ГЕОХИМИЯ, 2021, том 66, № 7, с. 659–672

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СНЕЖНОГО ПОКРОВА В РАЙОНАХ ГОРНОРУДНОГО ПРОИЗВОДСТВА

© 2021 г. А. Ю. Опекунов[a], *, М. Г. Опекунова[a], С. Ю. Кукушкин[a], С. Ю. Янсон[a], И. Ю. Арестова[a], Н. А. Шейнерман[a], В. В. Спасский[a], Э. Э. Папян[b], Е. Ю. Елсукова[a]

[a]*Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., д. 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

[b]*Сибайский институт БашГУ, ул. Белова, 21, Сибай, РБ, 453830 Россия*

**e-mail: a_opekunov@mail.ru*

Поступила в редакцию 15.02.2020 г.
После доработки 10.08.2020 г.
Принята к публикации 15.08.2020 г.

Изучены минералого-геохимические показатели снега в районах деятельности горнорудных комбинатов “Североникель” (г. Мончегорск), “Карельский окатыш” (г. Костомукша) и Сибайский горно-обогатительный комбинат (г. Сибай). Показано, что минералогический и химический состав аэрозолей отвечает металлогении районов исследования и рудной специализации предприятий. Твердые аэрозоли представлены породообразующими и акцессорными минералами, а также техногенными образованиями: шлаковыми частицами и агрегатами Ni–Fe–Co ± Cu состава. Установлено присутствие микропластика в составе твердых аэрозолей в пределах селитебных зон и на территории Костомукшского государственного заповедника, который находится под влиянием трансграничного переноса. Концентрации металлов (Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) в аэрозолях и снеговой воде существенно превосходят средние содержания в земной коре и природных водах. Величина pH снеговой воды обусловлена ландшафтно-геохимическими условиями и определяет растворимость металлов: минимальную в степных ландшафтах Сибайского полигона и максимальную на территории Мончетундры (Мончегорский полигон). В пределах последнего растворенные формы халькофилов и Ni преобладают над твердой фазой. Рассчитана пылевая, метальная и ионная нагрузки на территорию. Ретроспективный анализ за последние 25 лет показал существенные изменения состава аэрозолей в пределах Мончегорского полигона в связи с исключением из производства процесса обогащения талнахских руд. Сделан вывод, что среди изученных источников эмиссий наибольший вклад металлов в биогеохимический круговорот дает комбинат “Североникель”.

Ключевые слова: аэрозоли, минералогический состав, металлы, снеговая вода, горнодобывающее предприятие, Сибай, Костомукша, Мончегорск, файнштейн, микропластик

DOI: 10.31857/S0016752521060078

ВВЕДЕНИЕ

Предприятия горнодобывающей промышленности относятся к числу наиболее крупных источников загрязнения атмосферного воздуха (Gregurek et al., 1999; Li et al., 2017; Opekunova et al., 2017; Timofeev, Kosheleva, 2017; Tost et al., 2018). Это вызвано высоким содержанием в выбросах предприятий твердых аэрозолей, представленных частицами пыления, продуктами обогащения и металлургического передела. В их составе присутствуют как природные минералы, так и техногенные образования (кокс, шлаки, микрочастицы файнштейна, материал разных стадий передела и др.). В последних отмечается высокое содержание рудных металлов. Твердые аэрозоли при взаимодействии с влагой частично растворяются, насыщая жидкую фазу атмосферных осадков химическими элементами.

При изучении химического состава и уровня загрязнения атмосферного воздуха используется снежный покров. Он дает представление об интегральном характере поступления загрязняющих веществ в приземный слой атмосферы и осаждения в течение зимнего периода, являясь своего рода природным архивом состояния воздушной среды (Бортникова и др., 2009; Callaghan et al., 2011; Шевченко и др., 2015; Покровский, Политова, 2015). В общем случае минералогический состав аэрозолей указывает на источники их поступления (Gregurek et al., 1998), а химический состав твердой и жидкой фаз – на токсичность и уровень опасности загрязнения (Горбачева и др., 2017).

Настоящие исследования выполнялись весной 2019 г. в рамках гранта РФФИ "Биогеохимические индикаторы техногенной трансформации потоков тяжелых металлов в ландшафтах" в котором определены три ключевых полигона, расположенных на Кольском полуострове (г. Мончегорск), в Северной Карелии (г. Костомукша) и Южном Урале (г. Сибай). Все три района находятся под воздействием горнорудных предприятий. Одна из задач проекта – оценка влияния выбросов этих предприятий на потоки металлов, что и стало целью настоящих исследований. Для ее реализации проведено изучение состава аэрозолей, содержания металлов в снеговой воде и во взвеси, их подвижности, интенсивности аэротехногенного потока, а также его зависимости от природных и антропогенных факторов. В рассматриваемых районах представлены разные по специализации горнорудные предприятия, расположенные в отличных друг от друга ландшафтно-географических условиях. Это позволяет оценить влияние технологических процессов и зонально-географических условий на состав и свойства металлов в снежном покрове. Ранее атмосферные осадки изучались в районе г. Мончегорска (Даувальтер и др., 2009; Gregurek et al., 1998, 1999; De Caritat et al., 1998; Kashulina et al., 2014) и г. Костомукши (Виноградова, Иванова, 2011, 2013; Feoktistov, Lazareva, 1994). На Сибайском полигоне такие наблюдения не проводились.

Существует и еще одна задача, решаемая в раках настоящих исследований. Зимой 2018–2019 гг. в г. Сибае сложилась чрезвычайная экологическая ситуация, вызванная процессами самоокисления и воспламенением в карьере пиритовых залежей и длительным антициклональным режимом со штилевой погодой. Это привело к повышению в воздухе содержания SO_2 до 37 ПДК (https://www.idelreal.org/a/29724814.html). Поэтому большой интерес представляет вопрос: как чрезвычайная ситуация повлияла на состав аэрозолей в снежном покрове и на биогеохимические потоки в компонентах окружающей среды.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования снежного покрова проводились вблизи горнорудных предприятий, расположенных в степной зоне, в северной тайге и на границе северной тайги и горной тундры. В степной зоне Южного Урала на *Сибайском полигоне* отбор проб выполнен в пределах зоны влияния добычи и обогащения руд Сибайского медно-цинкового месторождения, размещающегося в породах риолит-базальтовой формации. Основные источники выбросов – Сибайская обогатительная фабрика (СОФ) и карьер, где разработка руды в последние годы ведется закрытым способом в рудниках.

Источниками поступления металлов в атмосферу на территории обогатительной фабрики служат погрузочно-разгрузочные работы, дробление руды, работа сушильных барабанов и др. В разные годы по официальным данным объемы выбросов СОФ менялись в широких пределах, так, например, в 2015 г. – около 700 т, в 2018 – 30 т. В составе выбросов содержатся Cu, Zn, Fe, Cd и др. металлы. Известно, что в 2011 г. при суммарных выбросах 535 т в атмосферный воздух поступило 25.5 т оксида меди, около 18 т оксида цинка, 76 т оксида железа. Данные по Сибайскому карьеру в настоящее время не публикуются, хотя там поступление металлов в атмосферу обусловлено взрывными и погрузочными работами.

Пробные площади (ПП) 1–3, 5 располагались вокруг карьера на расстоянии 1–3 км. В непосредственной близости к СОФ в пос. Калининский на удалении от Сибайского карьера размещена ПП 4. Условно-фоновая ПП 6 расположена на расстоянии более 10 км к северу от источника (Сибайский карьер) вблизи д. Мукасово-2 (табл. 1).

Вторым местом исследований стали северотаежные ландшафты северной Карелии в районе Костомукшского месторождения железной руды и Костомукшского горно-обогатительного комбината (ГОК) ОАО "Карельский окатыш" (*Костомукшский полигон*). В течение 37 лет здесь разрабатываются железистые кварциты. Среди вскрышных пород значительную часть составляют гранитоиды. Предприятие перерабатывает около 35 млн т железной руды в год. Выбросы в атмосферу в 2018 г. составили 77 тыс. т веществ. В пылевых эмиссиях заметно преобладает железо, а радиус максимальных объемов выпадения химических веществ составляет 10 км (Федорец, Солодовников, 2013). В 20 км западнее комбината на границе с Финляндией находится Костомукшский государственный заповедник (КГЗ). Для оценки потоков металлов отбор снега осуществлялся в непосредственной близости к ГОК (ПП 10 и 11), в г. Костомукша (ПП 12-14) и на территории заповедника (ПП 7-9), расположенных западнее ГОКа (табл. 1).

