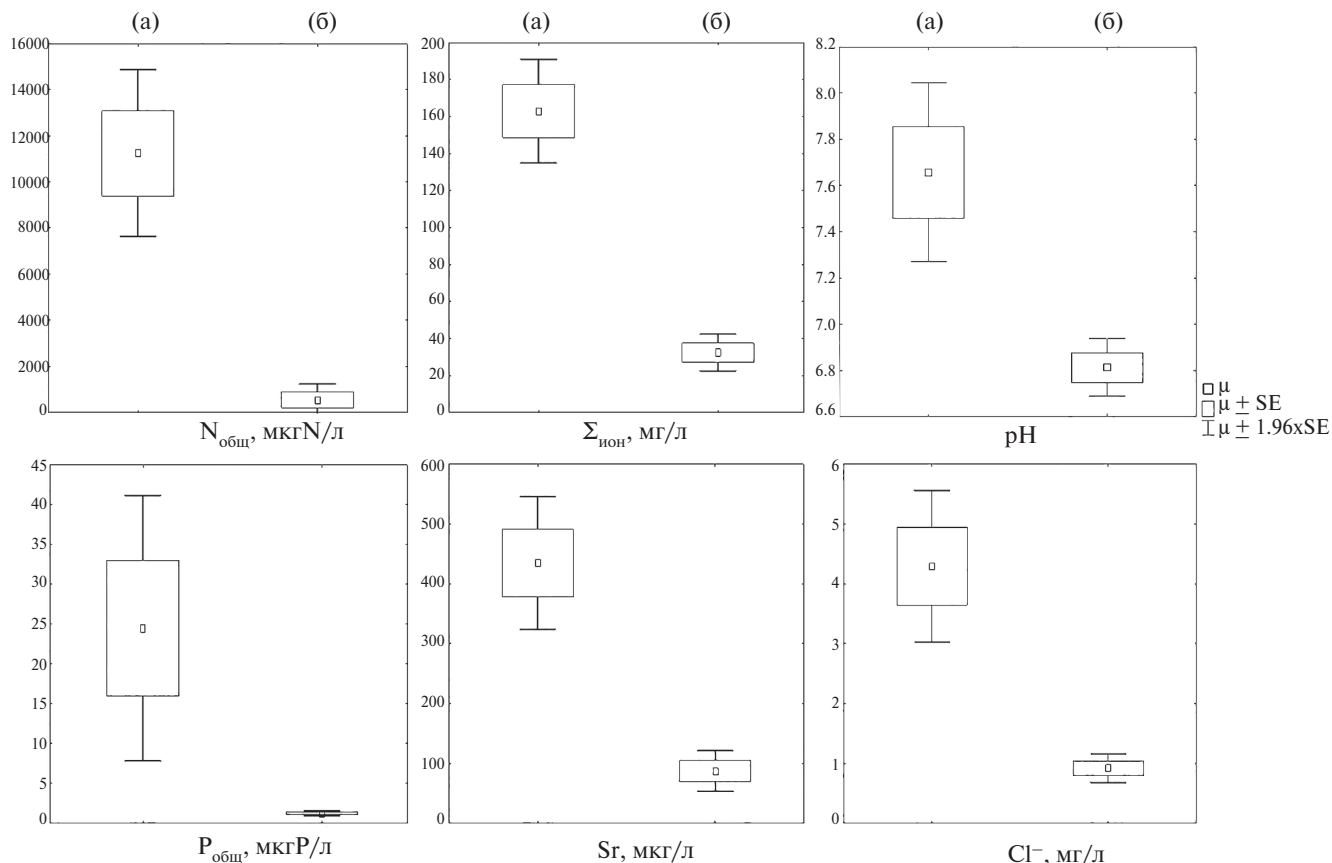


Рис. 8. Различия в химическом составе вод исследованных станций по некоторым основным показателям: (а) — кластер I; (б) — кластер II. μ — среднее арифметическое; $\mu \pm SE$ — стандартная ошибка; $\mu \pm 1.96 \times SE$ — доверительный интервал.