Третий район – *Мончегорский полигон* – находится на Кольском полуострове на границе горной тундры. Его почвенный и растительный покровы находятся под влиянием выбросов комбината "Североникель". Главные черты геологического строения района определяются базит-гипербазитовыми интрузиями. В настоящее время комбинат обеспечивает переработку обогащенного медно-никелевого концентрата и файнштейна, поступающих с комбината "Печенганикель" и с ОАО "ГМК "Норильский никель". Комбинат "Североникель" – крупнейшее предприятие цветной металлургии в Европе. Валовые выбросы в атмо-

Таблица 1. Расположение точек отбора проб и основные характеристики снежного покрова

№№ проб	Расположение	pH	Минерализация, мг/л	Содержание аэрозолей в воде, мг/л	Пылевая нагрузка, кг/км^2 сутки
	Сибайский полигон (Южный Урал)				
1	п. Горный, исток реки 1.5 км к югу от карьера	7.51	60.5	30.0	35.8
2	п. Горный, очистные сооружения, 1 км к востоку от карьера	7.50	36.6	28.6	20.5
3	Залаирское ш., 2 км к северо-востоку от карьера	7.98	47.0	48.8	17.5
4	п. Калининский 7 км к востоку от карьера	7.42	17.9	23.3	16.8
5	мкр Золото, Камышлы-Узяк, 3.1 км к северо-западу от карьера	7.35	37.6	37.3	42.5
6	д. Мукасово-2, 10 км к северу от карьера	6.83	11.2	11.9	8.5
	Костомукшский полигон (северная Карелия)				
7	КГЗ, ельник, 22 км к юго-западу от ГОК	5.16	8.0	21.7	24.0
8	КГЗ, сосняк кустарничково-сфагновый, 22.2 км к юго-западу от ГОК	4.85	7.6	8.3	9.2
9	КГЗ, урез воды озера Каменное 22.5 км к юго-западу от ГОК	5.43	16.6	17.0	17.8
10	ГОК, северная граница промплощадки	6.92	22.9	522.0	576
11	ГОК, северо-западная граница промплошадки	5.87	8.2	87.8	145
12	Северная часть г. Костомукша, 9.2 км к юго-западу от ГОК	5.72	8.8	19.9	32.9
13	Восточная часть г. Костомукша, 9.2 км к юго-западу от ГОК	6.54	7.4	62.6	69.1
14	Центральная часть г. Костомукша, 9.8 км к юго-западу от ГОК	5.61	6.8	13.5	22.3
	Мончегорский полигон (Кольский полуостров)				
15	г. Мончегорск, 5.5 км восточнее комбината	5.61	22.0	19.5	19.6
16	г. Мончегорск, 3.5 км юго-западнее комбината	4.68	17.2	21.7	65.5
17	8 км южнее комбината	4.29	15.7	17.1	25.8
18	14 км южнее комбината	4.25	11.9	7.8	11.7
19	32 км южнее комбината	4.37	15.5	25.0	37.7
20	24 км южнее комбината	4.10	17.3	23.3	35.3

сферу в 2017–2018 гг. составили 44.2–43.3 тыс. т с большим количеством Ni, Cu, Co и др. металлов.

Отбор проб снега осуществлялся с учетом преобладающих северных ветров: две пробных площади располагались в пределах городской черты, остальные четыре представляют профиль, вытянутый в южном направлении на расстояние более 30 км вдоль трассы Санкт-Петербург–Мурманск. К этому необходимо добавить, что все полигоны находятся под воздействием городской инфраструктуры и транспорта.

Пробы снега отбирали снегомером ВС-43 в сроки, обеспечивающие максимальную высоту снежного покрова в соответствии с требованиями РД 52.04.186-89: на Южном Урале 21 марта, в Карелии – 6 апреля, на Кольском полуострове – 8 апреля. Глубина снежного покрова составила 0.15–0.50 м, 0.40–0.83 и 0.6–1.35 м, а период его залегания на полигонах – 117, 133 и 139 дней соответственно. Число кернов снега в пробе определялось, исходя из условия получения общего объема воды в одной пробе 2.0–2.2 дм^3. Сразу после отбора снег растапливался при t = 18–20°C, и талая вода фильтровалась через предварительно взвешенные мембранные фильтры размером 47 мм с диаметром пор 0.45 мкм.

Микроскопические исследования твердой фазы аэрозолей на фильтрах проводились на обору-

довании ресурсного центра “Микроскопии и микроанализа” (Научный парк СПбГУ) – сканирующем электронном микроскопе Quanta 200 3D (FEI, Нидерланды) с аналитическим комплексом Pegasus 4000 (EDAX, USA) в режиме отраженных и вторичных электронов. Электронно-зондовый микроанализ выполнен на энергодисперсионном дифрактометре указанного микроскопа в условиях высокого вакуума при ускоряющем напряжении 20 кВ. Кроме того, для просмотра фильтров использовался стереомикроскоп Leica M-205C.

Анализ содержания металлов (Fe, Pb, Zn, Mn, Ni, Cu, Cd) в твердых аэрозолях и в снеговой воде проведен в Центральной лаборатории ВСЕГЕИ им. А.П. Карпинского методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на приборе “ELAN-6100 DRC”. Вода предварительно подкислялась концентрированной азотной кислотой. Выбор элементов был продиктован металлогенической специализацией районов исследований. Анализ содержания сульфат-иона в талой воде выполнен турбидиметрическим методом на фотоэлектроколориметре. Концентрация хлоридов, аммония, ионов калия и натрия измерялась с использованием ионно-селективных электродов. Минерализация воды определялась кондуктометрическим методом.

При интерпретации полученных материалов рассчитывались пылевая, метальная и ионная нагрузки. Пылевую нагрузку (кг/км^2 в сутки) в точках отбора проб вычисляли по формуле (Касимов и др., 2012) $P\text{п} = m/(nl5 \times 10^{-9})$, где m — масса взвеси на фильтре, кг; n – число отобранных проб снега в точке; l – число дней снегостава; 5×10^{-9} – площадь сечения снегоотборника, км^2. Метальную нагрузку, т.е. массу поступающего на поверхность снежного покрова металла в составе твердых аэрозолей (мкг/м^2 в сутки), рассчитывали по формуле $P\text{м} = P\text{п}\ C/1000$, где C – концентрация элемента во взвеси, мкг/кг. Расчет ионный нагрузки, под которой здесь понимается количество растворенного металла в снеговой воде, приходящегося на единицу площади изучаемой территории в сутки (мкг/м^2 в сутки) проводился с учетом запаса воды в снеге на изученных полигонах зимой 2018–2019 гг. по формуле: $P\text{и} = h\ \rho_c 5 \times 10^{-3}\ C/l\ S\ \rho_в$ где h – высота снежного покрова (м); ρ_c – плотность снега (г/м^3); $\rho_в$ – плотность воды (г/м^3); S – единица площади (м^2); C – концентрация металла в воде (мкг/м^3); 5×10^{-3} — площадь сечения снегоотборника, м^2.

При сравнении содержания металлов в твердых аэрозолях применен метод ранжированных геохимических спектров с использованием парного коэффициента корреляции Спирмена (Вострокнутов, 2002), который был апробирован ранее на Сибайском полигоне (Опекунов и др., 2018). В настоящих исследованиях метод направлен на оценку влияния источников эмиссии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Твердые аэрозоли. Содержание минеральных частиц в снежном покрове меняется в широких пределах от 7.8 до 522 мг/л (табл. 1) с медианой 22.5 мг/л. Максимальные концентрации отмечены в пробах вблизи Костомукшского ГОК. Медианное значение пылевой нагрузки для всех проб составляет 24.9 кг/км^2 сут. при очень высокой контрастности (8.5–576 кг/км^2 сут.). Значения медианы пылевой нагрузки на изученных полигонах: Сибайский полигон – 19.0, в Мончегорский – 30.6, Костомукшский – 28.5 кг/км^2 сут. Характер распределения имеет общую закономерность – с приближением к источнику выбросов ее величина растет.

Микроскопические исследования аэрозолей проведены по трем пробам, отобранным вблизи источников эмиссии. Все образцы состоят из обломочных фрагментов различных минералов и образований. Размеры обломков варьируют от долей микрона до 0.5 мм, редко больше. Мелкие зерна часто соединены в комковатые агрегаты. Частицы не сортированы и неокатаны (рис. 1). При большом увеличении следы вторичного изменения не установлены. Отмечается большое количество органических остатков в виде округлых губчатых (пепловых) частиц, либо удлиненных биогенных волокон (рис. 2).

Изучение твердых аэрозолей на стереомикроскопе показало присутствие в пробах Сибайского полигона карбонатов, сульфидов, гипса. Там же отмечается большое количество крупных до 1 мм растительных волокон и фрагментов стеблей, в том числе тростника и злаков. В пробах с территории КГЗ зафиксированы чешуйки коры сосны и фрагменты слоевища эпифитных лишайников, а также включения микроскопических веточек. В образцах Мончегорского полигона встречается единичная пыльца и фрагменты древесных растений. Везде обнаружены сажистые частицы с минимумом в южно-уральских пробах и максимумом – в мончегорских.