поступающие со стоками ГОК “Олений Ручей” — главные ионы (а также определяемые ими минерализация и электропроводность) и соединения биогенных элементов (т.е. азотной и фосфорной группы и кремний). В этой большой группе можно выделить три подгруппы. Первая подгруппа объединяет аммоний-ион и фосфорные соединения, к ним примыкают Si и Sr, т.е. компоненты, которые при повышенных величинах pH приобретают повышенную миграционную способность. Во вторую подгруппу входят все главные анионы и катион натрия (и соответственно определяемые ими минерализация и электропроводность). Все эти ионы образуются при выветривании главных породообразующих минералов апатит-нефелиновой руды. Третья подгруппа объединяет главные катионы, также входящие в состав главных породообразующих минералов, и соединения азотной группы, поступающие в сточные воды рудников после проведения буровзрывных работ. Вторая большая группа объединила все показатели содержания органических соединений (цветность, $C_{орг}$ и ХПК_{Мп}), которые, как уже было сказано, поступают в большом количестве в виде органических веществ-реагентов, используемых при получении

апатитового концентрата. В третью группу входят практически все микроэлементы, которые присутствуют в составе апатит-нефелиновой руды в виде широко распространенных сульфидов (тяжелые металлы), а также силикатов и алюмосиликатов (Al и Fe). Вторая и третья группы теснее связаны между собой, чем с первой группой (рис. 9), что объясняется способностью металлов к комплексообразованию (Дину, Баранов, 2022).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Значительное ухудшение качества природных вод в результате разработки месторождений полезных ископаемых остается актуальной проблемой для горнодобывающих регионов России и мира на протяжении нескольких последних десятилетий. Геохимические модификации природных вод происходят вследствие поступления загрязняющих веществ из поверхностных техногенных накопителей отходов горнорудных предприятий, загрязненных почв и снега, а также в результате нарушения гидродинамического и гидрохимического режима поверхностных и подземных вод.

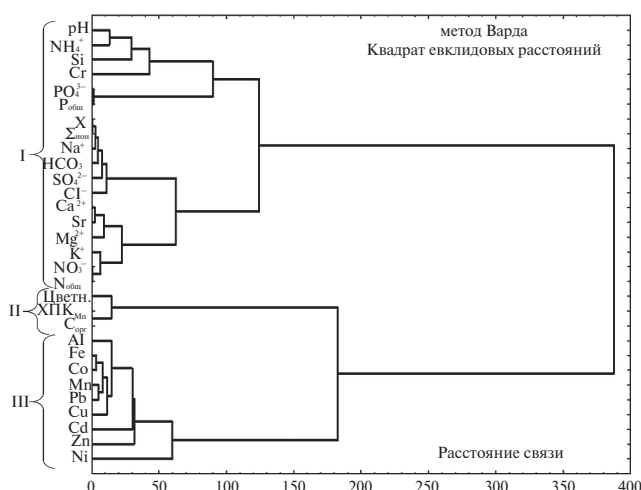


Рис. 9. Дендрограмма сходства между показателями химического состава воды исследуемых водных объектов. χ — электропроводность (мкСм/см); $\Sigma_{\text{ион}}$ — минерализация (мг/л); Цветн. — цветность ($^{\circ}\text{Pt}$).

Иерархическим кластерным анализом четко выделены две группы водных объектов в зоне деятельности ГОК «Олений Ручей», различающиеся по геохимическим условиям формирования химического состава вод: фоновые и импактные. Среди фоновых водных объектов выделяются верховья ручьев гидрокарбонатно-натриевого состава, имеющие явно снеговое питание, с низкой минерализацией (10–12 мг/л) и значениями рН на границе между слабокислыми и нейтральными. Воды более крупных водотоков фоновой территории сохраняют соотношение преобладающих ионов, но в них значительно увеличивается минерализация (до 30–40 мг/л) и величина рН становится нейтральной (6.9–7.0), что является следствием увеличения площади водосбора и, соответственно, поверхностного и подземного стока и времени контакта вод с горными породами. В фоновых водных объектах на втором месте среди главных ионов находятся SO_4^{2-} и Ca^{2+} .

Воды ручьев по мере продвижения к устьям значительно меняют свой химический состав вследствие того, что их русла проходят по техногенно нарушенным территориям, где лежат отвалы горных пород (содержащие кальций и сульфидные минералы), они загрязняются стоками рудников (с большим содержанием соединений азота в результате проведения буровзрывных работ). Вода ручьев увеличивает свою минерализацию на порядок, величину рН и изменяет качество с гидрокарбонатного класса на сульфатный или нитратный и с натриевой группы на кальциевую.

Сточные воды подземного рудника характеризуются повышенной минерализацией (до 260 мг/л) и величиной рН (до 10) и измененным химическим составом по сравнению с фоновыми объектами.

Сточные воды подземного рудника и карьера имеют гидрокарбонатно-натриевый состав, с большой долей нитрат-иона, который стоит на втором месте среди анионов, а в сточных водах карьера содержания HCO_3^- и NO_3^- практически равны, содержание сульфат-иона высокое. В сточных водах рудников отмечены повышенные содержания соединений биогенных элементов, органического вещества и микроэлементов (Al, Fe, Sr, Cu, Mn, Zn и Cr).

Содержание многих компонентов в воде оз. Комариное, принимающего осветленные воды из хвостохранилища, за десятилетнюю историю деятельности ГОК «Олений Ручей» выросло многократно, например концентрации нитрат-иона NO_3^- увеличились на два порядка, и этот анион становится главным, содержание других главных ионов, а соответственно минерализация увеличивается на порядок, также как и содержание ряда микроэлементов (Sr, F, Mo).

Иерархический кластерный анализ позволил выделить три группы показателей с однородными значениями. Первая группа включает показатели, в основном формирующие химический состав вод в зоне влияния апатитового производства — соединения фосфора и азота, величину рН, минерализацию и концентрацию главных ионов, а также Sr и Si. Во вторую группу вошли органические соединения и зависящая от их присутствия цветность воды. Третья группа представлена металлами, поступающими в водные объекты после выщелачивания силикатов, алюмосиликатов и сульфидов, входящих в состав апатит-нефелиновой руды и контактирующих с ними горных пород.

Значительные геохимические модификации качества в основном характерны для водных объектов, куда поступают сточные воды рудников и хвостохранилищ, в отличие от горно-металлургических предприятий, влияние загрязнения которых в результате атмосферных выбросов может распространяться на десятки и сотни км.

Авторы благодарят сотрудников ИППЭС КНЦ РАН за выполнение полевых работ и химических анализов, а также научного редактора Е.А. Солдатову и двух анонимных рецензентов за полезные и конструктивные замечания.

Работа выполнена в рамках тем НИР ИППЭС КНЦ РАН №№ FMEZ-2024-0014, FMEZ-2022-0008 и FMEZ-2024-0004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алекин О.А. (1970) Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеоиздат, 444 с.
- Анищенко О.В., Глушенко Л.А., Дубовская О.П., Зуев И.В., Агеев А.В., Иванова Е.А. (2015) Морфометрические характеристики и содержание металлов в воде и донных отложениях горных озер природного