Электронно-микроскопические исследования выявили присутствие во всех образцах кварца, плагиоклаза, слюды и пироксенов (табл. 2). В образцах Сибайского (ПП 2) и Костомукшского (ПП 10) полигонов плагиоклаз представлен кислыми разновидностями – альбит-олигоклазом, а в образце, отобранном вблизи комбината “Североникель” (ПП 16), он имеет в основном средний состав (андезин-лабрадор). Слюда относится к аннит-флогопитовому ряду с высоким содержанием Fe, иногда с примесью Ti (биотит). Пироксен представлен диопсид-геденбергитом, а в пробе 16

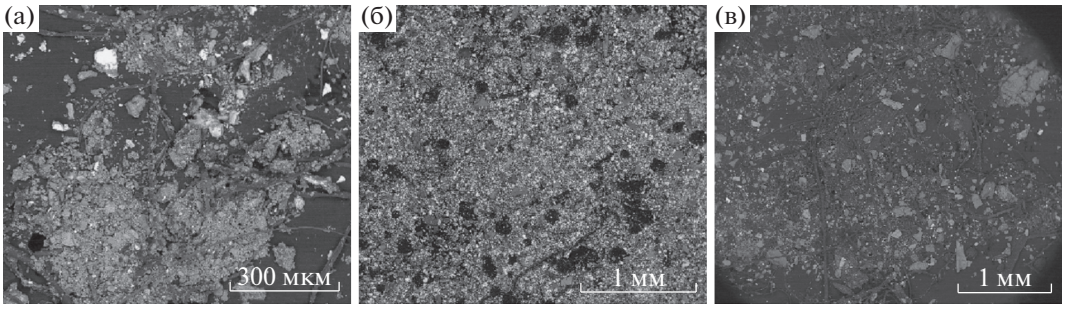

Рис. 1. Общий вид твердых аэрозолей в снежном покрове изученных полигонов: (а) Сибайский (ПП 2); (б) Костомукшский (ПП 10); (в) Мончегорский (ПП 16) полигоны.

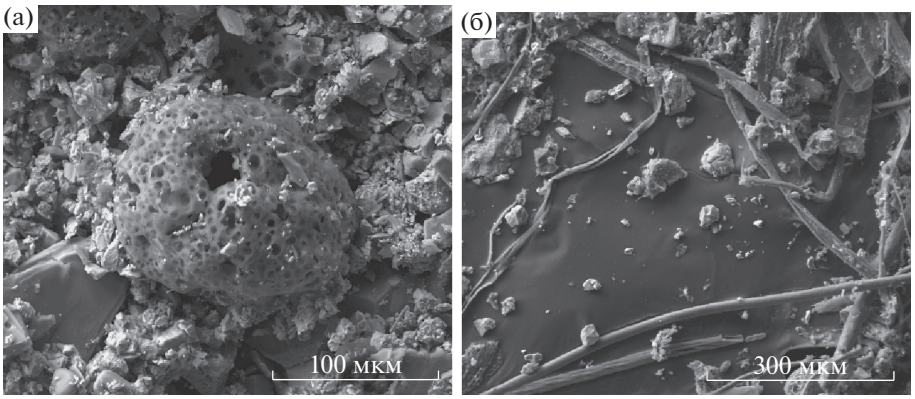

Рис. 2. Органические образования: (а) округлые и липестковoвидные с углеродистой пепловой частицей в центре (ПП 10); (б) нитеподобные волокна растений (ПП 2).

Таблица 2. Минералогический состав твердых аэрозолей

Минералы			Полигон, №№ образцов		
Название		Формула	Сибайский, ПП2	Костомукшский, ПП10	Мончегорский, ПП16
Кварц		SiO_2	∨	∨	∨
Плагиоклаз	кислый	$(NaCa)(Al,Si)_3O_8$	∨	∨	–
	средний		–	–	∨
Слюда, флогопит-аннитового ряда (биотит)		$K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	∨	∨	∨
Пироксен, диопсид-геденбергит		$Ca(Mg,Fe)Si_2O_6$	∨	∨	∨
Амфибол, феррогорнблендит (?)		$Ca_2(Fe,Al)_5(Si_7AlO_{22})(OH)_2$	–	-	∨
Гранат, альмандин (?)		$Fe_3Al_2(SiO_4)_3$	∨	∨	–
Монацит		$(Ce,La,Nd)(PO_4)$	–	∨	–
Шпинель		$MgAl_2O_4$	–	∨	–
Халькопирит		$CuFeS_2$	∨	–	–
Кальцит		$CaCO_3$	∨	–	–
Гипс		$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	∨	–	–
FeO(?) оксиды, гидроксиды (гематит, магнетит, гетит)		Fe_2O_3, $Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2O_4$, α-$Fe^{3+}O(OH)$	∨	∨	∨
Fe самородное		Fe	–	∨	–
Миллерит (?)		NiS	–	–	∨
Ni–Fe–Co±Cu		техногенное образование	–	–	∨

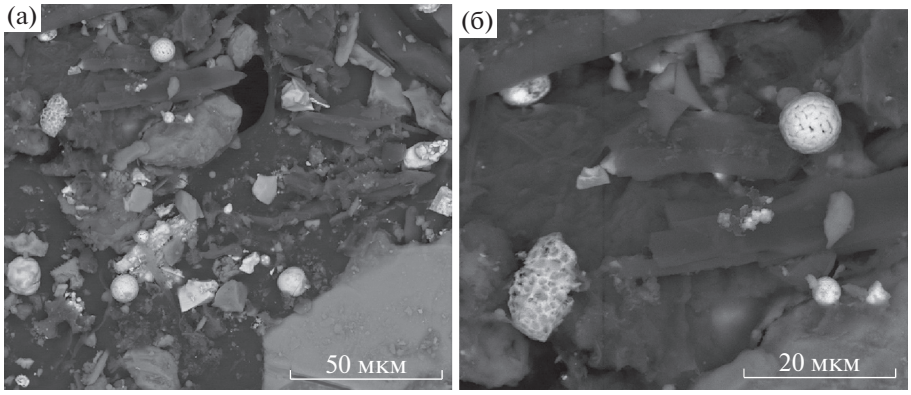

Рис. 3. Шарообразные и сетчатые формы оксидов железа (ПП 16).

встречен амфибол близкого состава, вероятно, вторичного по пироксену. Среди акцессорных минералов присутствуют монацит, шпинель, гранат (альмандин). Халькопирит отмечен в виде отдельных зерен в пр. 2. Встречаются и такие редкие минералы как феррогорнблендит (ПП 16), который, возможно, связан с щелочно-ультраосновным массивом Африканда, находящимся южнее Мончегорского полигона.

Соединения Fe – оксиды и гидроксиды – установлены во всех образцах в виде обломков или сростков разного размера – от долей до десятков микрон. Особенно многочисленны они в пробе 10 (Костомукшский полигон), где встречаются также отдельные зерна самородного Fe (рис. 1б). В образце с ПП 16 обнаружены шлаковые частицы, в которых соединения Fe представлены округлыми агрегатами и причудливыми "сетчатыми" образованиями (рис. 3). Медь отмечена в виде халькопирита в образце 2 на Сибайском полигоне. Геогенный Ni зафиксирован только в образце 16 в виде миллерита, но чаще он встречается в качестве техногенных агрегатов комплексного состава с различным количественным содержанием компонентов: Ni–Fe–Co ± Cu (рис. 4а).

Особо следует отметить присутствие в пробах микропластика. Это искусственные волокна красного, синего, серого цветов или бесцветные длиной до 3 мм и более, шириной 10–15 мкм (рис. 4б). Встречаются частицы округлой формы красного, синего, зеленого цветов диаметром 5–10 мкм.

Химический состав. В твердых аэрозолях отмечаются аномальные концентрации Fe (до 19 мас. %), Zn (0.5%) Ni (3.3%), Cu (до 0.5%), Cd (14.5 мг/кг), Pb (до 300 мг/кг). Содержание металлов характеризуется высокой дисперсией (табл. 3). Максимальная концентрация Mn, Cu, Zn, Cd и Pb отмечается в аэрозолях Сибайского, Ni – Мончегорского, а Fe – Костомукшского полигонов, что отражает рудную специализацию этих районов. Наиболее контрастное содержание типично для Ni: медиана в аэрозолях Мончегорска составляет более 0.5%, что на два порядка выше, чем в аэрозолях других изученных территорий.

Агрегаты металлов техногенного происхождения, имеющих Ni–Fe–Co–Cu состав, а также предположительно миллерит, являющийся акцессорным минералом в месторождениях норильской группы (Likhachev, 1994), обусловливают значительное повышение Cu и Ni в твердой фазе образцов Мончегорского полигона. В районе г. Костомукши заметно возрастает количество разнообразных образований Fe, включая его самородную форму. Ведущее место занимают гематит, магнетит, гетит. В пределах Сибайского полигона при пылении карьера и транспортировке руды в воздух попадают сульфиды, представителем которых является халькопирит (табл. 2). В выбросах СОФ содержатся оксиды Cu, Zn и особенно Fe, которое широко представлено на фильтрах. В твердых аэрозолях Сибайского полигона отмечено максимальное для всех изученных проб содержание Cu, Zn, Cd и Pb.