- парка “Ергаки” (Западный Саян). *Водные ресурсы* **42** (5), 522–535.
- Базова М.М. (2017) Особенности формирования элементного состава вод Кольского Севера в условиях функционирования горнорудных производств. *Геохимия* (1), 92–106.
- Vazova M.M. (2017) Specifics of the elemental composition of waters in environments with operating mining and ore-processing plants in the Kola North. *Geochem. Int.* **55** (1), 131–143.
- Барабанов А.В., Калинина Т.А., Киселев А.А., Краснобаев А.И. (1999) Гигант в Хибинах. М.: Руда и металлы, 288 с.
- Бородина Е.В., Бородина У.О. (2019) Формирование химического состава озерных вод особо охраняемых территорий Горного Алтая на примере бассейна р. Мульты. *Водные ресурсы* **46** (4), 405–416.
- 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 В.А., Денисов Д.Б., Дину М.И., Слуковский З.И. (2022a) 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. (2022a) Biogeochemical Features of Functioning of Small Arctic Lakes of the Khibiny Mountains under Climatic and Environmental Changes. *Geochem. Int.* **60** (6), 560–574.
- Даувальтер М.В., Даувальтер В.А., Сандимиров С.С., Денисов Д.Б., Слуковский З.И. (2022b) 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., 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.
- Даувальтер В.А., Сандимиров С.С., Денисов Д.Б., Даувальтер М.В., Слуковский З.И. (2023) Эколого-геохимическая оценка снежного покрова в районе воздействия апатит-нефелинового производства Кольского полуострова. *Геохимия* **68** (12), 1312–1328.
- Dauvalter V.A., Sandimirov S.S., Denisov D.B., Dauvalter M.V., Slukovskii Z.I. (2023) Ecological and Geochemical Assessment of Snow Cover in the Area Affected by the Apatite–Nepheline Production of the Kola Peninsula. *Geochem. Int.* **61** (12), 1308–1322.
- 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-обоганительное производство и эвтрофирование Арктического озера Имандра. *Арктика: экология и экономика* **35** (3), 16–34.
- Легостаева Я.Б., Гололобова А.Г., Попов В.Ф., Макаров В.С. (2023) Геохимические свойства и трансформация микроэлементного состава почв при разработке коренных месторождений алмазов в Якутии. *Записки Горного института* **260**, 212–225.
- Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Каган Л.Я. (1997) Горные озера как индикаторы загрязнения воздуха. *Водные ресурсы* **24** (5), 600–608.
- Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Ильяшук Б.П., Каган Л.Я., Ильяшук Е.А. (2000) Палеоэкологическая реконструкция антропогенной нагрузки. *ДАН* **370** (1), 115–118.
- 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.
- Моисеенко Т.И., Разумовский Л.В., Гашкина Н.А., Шевченко А.В., Разумовский В.Л., Машуков А.С., Хорошавин В.Ю. (2012) Палеоэкологические исследования горных озер. *Водные ресурсы* **39** (5), 543–557.
- 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.
- Пашкевич М.А., Алексеенко А.В., Нуреев Р.Р. (2023) Формирование экологического ущерба при складировании сульфидсодержащих отходов обогащения полезных ископаемых. *Записки Горного института* **260**, 155–167.
- Плюснин А.М., Воронина Ю.С., Украинцев А.В., Чернявский М.К., Перязева Е.Г., Чебыкин Е.П. (2023) Загрязнение атмосферы от хранилищ отходов добычи