Метальная нагрузка (мг/м^2 сут.) имеет широкий диапазон значений (рис. 5). В целом она пропорциональна величине пылевой нагрузки – максимальные показатели (до 108 мг/м^2 сут.) отмечены вблизи Костомукшского ГОК. В твердой фазе аэрозолей основная доля принадлежит Fe (от 60 до 100%), особенно в образцах Костомукшского полигона. В районе г. Мончегорска вблизи комбината "Североникель" (ПП 16) увеличивается доля Ni и Cu; твердые аэрозоли имеют Cu–Ni–Fe специализацию, а вклад Fe составляет более 56%. На Сибайском полигоне рудные металлы в твердых аэрозолях в основном представлены Fe (более 85%), доля Cu и Zn составляет 5–15%, а в составе аэрозолей проявляется Cu–Zn–Fe минерализация. Таким образом, состав твердых аэрозолей достаточно консервативен и отличается преобладанием железа.

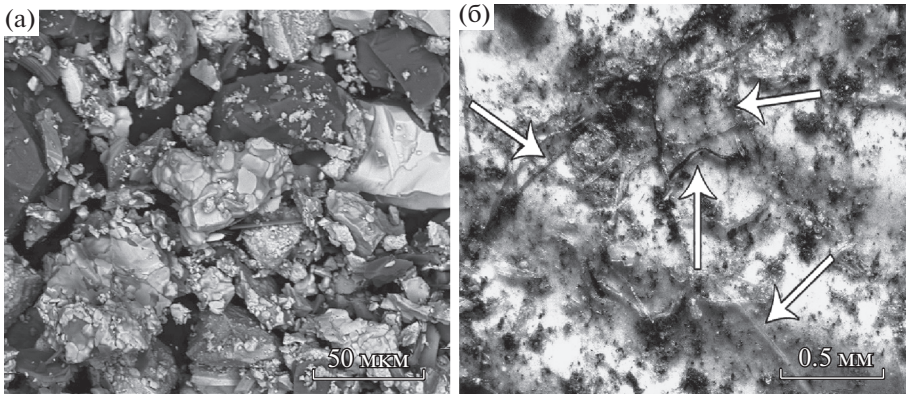

Рис. 4. Техногенные включения в твердых аэрозолях: (а) комковатые агрегаты комплексного состава в пробе 16, Мончегорский полигон; (б) волокна микропластика в пробе 9, Костомукшский полигон (показаны стрелками).

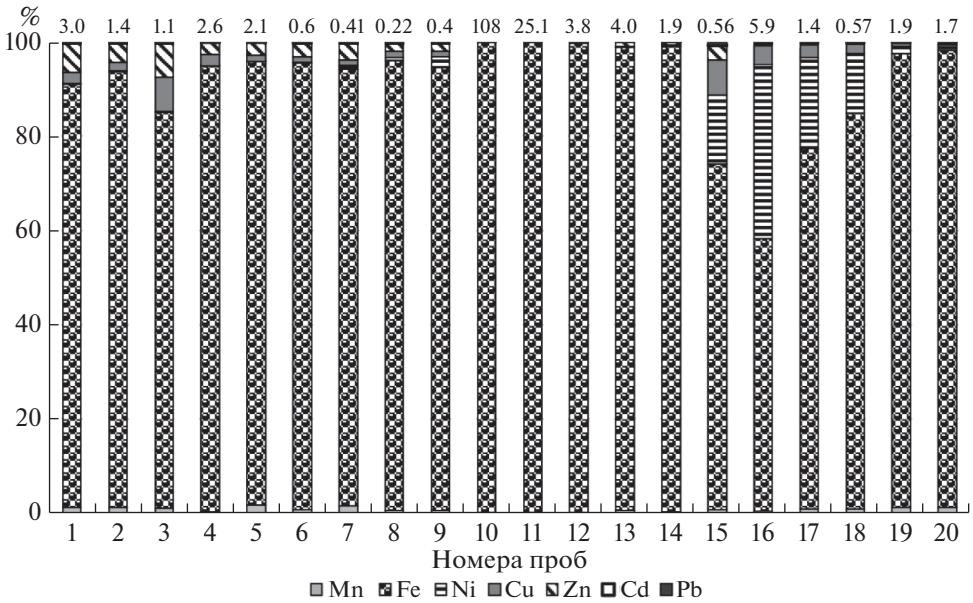

Рис. 5. Вклад металлов (вертикальная ось, %) в метальную нагрузку (над столбцами дана величина нагрузки, мг/м^2 в сутки).

Суммарное содержание изученных металлов в земной коре составляет 5.44%, в основном за счет Fe (5,33%) (Требования..., 2005). Доля Zn, Mn, Cu, Ni, Cd и Pb в этой комбинации около 2%. В твердых аэрозолях снежного покрова она меняется от 0.2 до 48%. Минимальная доля металлов отмечена на Костомукшском полигоне вблизи ГОК (0.2%), максимальная – около предприятий полиметаллического профиля: Сибайского карьера (до 10%) и комбината “Североникель” (48%). По мере удаления от источников эмиссии соотношение металлов и их абсолютное содержание приближается к кларковому уровню.

Зависимость концентрации изученных элементов в аэрозолях от расстояния до источника присуща рудным металлам: Сибай – Cu, Zn, Cd; Костомукша – Fe; Мончегорск – Ni, Cu. Достоверная корреляция ($p = 0.05$) между растворенной и твердой фазами металлов в снежном покрове установлена для Ni ($r = 0.98$, при критическом значении $r = 0.44$) и Fe ($r = 0.61$). В случае с Ni столь сильная связь может свидетельствовать об относительной однородности фазового состава металла в выбросах предприятий.

Изучение ранжированных геохимических спектров твердых аэрозолей, где эталоном сравнения приняты спектры металлов в снежном покрове в непосредственной близости к источникам эмиссии, показало следующие результаты. На Мончегорском и Сибайском полигонах коэффициенты

Таблица 3. Содержание металлов в снеговой воде и в твердой фазе аэрозолей

№№ проб	Содержание металлов в снеговой воде, мкг/л							Содержание в аэрозолях, мг/кг						
	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Сибайский полигон														
1	8.43	28.1	1.5	10.2	140	0.14	1.05	1007	74200	89.8	1990	5050	5.21	210
2	10.8	172	1.41	4.76	96.2	0.063	1.16	930	65170	60.2	1240	2890	4.04	187
3	0.98	18.1	1.07	11.6	66.2	0.059	0.85	775	54810	73.7	4770	4670	14.5	190
4	11.4	19.2	0.97	6.54	125	0.12	0.76	550	144200	102	3810	3690	8.37	257
5	8.51	147	1.12	3.36	72.9	0.068	0.75	852	46620	54.6	610	1300	1.88	98.9
6	7.96	11.7	1.07	4.32	121	0.091	0.92	604	66150	114	781	1990	3.01	235
Медиана	8.47	23.7	1.10	5.65	109	0.080	0.89	814	65660	81.8	1615	3290	4.63	200
Костомукшский полигон														
7	17	29.7	1.27	3.84	38.3	0.04	1.37	287	15960	152	203	609	0.58	41.7
8	10	13.7	1.65	5.03	42.9	0.032	1.35	147	23310	177	313	403	0.9	79.4
9	8.31	46.6	1.78	6.4	29.2	0.042	1.16	132	21280	524	262	365	0.69	65.8
10	26.2	376	4.57	2.96	21.3	0.037	1.23	294	186900	48.6	22	52.8	0.084	4.67
11	13.2	91.9	2.91	3.1	13.5	0.023	0.91	279	172200	82	25.8	48.6	<0.01	8.94
12	4.47	177	1.44	4.07	14.4	0.02	1.6	209	115500	124	110	153	0.34	47.1
13	18.8	30.8	1.04	2.49	96	0.034	1.05	403	56840	22.3	98.9	514	0.34	21.7
14	7.85	133	1.28	5.29	71.6	0.028	1.25	209	86100	57.5	154	545	0.55	39.6
Медиана	11.6	69.3	1.55	3.96	33.8	0.033	1.24	244	71470	103	132	384	0.45	41
Мончегорский полигон														
15	6.56	15.2	62.1	37.5	281	0.2	2.45	232	20790	4140	2120	872	0.85	214
16	5.08	82.7	1050	415	1560	0.18	12.8	395	52010	33100	3480	473	0.38	301
17	2.09	40.7	168	98.6	388	0.1	3.86	527	40810	10300	1470	215	0.51	108
18	2.44	43.6	97.2	64.4	81.3	0.068	2.38	488	40670	6160	953	169	0.8	57.9
19	4.58	64.2	16.6	19	42.9	0.08	2.04	682	48160	806	331	107	0.16	25.9
20	3.94	30.9	9.59	10.6	47.9	0.062	1.54	643	46620	513	162	152	0.1	23.2
Медиана	4.26	42.2	79.7	51.0	181	0.090	2.42	508	43715	5150	1212	192	0.45	83.0

корреляции Спирмена ранжированных спектров аэрозолей характеризуются высокими величинами (0.86–0.99 и 0.86–0.93 при критическом значении 0.70). Это показывает значимую связь состава твердых аэрозолей в пробах с источником эмиссии и в целом с минерагенией территории. На Костомукшском полигоне коэффициенты парной корреляции в пределах города и КГЗ получились незначимыми: от –0.14 до 0.32, указывая на отсутствие связи элементного состава с источником выбросов.

Снеговая вода. Физико-химические показатели снеговой воды в зоне воздействия горнорудных предприятий формируются под влиянием как природных, так и антропогенных факторов. Зональные природные условия районов исследования проявились в величине кислотно-щелочного показателя талых вод. В первую очередь, величина pH воды зависит от ландшафтно-геохимических условий и меняется от кислых и слабокислых на границе горной тундры к слабокислым и нейтральным условиям северной тайги и далее на юг к нейтральным и слабощелочным в степной зоне г. Сибая. На Мончегорском полигоне значение pH составляет 4.10–5.61, на территории северной тайги в Карелии – 4.85–6.92, в степной зоне Сибайского полигона – 6.83–7.98. При этом следует отметить подщелачивающее действие горнопромышленных предприятий и селитебных зон по отношению к фоновым участкам.

Минерализация снеговой воды изменяется от 6.8 до 60.5 мг/л при медиане 16.2 мг/л. На условно-фоновых площадках изученных полигонов величина ее составляет около 10 мг/л; максимальное значение (60.5 мг/л) установлено вблизи Сибайского карьера с медианой 37.1 мг/л (табл. 1). На северных полигонах минерализация воды снижается и составляет в среднем: Костомукша – 8.1, Мончегорск – 16.5 мг/л. При этом, вблизи промышленных зон и на территории населенных пунктов она увеличивается, но не превышает значений, установленных для урбанизированных территорий. Так, в пределах Тюменской области вне зон техногенного влияния минерализация меняется от 10 до 30 мг/л, а в населенных пунктах возрастает до 122 мг/л (Московченко, Бабушкин, 2012).

Содержание растворенных форм металлов в снеговой воде обладает высокой дисперсией. Исключение составляют Mn и Cd. Максимальный разброс содержаний отмечается у Ni, Cu и Zn.

Анализ частных выборок по каждому из изученных районов показывает, что наиболее высоким содержанием Ni, Cu, Zn, Pb и Cd характеризуются снеговые воды Мончегорского, а максимальной концентрацией Fe и Mn – Костомукшского полигонов (табл. 3). Из изученных металлов существенные региональные различия в содержании обнаружены у Ni и Cu. Концентрация Ni в снеговой воде Кольского полуострова в 50 раз, а Cu в 10 раз выше, чем на других полигонах. Наблюдается связь удаленности точек отбора проб от источника выбросов и содержания металлов в талой воде. Так, в образце, взятом вблизи комбината "Североникель", установлены максимальные концентрации Ni, Cu, Zn и Pb; вблизи ГОК "Карельский окатыш" – Fe и Mn (табл. 3).

Разделение растворенной и твердой фаз металлов при фильтрации талой снежной воды на мембранных фильтрах позволяет провести расчет их подвижности в снежном покрове по соотношению концентрации металлов в воде, оставшихся на фильтре (FR) к общему содержанию твердой и растворенной части (FR + MW) (De Caritat et al., 1998). Низкое значение этого соотношения указывает на преобладание растворенных форм, высокое (>0.5) – на доминирование твердой фазы. Из изученных металлов только Fe проявляет выраженную консервативность: его взвешенная часть в снеговой воде составляет от 88 до 99% (рис. 6). Однако даже для него можно отметить слабую тенденцию повышения подвижности от степной зоны Сибайского полигона к северным ландшафтам Мончетундры. Для остальных металлов характерен очень широкий разброс соотношения растворенной и твердой фаз. Никель отличается преобладанием нерастворимых форм (65%) в снежном покрове Сибайского и Костомукшского полигонов, но на Кольском полуострове эта величина снижается до 49%. Более подвижны металлы-халькофилы. Доля растворенных форм Zn составляет: Сибай – 55, Костомукша – 77, Мончегорск – 96%. К этим показателям близка растворимость Cd: 42, 74 и 94%. Cu и Pb имеют низкую подвижность в снежном покрове Сибайского полигона – 14 и 16% соответственно. В северных районах их растворимость заметно возрастает: Костомукша – 52 и 55%; Мончегорск – 74 и 67%. Свойства, отличающиеся от других металлов, проявляет Mn. Низкая подвижность металла отмечена на Сибайском и Мончегорском полигонах – 29 и 33%. В районе г. Костомукши, где снеговая вода имеет устойчивую нейтральную реакцию, доля подвижных форм Mn повышается до 57%.

В наибольшей степени изученные элементы растворены в снеговой воде Мончетундры с pH 4.1–4.7. Это хорошо согласуется с общими представлениями о подвижности металлов (Kabata-Pendias, 2011). При этом максимальную долю растворенных форм имеют халькофилы (ряд снижения подвижности: Zn > Cd > Cu > Pb). Твердая фаза халькофилов преобладает над растворенной только в пробах Сибайского полигона. Ряд снижения подвижности сидерофилов – Ni > Mn > Fe – отличается практически тотальным доминированием минеральных форм Fe. Таким образом, высокая дисперсия содержания растворенных в снеговой воде металлов обусловлена не только специализаций горнорудных производств, но и физико-химическими свойствами растворов, связанными с ландшафтно-геохимическими условиями.

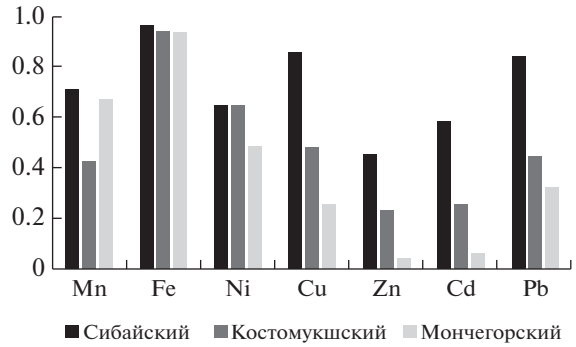

Рис. 6. Доля нерастворенных форм металлов (вертикальная ось) в снежном покрове полигонов.

Максимальная ионная нагрузка установлена на Мончегорском полигоне. Диапазон величин составляет 262–10 929 мкг/м^2 сут. (рис. 7). На этой территории выделяется участок вблизи комбината (пр. 16), на котором величина нагрузки на порядок превосходит все остальные результаты. Вклад в ионную нагрузку металлов в этом районе отражает ряд: Zn > Ni > Cu ≫ Fe ≫ Pb > Mn ≫ Cd. Более низкие показатели установлены в Костомукшском районе (112 до 761 мкг/м^2 сут.), а ряд металлов по вкладу представлен другой последовательностью: Fe ≫ Zn ≫ Mn > Cu > Ni > Pb > Cd. Наименьшая ионная нагрузка наблюдается в г. Сибае и его окрестностях (57–419 мкг/м^2 сут.). Ряд металлов по вкладу в нагрузку близок к Костомукшскому: Zn > Fe ≫ Mn ≈ Cu > Ni > Pb > Cd. Элементный состав талых вод весьма разнороден: в Мончегорске растворы характеризуются Cu–Ni–Zn ассоциацией, в Костомукше – Zn–Fe, в Сибае – Fe–Zn.

Региональные особенности. Проведенные исследования показали, что большинство рассматриваемых в работе характеристик снежного покрова – минерализация воды, содержание взвеси, пылевая, метальная и ионная нагрузки – на условно-фоновых участках полигонов (ПП 6, 8 и 18) близки между собой (табл. 1, рис. 5, 7). Воздействие горнорудных предприятий приводит к существенному изменению химического состава снега, отражающего особенности техногенного загрязнения и рудной специализации.