- и переработки вольфрам-молибденовых руд. *Геохимия* **68** (12), 1295–1311.
- Plyusnin A.M., Voronina Yu.S., Ukraintsev A.V., Chernyavskii M.K., Peryazeva E.G., Chebykin E.P. (2023) Atmospheric Pollution from a Storage of Tungsten–Molybdenum Ore Mining and Processing Wastes. *Geochem. Int.* **61** (12), 1293–1307.
- Семячков А.И., Почечун В.А., Семячков К.А. (2023) Гидрогеоэкологические условия техногенных подземных вод в объектах размещения отходов. *Записки Горного института* **260**, 168–179.
- Сулименко Л.П., Кошкина Л.Б., Мингалева Т.А., Светлов А.В., Некипелов Д.А., Макаров Д.В., Маслобоев В.А. (2017) Молибден в зоне гипергенеза Хибинского горного массива. Мурманск: Изд-во МГТУ, 148 с.
- Ферсман А.Е. (1968) Наш апатит. М.: Наука, 136 с.
- Чукарева М.А., Матвеева В.А. (2018) Современное гидрохимическое состояние гидроэкосистем, находящихся под техногенным влиянием АО «Апатит». *Водные ресурсы* **45** (6), 685–690.
- 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.
- 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>.
- Camarero L., Rogora M., Mosello R., Anderson N.J. (2009) Regionalization of chemical variability in European mountain lakes. *Freshwater Biol.* **54** (12), 2452–2469.
- Carvalho F., Schulte L. (2021) Reconstruction of mining activities in the Western Alps during the past 2500 years from natural archives. *Sci. Total Environ.* **750**, 141208.
- 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 and Environmental Science* **539**, 012026.
- Dauvalter V., Slukovskii Z., Denisov D., Guzeva A. (2022) A Paleolimnological Perspective on Arctic Mountain Lake Pollution. *Water* **14** (24), 4044.
- Delile H., Blichert-Toft J., Goiran J.-P., Keay S., Albarède F. (2014) Lead in ancient Rome's city waters. *Proceed. NAS USA* **111**, 6594–6599.
- Durali-Mueller S., Brey G.P., Wigg-Wolf D., Lahaye Y. (2007) Roman lead mining in Germany: its origin and development through time deduced from lead isotope provenance studies. *J. Archaeol. Sci.* **34**, 1555–1567.
- Edmondson J.C. (1989) Mining in the later Roman Empire and beyond: continuity or disruption? *J. Roman Stud.* **79**, 84–102.
- Islam K., Murakami S. (2021) Global-scale impact analysis of mine tailings dam failures: 1915–2020. *Global Environ. Change* **70**, 102361.
- 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.
- Kashulin N.A., Dauvalter V.A., Sandimirov S.S., Terentjev P.M., Koroleva I.M. (2008) Catalogue of lakes in the Russian, Finnish and Norwegian Border Area. Jyväskylä, Finland: Kopijyva Oy, 313 p.
- Kidder J.A., McClenaghan M.B., Leybourne M.I., McCurdy M.W., Pelchat P., Layton-Matthews D., Voinot A. (2022) Hydrogeochemistry of porphyry-related solutes in ground and surface waters; an example from the Casino Cu–Au–Mo deposit, Yukon, Canada. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* **22** (2), geochem2021–058.
- Killick D., Fenn T. (2012) Archaeometallurgy: the study of preindustrial mining and metallurgy. *Annu. Rev. Anthropol.* **41**, 559–575.
- Krause, E.F. (1973) Taxicab geometry. *The Mathematics Teacher*, **66** (8), 695–706.
- Lee C.G., Chon H.-T., Jung M.C. (2001) Heavy metal contamination in the vicinity of the Daduk Au–Ag–Pb–Zn mine in Korea. *App. Geochem.* **16** (11–12), 1377–1386.
- 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.
- Martínez Cortizas A., López-Merino L., Bindler R., Mighall T., Kylander M. (2013) Atmospheric Pb pollution in N Iberia during the late Iron Age/Roman times reconstructed using the high-resolution record of La Molina mire (Asturias, Spain). *J. Paleolimnol.* **50**, 71–86.
- Martínez Cortizas A., López-Merino L., Bindler R., Mighall T., Kylander M. (2016) Early atmospheric metal pollution provides evidence for Chalcolithic/Bronze Age mining and metallurgy in Southwestern Europe. *Sci. Total Environ.* **545–546**, 398–406.
- McConnell J.R., Wilson A.I., Stohl A., Arienzo M.M., Chellman N.J., Eckhardt S., Thompson E.M., Pollard A.M., Steffensen J.P. (2018) Lead pollution recorded in Greenland ice indicates European emissions tracked plagues, wars, and imperial expansion during antiquity. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **115**, 5726–5731.
- 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.
- Mosello R., Lami A., Marchetto A. et al. (2002) Trends in the chemical composition of high altitude lakes selected for the MOLAR project. *Water Air Soil Pollut.* **2**, 75–89.