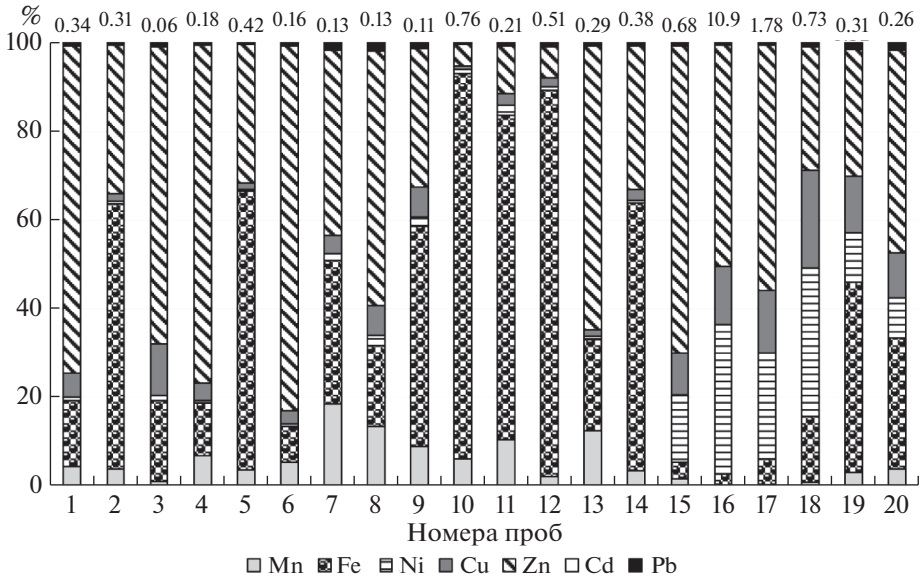

Рис. 7. Вклад металлов (вертикальная ось, %) в ионную нагрузку (над столбцами дана величина нагрузки, мг/м^2 сут).

Мончегорский полигон. Изучение снежного покрова проводилось с 90-х годов прошлого века (Gregurek et al., 1998, 1999; De Caritat et al., 1998; Kashulina et al., 2014 и др.). За этот период по официальным данным произошло сокращение общего объема выбросов комбината "Норильский никель", вызванное изменением технологии производства: талнахская руда из Норильска, обогащение которой проводилось на предприятии, в конце прошлого века была заменена на файнштейн. В настоящее время официальная статистика по эмиссии Cu и Zn отсутствует. Последние данные приводятся в работе (Kashulina et al., 2014) за 2011 г.: выбросы Cu – 461 т, Ni – 346 т. По Cu это приблизительно в 2.2 раза и по Ni в 5.2 раза меньше, чем в 1993–1994 гг. (De Caritat et al., 1998; Gregurek et al., 1998, 1999).

В минеральном составе аэрозолей обнаружены различия с результатами, полученными в середине 90-х годов (Gregurek et al., 1998, 1999). В настоящее время отмечается преобладание геогенных фаз, представленных породообразующими и акцессорными минералами, включая оксиды и гидроксиды Fe в качестве самостоятельных образований вне видимой связи с сульфидами и без следов вторичных изменений. Техногенные фазы, которые 25 лет назад в большом количестве состояли из реликтов расплава – глобул сульфидов Fe с Cu и Ni, окруженные оксидами Fe, не глобулярных техногенных сульфидов с ободками оксидов Fe, а также Ni–Cu сплавов, получавшихся при выплавке штейна, в изученных пробах не обнаружены. Эти образования представляли минеральные фазы разных стадий металлургического передела. Сейчас присутствуют лишь техногенные комковатые агрегаты рудных металлов совместно с железом (рис. 4а), которые, по-видимому, представляют частицы файнштейна. Существенно отсутствие выделяемых ранее минералов Pt–Pd группы, а также Au-содержащих минеральных фаз. Все эти различия обусловлены технологическими преобразованиями, отмеченными выше.

Произошли изменения и в геохимических показателях снежного покрова. Ранее отмечалось его подкисление вблизи комбината (Моисеенко и др., 1996), вызванное обогащением сульфидных руд и многотоннажными выбросами SO_2. В настоящее время эта закономерность не выражена, вероятно, в связи с прекращением процесса обогащения руд. В работе (De Caritat et al., 1998) указывается на высокую подвижность Cu и низкую Ni вблизи комбината, что не подтверждается полученными данными. Как отмечалось выше, на полигоне в снеговой воде выявлена высокая подвижность халькофильных металлов и Ni. В настоящее время в радиусе 10–11 км вокруг предприятия общая концентрация рудных элементов в снеге заметно снизилась, по сравнению с серединой 90-х годов (De Caritat et al., 1998) и с периодом 2005–2011 гг. (Kashulina et al., 2014). Однако доля растворенных металлов возросла. Аналогичная ситуация отмечена для Cd и Pb. После начала использования норильского файнштейна отмечается значительный рост Zn в снежном покрове, особенно его растворенной фазы. Об этом свидетельствует сопоставление результатов исследования снеговых и дождевых вод середины 90-х годов (De Caritat et al., 1998) и 2005–2011 гг. (Kashulina et al., 2014), которое указывает на рост концентрации Zn.

Таблица 4. Величина нагрузок (метальная/ионная) в снежном покрове вблизи основных источников эмиссии металлов (мкг/м^2 сут)

Металлы	Источники эмиссии			
	Комбинат “Североникель” (обр. 16)	Костомукшский ГОК (обр. 10)	Сибайский карьер (обр. 1)	Сибайская СОФ (обр. 4)
Mn	25.9/17.8	169/46.1	36.1/15.1	9.2/12.6
Fe	3405/289	107643/662	2657/50.4	2416/21.2
Ni	2167/3671	28.0/8.0	3.2/2.7	1.7/1.1
Cu	228/1451	12.7/5.2	71.3/18.3	63.8/7.2
Zn	31.0/5454	30.4/37.5	181/251	61.8/138
Cd	0.02/0.63	0.05/0.07	0.19/0.25	0.14/0.13
Pb	19.7/44.8	2.7/2.1	7.5/1.9	4.3/0.84

Вблизи комбината доля растворенных форм от общего содержания в снеговой воде составляет: Ni – 59, Cu – 85, Zn – 99, Cd – 96, Pb – 66%. У Fe и Mn преобладают твердая фаза (93 и 63% соответственно). Вопрос высокой подвижности металлов в снеговой воде Мончегорского полигона заслуживает особого внимания. Например, Ni в природных водах не проявляет высокой способности к растворению. Так, его содержание в воде Монче-губы (оз. Имандра), куда сбрасываются сточные воды комбината “Североникель”, составляет 15 мкг/л (Даувальтер, Кашулин, 2015) при том, что концентрация металла в донных осадках близка к содержанию в твердой фазе аэрозолей (>2%). Содержание в дождевых осадках (до 216 мкг/л) (Kashulina et al., 2014) также ниже результатов, полученных в снеговой воде. Аналогичная ситуация отмечается и по Cu. Вероятно, это обусловлено влиянием низких значений pH в снеговой воде, что согласуется с результатами физико-химического моделирования, в соответствии с которыми в кислой среде доминируют катионы Ni^{2+} и Cu^{2+} (Горбачева и др., 2017).

Расчет нагрузок показал очень высокие значения этого показателя по Ni и Cu, а также по Pb, Cd, Zn, не относящимся к рудным металлам (табл. 4). Источником последних могут служить продукты обогащения руд, поступающие на комбинат. Исследования свидетельствуют, что Zn и Pb в составе файнштейна находятся в виде сульфидов (Ерцева и др., 2003); Cd – вероятно, в качестве микропримеси. При этом содержание Zn в продукции “Печенганикель” достигает 0.3–0.9%, Pb – 0.1%. В металлургическом переделе эти металлы уходят в отходы, в том числе в выбросы в атмосферу.

Полученные результаты свидетельствуют о заметном влиянии выбросов комбината на почвенный покров. По нашим оценкам в течение года на 1 м^2 вблизи комбината поступает около 2 г растворенных форм Zn, 1.3 г Ni, 0.5 г Cu. На расстоянии 8 км их количество снижается до 0.4, 0.16 и 0.09 г соответственно. На юг от источника эмиссии по Мончегорскому градиенту при преобладании северных ветров наблюдается постепенное уменьшение влияния эмиссии комбината: на расстоянии 14 км от источника большинство показателей, рассмотренных в работе, снижаются до минимальных значений. На расстоянии 25 км и более установлен их рост, что, возможно, обусловлено как зональным распределением аэрозолей, так и влиянием ОАО “Апатиты”, которое отражается также на росте содержания в снеговой воде Cl^- (до 10 мг/л при содержании вблизи комбината – 0.5 мг/л), NH_4^+ (до 0.08 мг/л, обр. 16 – 0.01 мг/л), K^+ (до 1.5 мг/л, обр. 16 – 0.4 мг/л) и Na^+ (до 1.4 мг/л, обр. 16 – 0.8 мг/л).

Костомукшский полигон, как отмечалось выше, характеризуется максимальными значениями пылевой нагрузки и очень высокой концентрацией Fe (до 19%) в твердых аэрозолях, широким присутствием его оксидов и самородной формы. В составе геогенных минералов отмечены монацит и шпинели. Минералогический состав характеризует сложное геологическое строение Костомукшского рудного узла, представленного гранитоидами в восточной части района, а также гранито-гнейсами и слюдистыми гнейсами в пределах Вокнаволокского блока, примыкающего к рудному узлу с запада (Горьковец и др., 2011). Химический состав аэрозолей носит моноэлементный (Fe) характер, хотя в пределах заповедника растет вклад Zn, Mn, Cu, Ni.