- Nauwerck A. (1994) A survey on water chemistry and plankton in high mountain lakes in northern Swedish Lapland. *Hydrobiologia* **274**, 91–100.
- Pacheco F.A.L., do Valle Junior R.F., de Melo Silva M.M.A.P., Pissarra T.C.T., de Souza Rolim G., Carvalho de Melo M., Valera C.A., Moura J.P., Sanches Fernandes L.F. (2023) Geochemistry and contamination of sediments and water in rivers affected by the rupture of tailings dams (Brumadinho, Brazil). *App. Geochem.* **152**, 105644.
- Preunkert S., McConnell J.R., Hoffmann H., Legrand M., Wilson A.I., Eckhardt S., Stohl A., Chellman N.J., Arizono M.N., Friedrich R. (2019) Lead and antimony in basal ice from Col du Dome (French Alps) dated with radiocarbon: a record of pollution during antiquity. *Geophys. Res. Lett.* **46**, 4953–4961.
- Renberg I., Wik-Persson M., Emteryd O. (1994) Pre-industrial atmospheric lead contamination detected in Swedish lake sediments. *Nature* **368**, 323–326.
- Renberg I., Bindler R., Brännvall M.L. (2001) Using the historical atmospheric lead-deposition record as a chronological marker in sediment deposits in Europe. *The Holocene* **11**, 511–516.
- Romesburg C.H. (1984) Cluster Analysis for Researchers. Belmont, CA: Lifetime Learning Publications, 334 p.
- Santolaria Z., Arruebo T., Urieta J.S., Lanaja F.J., Pardo A., Matesanz J., Rodriguez-Casals C. (2015) Hydrochemistry dynamics in remote mountain lakes and its relation to catchment and atmospheric features: the case study of Sabocos Tarn, Pyrenees. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **22**, 231–247.
- Shotyk W., Krachler M. (2004) Atmospheric deposition of silver and thallium since 12370¹⁴C years BP recorded by a Swiss peat bog profile, and comparison with lead and cadmium. *J. Environ. Monit.* **6**, 427–433.
- 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.
- Tornimbeni O., Rogora M. (2012) An evaluation of trace metals in high altitude lakes of the Central Alps. Present levels, origins and possible speciation in relation to pH values. *Water Air Soil Pollut.* **223** (7), 1895–1909.
- Ward J.H. Jr. (1963) Hierarchical Grouping to Optimize an Objective Function. *J. Amer. Statistic. Associat.* **58**, 236–244.
- Weiss D., Shotyk W., Appleby P.G., Cheburkin A.K., Kramers J.D. (1999) Atmospheric Pb deposition since the Industrial Revolution recorded by five Swiss peat profiles: enrichment factors, fluxes, isotopic composition, and sources. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1340–1352.

METADATA: 1. TITLE OF THE MANUSCRIPT: “GEOCHEMICAL SURFACE-WATER MODIFICATION OF Khibiny MOUNTAIN MASSIVE WITH THE BEGINNING OF A NEW MINING ENTERPRISE”

V. A. Dauvalter, S. S. Sandimirov, D. B. Denisov, M. V. Dauvalter, Z. I. Slukovskii

*Institute of the North Industrial Ecology Problems,
Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences (INEP KSC RAS)
Akademgorodok, 14a, Apatity, Murmansk Region, 184209 Russia
e-mail: v.dauvalter@ksc.ru*

The article assesses the transformation of the chemical composition of surface waters in the southeastern part of the Khibiny mountain massif after the beginning of development of the Oleniy Ruchey apatite-nepheline ore deposit in 2012. The influence of the Oleniy Ruchey Mine was reflected in an increase in water mineralization (by an order of magnitude) and in a change in the ratio between the basic ions in water objects receiving runoff from mines, rock dumps and tailings, compared to watercourses not affected by the mining enterprise's activities. Natural hydrocarbonate-sodium water composition with a mineralization of 10 mg/l was transformed into nitrate-sodium or sulfate-calcium. The content of nitrogen group compounds in the water of Lake Komarinoe, which receives wastewater from the tailings pond over the ten-year history of the mining and processing plant, has increased by two orders of magnitude, and the nitrate ion is part of the basic ions. The concentrations of other basic ions and mineralization in this lake increased by an order of magnitude, as well as the content of trace elements (Sr, F, Mo), which are part of the main rock-forming minerals of apatite-nepheline deposits. Increased mineralization (up to 260 mg/l), pH value (up to 10) and a modified chemical composition compared to background objects were noted in mine wastewater. They are characterized by a hydrocarbonate-sodium composition with a large proportion of nitrates and sulfates. Mine wastewater contains increased levels of compounds of nutrients, organic matter and a number of microelements (Al, Fe, Sr, Cu, Mn, Zn and Cr). It has been established that geochemical modifications in the quality of surface water have local characteristic and are typical for water objects receiving wastewater from a mining enterprise, in contrast to metallurgical plants, the atmospheric emissions of which have a polluting effect over tens and hundreds km.

Keyword: Arctic, Khibiny, apatite-nepheline deposits, water quality, surface waters