Метальная нагрузка вблизи Костомукшского ГОК (ПП 10) полностью обусловлена Fe и почти на два порядка превосходит нагрузку на других полигонах (табл. 4). Результаты измерения потока Ni и Cu на территории Финляндии вблизи с Костомукшским заповедником, хорошо согласуются с нашими, в то время как результаты моделирования Ni, Cu, Pb, Fe с использованием траекторного подхода оказалась более, чем на порядок меньше (Виноградова, Иванова, 2011, 2013). В целом подвижность металлов низкая. Ряд снижения подвижности представляет следующую по-

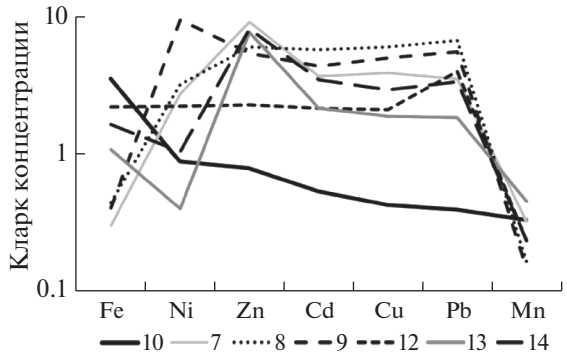

Рис. 8. Ранжированные по пробе 10 геохимические спектры металлов твердых аэрозолей в снежном покрове Костомукшского полигона (пробы 7–9 и 12–14).

следовательность (в скобках – доля нерастворимых форм): Cd (0.54) > Zn (0.56) > Pb (0.66) > Cu (0.80) > Ni (0.85) ≈ Mn (0.85) > Fe (1.0).

В пределах заповедника отмечается снижение содержания металлов за счет уменьшения Fe. Однако концентрация в снежном покрове Zn и Cu выше, чем в г. Костомукша, а содержание Pb и Cd сопоставимо с городом. Влияние ГОК на территорию КГЗ оценено при изучении озерных донных осадков (Lehto et al., 2010), показавшем, что воздействие комбината на озера, расположенные к западу и северо-западу, не распространяется более 10 км. Это подтверждается результатами изучения ранжированных геохимических спектров твердых аэрозолей (рис. 8), где корреляционные зависимости состава аэрозолей в снежном покрове вблизи ГОК и на территории КГЗ отсутствуют. В снеге заповедника обнаружено большое количество микропластика, превышающее показатели по г. Костомукша. Таким образом, отсутствие геохимической связи с источником эмиссии, рост содержания в снежном покрове Zn, Cu, а также микропластика позволяют говорить о влиянии на КГЗ западного переноса с территории Финляндии и других европейских стран, что согласуется с выводами в работе (Виноградова, Иванова, 2011).

По величине метальной и ионной нагрузок можно сделать вывод, что Костомукшский ГОК является источником эмиссий Fe, в меньшей степени – Ni и Mn. Действительно, только нагрузки по Fe, Ni, Mn вблизи комбината характеризуются высокими значениями и снижаются по мере удаления от источника. Показатели по другим металлам по мере удаления от комбината либо остаются постоянными (Cd, Pb), либо растут (Cu, Zn).

Сибайский полигон затронут исследованиями снежного покрова впервые. Минеральная часть твердых аэрозолей представлена, главным образом, силикатами и алюмосиликатами. Специфическими являются карбонаты, гипс, а также халькопирит – один из главных рудных минералов Сибайского месторождения. На фильтрах установлено большое количество органических компонентов и микропластика.

Максимальные показатели пылевой нагрузки, минерализации снеговых вод и содержания твердых аэрозолей формируются под влиянием эмиссий с Сибайского карьера (табл. 1). Однако наибольшая концентрация в снеговой воде суммы изученных металлов приходится на пос. Калининский в непосредственной близости к СОФ. По пылевой нагрузке г. Сибай мало отличается от других полигонов (табл. 1), однако величина метальной и ионной нагрузок существенно ниже (рис. 5, 7).

Твердые аэрозоли имеют халькофильную специализацию, однако по содержанию Cu и Zn в снеговой воде Сибайский полигон уступает Мончегорскому. Показатели нагрузки на территорию характеризуются невысокими величинами. Даже по рудным металлам (Cu и Zn) она на порядок ниже полученной вблизи Мончегорского комбината. Следует подчеркнуть низкую подвижность элементов, для которых повсеместно преобладает твердая фаза: (ПП 1): Zn (0.52) > Cd (0.53) > Ni (0.64) > > Mn (0.78) > Cu (0.85) > Pb (0.86) > Fe (0.99). Оценивая роль карьера и СОФ в формировании потока металлов (табл. 4), можно отметить, что нагрузки (метальная и ионная), вызванные работой карьера, несколько выше, но при сравнении с другими полигонами эти различия не носят принципиального характера.

При решении вопроса о загрязнении атмосферного воздуха в период чрезвычайной экологической ситуации в г. Сибае зимой 2018–19 гг. обращает внимание повышенная минерализация талой воды в пробах 1 и 2 вблизи места горения пиритовой залежи (табл. 1). Вероятной причиной этого служат выбросы SO_2, который сорбируется твердыми аэрозолями, осаждается и поступает в снег. Это подтверждается повышенным содержанием SO_4^{2-} в талой воде (8.75–15.0 мг/л). Оно превышает результаты по другим полигонам (<1.0–9.5 мг/л) и на условно-фоновой площади (<1.0 мг/л). Однако концентрация сульфатов не вызвала снижения pH снеговой воды (табл. 1), а относительно низкое содержание металлов в снеге показало, что высокотемпературное окисление пирита не привело к росту их эмиссии в атмосферу.

В целом полученные результаты по метальной и ионной нагрузкам на северных полигонах позволяют говорить об активном вовлечении эмиссионных потоков вещества в биогеохимический круговорот. В иллювиально-железистых подзолах северной тайги при таянии снега часть растворенных форм металлов остается подвижными, чему благоприятствует кислая реакция почвенных растворов. Другая часть вмывается в иллюви-

альный горизонт и осаждается на гидроксидно-сорбционном барьере. Это подтверждается экспериментальными работами на территории Кольского полуострова, которые показали, что в период вегетации Ni и Cu, поступающие с выбросами, задерживаются почвами на 95 и 99% соответственно (Даувальтер, Кашулин, 2015а). На территории Сибайского полигона почвенный покров, представленный черноземами, обладает значительной буферностью, обусловленной высоким содержанием органического вещества, глинистой фракции, полуторных окислов, а также слабощелочной реакцией. Это снижает миграционные возможности и включение металлов в биогеохимический круговорот. Таким образом, учитывая количество растворенных форм металлов в снежном покрове, их миграционную активность в почве, наиболее значимым вовлечением эмиссионных потоков в биогеохимический круговорот характеризуется Мончегорский полигон. В пределах Костомукшского района этот процесс заметно ограничен монометальной специализацией эмиссий и низкой долей растворенных форм металлов. Малозначимыми для биогеохимического потока металлов представляются эмиссии на территории Сибайского полигона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердые аэрозоли состоят из породообразующих и акцессорных минералов, отражающих геологическое строение территории. Кварц, полевые шпаты, слюда и пироксены – обычные минералы гранитоидов. Большую долю занимают и соединения железа – оксиды и вторичные по ним гидроксиды. Техногенные образования представлены шлаковыми частицами и агрегатами Ni–Fe–Co ± Cu состава. Отмечается большое количество растительных волокон разнообразных растений. Существенной примесью в аэрозолях в пределах городов и КГЗ является микропластик, поступающий как за счет ближнего, так и дальнего (в том числе трансграничного) переноса.

Основные геохимические и физические показатели снежного покрова на условно-фоновых участках изученных полигонов близки между собой. Исключением является pH снеговой воды, который меняется в зависимости от ландшафтно-географического положения территории. Это определяет разную растворимость изученных металлов. Исследования показали, что наиболее подвижны металлы в снежном покрове в пределах Мончегорского полигона, меньшая подвижность свойственна ландшафтам Костомукши и самая низкая установлена в пределах Сибайского полигона.

Доля Fe в твердых аэрозолях составляет от 58 до 99.8% от общего количества изученных металлов. В Мончегорских пробах велика примесь Ni (до 36% от суммы концентрации металлов), а в Сибайских образцах отмечается повышенный процент Cu и Zn (до 8% каждого). Состав снеговой воды разнообразнее и в большей мере отражает рудную специализацию районов исследования.

Максимальные значения метальной и ионной нагрузок по Ni, Cu, Pb, Zn, Cd установлены вблизи Мончегорского комбината; по Fe и Mn – в непосредственной близости к Костомукшскому ГОК. Сибайский карьер и СОФ заметно уступают по этим показателям перечисленным выше предприятиям. На Мончегорском полигоне за последние 20 лет в связи с изменением технологии производства произошло снижение концентрации металлов в твердых аэрозолях, но выросло содержание растворенных форм.

Степень вовлечения металлов, поступающих с эмиссиями горнопромышленных предприятий, в биогеохимический круговорот в связи с их высокой подвижностью и благоприятными физико-химическими условиями максимальна в пределах Мончегорского полигона. Вблизи комбината за год на 1 м^2 поступает около 2 г растворенных форм Zn, 1.3 г Ni, 0.5 г Cu. На двух других полигонах эти показатели в 10–1000 раз ниже.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-05-00217 “Биогеохимические индикаторы техногенной трансформации потоков тяжелых металлов в ландшафтах”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бортникова С.Б., Рапута В.Ф., Девятова А.Ю., Юдахин Ф.Н. (2009) Методы анализа данных загрязнения снегового покрова в зонах влияния промышленных предприятий (на примере г. Новосибирск). *Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология.* (6), 515-525.

Виноградова А.А., Иванова Ю.А. (2011) Антропогенные загрязнение природных сред в районе Костомукшского заповедника (Карелия) при дальнем переносе аэрозольных примесей в атмосфере. *Оптика атмосферы и океана.* **24**(6), 493-501.

Виноградова А.А., Иванова Ю.А. (2013) Загрязнение воздушной среды в центральной Карелии при дальнем переносе антропогенных примесей в атмосфере. *Известия РАН. Серия географическая.* (5), 98-108.

Вострокнутов Г.А. (2002) Современные компьютерные технологии геохимического прогнозирования. *Прикладная геохимия.* М.: ИМГРЭ. (3). 287-304.

Горбачева Т.Т., Мазухина С.И., Черепанова Т.А. (2017) Физико-химическое моделирование форм нахождения элементов как дополнение к методу биотестирования талых снеговых вод. *Химия в интересах устойчивого развития.* **25**(2), 165-172.

Горьковец В.Я., Максимович Л.А., Раевская М.Б. (2011) Костомукша – крупнейший комплексный рудный объект республики Карелия. *Геология Карелии от архея до наших дней*: Мат-лы докл. Всеросс. конф., посвященной 50-летию Института геологии КрНЦ РАН,

Петрозаводск, 24–26 мая 2011 года. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 188-196.

Даувальтер В.А., Даувальтер М.В., Салтан Н.В., Семенов Е.Н. (2009) Влияние выбросов горно-металлургического комбината на химический состав атмосферных выпадений (Мончегорский полигон). *Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология.* (3), 228-240.

Даувальтер В.А., Кашулин Н.А. (2015) Изменение концентраций никеля и меди в поверхностных слоях донных отложений оз. Имандра за последние полвека. *Вестник МГТУ.* **18**(2), 307-321.

Даувальтер В.А., Кашулин Н.А. (2015а) Влияние деятельности горно-металлургических предприятий на химический состав донных отложений озера Имандра, Мурманская область. *Биосфера.* **7**(3), 295-314.

Ерцева Л.Н., Короткова О.В., Серегин П.С., Фокеева И.Г. (2003) Изучение распределение микропримесей между фазами файнштейна комбината "Печенганикель". *Журнал прикладной химии.* **76**(6), 914-917.

Касимов Н.С., Кошелева Н.Е., Власов Д.В., Терская Е.В. (2012) Геохимия снежного покрова в восточном округе Москвы. *Вестник Московского университета сер. 5. География.* (4), 14-24.

Моисеенко Т.И., Родюшкин И.В., Даувальтер В.А., Кудрявцева Л.П. (1996) *Формирование качества поверхностных вод и донных отложений в условиях антропогенных нагрузок на водосборы арктического бассейна.* Апатиты, 263 с.

Московченко Д.В., Бабушкин А.Г. (2012) Особенности формирования химического состава снеговых вод на территории Ханты-Мансийского автономного округа. *Криосфера Земли.* **XVI**(1), 71-81.

Опекунов А.Ю., Опекунова М.Г., Сомов В.В., Митрофанова Е.С., Кукушкин С.Ю. (2018) Влияние разработки Сибайского месторождения (Южный Урал) на трансформацию потока металлов в подчиненных ландшафтах. *Вестник Московского университета. Серия 5. География.* (1), 14-24.

РД 52.04.186-89 "Руководство по контролю загрязнения атмосферы". М., 1991, 694 с.

Покровский О.С., Политова Н.В. (2015) Исследование нерастворимых частиц в снежном покрове Западной Сибири на профиле от Томска до эстуария Оби. *Оптика атмосферы и океана.* **28**(6), 499-504.

Требования к геохимической основе государственной геологической карты Российской Федерации масштаба 1 : 1000000 (новая редакция) (2005) Отв. ред. Буренков Э.К. М.: ИМГРЭ, 28 с.

Федорец Н.Г., Солодовников А.Н. (2013) Воздействие эмиссий Костомукшского горно-обогатительного комбината на лесные подстилки сосняков в северотаежной подзоне Карелии. *Труды Карельского научного центра РАН.* (6), 143-152.

Шевченко В.П., Воробьёв С.Н., Кирпотин С.Н., Крицков И.В., Манасыпов Р.М., Покровский О.С., Политова Н.В. (2015) Исследование нерастворимых частиц в снежном покрове Западной Сибири на профиле от Томска до эстуария Оби. *Оптика атмосферы и океана.* **28**(6), 499-504.

Callaghan T.V., Johansson M., Brown R.D., Groisman P.Ya., Labba N., Radionov V., Bradley R.S., Blangy S., Bulygina O.N., Christensen T.R., Colman J.E., Essery R.L.H., Forbes B.C., Forchhammer M.C., Golubev V.N., Honrath R.E., Juday G.P., Meshcherskaya A.V., Phoenix G.K., Pomeroy J., Rautio A., Robinson D.A., Schmidt N.M., Serreze M.C., Shevchenko V.P., Shiklomanov A.I., Shmakin A.B., Sköld P., Sturm M., Woo M., Wood E.F. (2011) Multiple effects of changes in Arctic snow cover. *Ambio.* **40**(S1), 32-45.

De Caritat P., Ayras M., Niskavaara H., Chekushin V.A., Bogatyrev I., Reimann C. (1998) Snow composition in eight catchments in the central Barents Euro-Arctic Region. *Atmos. Environ.* **32**(14–15), 2609-2626.

Feoktistov V.M., Lazareva I.P. (1994) Snow contamination caused by an ore-dressing mill. Acidification of inland waters. Helsinki, p. 51-60.

Gregurek D., Reimann C., Stumpfl E.F. (1998) Mineralogical fingerprints of industrial emissions – an example from Ni mining and smelting on the Kola Peninsula, NW Russia. *Sci. Total Environ.* **221**, 189-200.

Gregurek D., Melcher E., Pavlov V.A., Reimann C., Stumpfl E.F. (1999) Mineralogy and mineral chemistry of snow filter residues in the vicinity of the nickel-copper processing industry, Kola Peninsula, NW Russia. *Miner Petrol.* **65**, 87-111.

Kabata-Pendias A. (2011) *Trace elements in soils and plants*, 4th ed. Taylor & Francis Group, Boca Raton London New York., 548 p.

Kashulina G., Caritat P., Reimann C. (2014) Snow and rain chemistry around the "Severonikel" industrial complex, NW Russia: Current status and retrospective analysis. *Atmos. Environ.* **89**, 672-682.

Lehto J., Lusa M., Virkanen J., Paatero J., Várkonyi G., Heikkilä R., Kashevarov B., Ieshko E. (2010) Metal distribution in lakes surrounding the Kostomuksha iron mine and ore dressing mill in northwestern Russia. *Air, Soil and Water Research.* (3), 67-77.

Li G., Lei Y., Ge J., Wu S. (2017) The Empirical Relationship between Mining Industry Development and Environmental Pollution in China. *Int. J. Environ. Res. Public Health.* **14**(3), 254.
https://doi.org/10.3390/ijerph14030254

Likhachev A.P. (1994) Ore-bearing intrusions of the Norilsk region. In: Lightfoot PC, NaIdrett AJ (eds) Proceedings of the Sudbury-Norilsk Symposium. Ontario Geol. Surv. Special. **5**, 185-202.

Opekunova M.G., Opekunov A.Ju., Papyan E.E., Somov V.V. (2017) Phytoindicational Properties of the Vegetation in Landscape Transformation Studies on Sibay Chalcopyrite Deposits (Southern Urals) *Contemporary Problems of Ecology.* **10**(3), 301-314.

Timofeev I.V., Kosheleva N.E. (2017) Geochemical disturbance of soil cover in the nonferrous mining centers of the Selenga River basin. *Environ. Geochem. Health.* **39**, 803-819.

Tost M., Bayer B., Hitch M., Lutter S., Moser P., Feiel S. (2018) Metal Mining's Environmental Pressures: A Review and Updated Estimates on CO_2 Emissions, Water Use, and Land Requirements. *Sustainability.* **10**(8), 2881.
https://doi.org/10.3390/su10082881