

УДК 574:504.05

Л.П. Сулименко, Л.Б. Кошкина, Т.А. Мингалева, Д.В. Макаров, В.А. Маслобоев

Исследование миграции молибдена в водных средах ландшафтов Хибинского массива с целью разработки природоохранных мероприятий

L.P. Sulimenko, L.B. Koshkina, T.A. Mingaleva, D.V. Makarov, V.A. Masloboev

The investigation of molybdenum migration in aqueous media landscape of the Khibiny massif to develop environmental activities

Аннотация. Изучена взаимосвязь природных и техногенных факторов при формировании молибденосодержащих составляющих потоков в поверхностных и подземных водах Хибинского массива. Установлены приоритетные источники поступления молибдена в водные объекты. С учетом гидрогеохимических особенностей молибдена определены условия разработки стратегии снижения его негативного влияния на поверхностные водотоки в условиях производственной деятельности горнопромышленного комплекса.

Abstract. Relations of natural and technogenic factors at forming of molybdenum making streams in superficial and underground waters in the Khibiny massif have been studied. The priority sources of receipt of molybdenum in water objects have been considered. Taking into account hydrogeochemical properties of molybdenum the terms of strategy of decline of its negative influence on superficial currents in the conditions of productive mining complex activity have been defined.

Ключевые слова: природопользование, рудопроявления, выщелачивание, гидрографическая сеть, миграция, гидрогеохимия
Key words: nature management, dredge ore, leaching, hydrographic network, migration, hydro geochemistry

1. Введение

Разработка Хибинского месторождения апатит-нефелиновых руд способствует развитию техногенно обусловленных процессов миграции элементов в результате аэротехногенного переноса веществ (выноса элементов в составе поверхностного и подземного стоков от массивов отвальных пород, из зон разрушения горных пород; миграции элементов в составе сточных вод гидротехнических сооружений). Изменения природоохранного законодательства и все более выраженная техногенная нагрузка на окружающую среду при низкой способности к самоочищению экосистем в условиях Крайнего Севера диктуют реальную необходимость совершенствования систем природопользования в процессе производственной деятельности горно-обогатительных комплексов.

В настоящее время актуализируется проблема увеличения концентраций молибдена в водных объектах, значительно превышающих допустимые значения. Участие этого элемента в биологических процессах в определенных количествах необходимо для функционирования растений, животных и человека, однако даже при низких уровнях поступления он склонен к накоплению в биогеоценозах, и концентрация его может достигнуть опасных значений. Кроме того, сравнительно недавно молибден вошел в число контролируемых показателей; при высокой стоимости экологических платежей за его сброс возросла заинтересованность предприятий в очистке сточных вод от молибдена.

Проблема распространения молибдена в водных системах Кольского полуострова изучена мало. Промышленно значимыми месторождениями в Хибинском массиве признаны Тахтарвумчорр и Ласточкино Гнездо в районе г. Кукисвумчорр; в верховьях реки Тулийок зафиксированы "рудные" молибденит-ортотлазовые породы (*Хибинские апатиты...*, 1933).

Месторождения молибденита связаны с гидротермально-пневматолитовой стадией минералообразования, в которых он присутствует в поздних ассоциациях. Наиболее высокие содержания молибденита приурочены к аксессуарным минералам и связаны прежде всего с нефелиновыми сиенитами.

Из двадцати известных минералов молибдена наиболее распространенным минералом Хибинского горного массива является молибденит. Но практически все рудные выходы, содержащие молибденит, являются сопутствующими апатит-нефелиновым рудам и отмечены по всему горному массиву (*Яковенчук*, 1999). С точки зрения загрязнения природных вод молибденом в районе добычи апатит-нефелиновых руд АО "Апатит" наибольшую опасность в первую очередь представляют проявления молибденита в месторождениях г. Кукисвумчорр (Кировский рудник), на северных отрогах г. Ньюрпахк (Восточный рудник) и в долине реки Вуоннемйок. Соединения молибдена попадают в поверхностные воды в результате выщелачивания из экзогенных минералов в процессах выветривания горных пород. Форма существования молибдена в водах определяется его анионогенными свойствами. При максимальных

содержаниях в кислой среде он мигрирует в виде H_2MoO_4 и HMoO_4^- , в околонеutralных, слабощелочных и щелочных водах месторождений преобладающая форма нахождения молибдена – в виде аниона соответствующей кислородной кислоты MoO_4^{2-} (90-99.7 %), в щелочной – в форме шестивалентного аниона MoO_4^{2-} (Чечель, 2009). От формы нахождения молибденита в водной среде зависят его биодоступность и токсичность. Ионы типа $[\text{MoO}_4]^{2-}$ адсорбируются положительно заряженными коллоидами железа и алюминия (Посохов, 1969). Молибден легко образует комплексы, имеет большое сродство с серой. Ион Mo^{6+} активно осаждается органикой, CaCO_3 , катионами Mn^{2+} , Cu^{2+} , гидроксидами железа, алюминия, марганца (Чертко Н., Чертко Э., 2008).

Поскольку поверхностные воды района относятся к гидрокарбонатным слабощелочным низкоминерализованным (Моисеенко, Яковлев, 1990), создаются условия для активной миграции молибдена в поверхностной гидросети. Гидрогеохимия молибдена рудных районов обуславливает его высокую подвижность в различных геохимических обстановках. При этом наблюдается прямая корреляционная связь между сульфат-ионом и молибденом и обратная – между содержанием в воде железа и молибдена, гидрокарбоната кальция и молибдена (Голева, 1977).

С учетом гидрогеохимических особенностей молибдена разрабатываются и совершенствуются методы снижения его концентраций в водных объектах. Данная работа является частью исследований формирования сточных вод и определения приоритетных источников поступления молибдена с целью разработки стратегии снижения нагрузки на поверхностные водоемы и водотоки района.

Результаты натурной съемки при обследовании значительного района ландшафтов Хибинского массива позволили получить достаточно полную информацию по условиям формирования геохимической обстановки района.

2. Объекты исследований

В программе гидрохимической съемки 2014 г. были определены основные объекты, относящиеся к зоне влияния предприятий АО "Апатит" и находящиеся вне этой зоны. Были установлены точки отбора проб, охватывающие не только территорию влияния производственной деятельности горнопромышленного комплекса, но и объекты, участвующие в формировании водных систем за пределами этой территории:

1) район Объединенного Кировского рудника (ОКР) и апатит-нефелиновых обогатительных фабрик № 2, 3 (АНОФ-2 и АНОФ-3):

– поверхностные воды: губа Белая озера Имандра, озера Большой и Малый Вудъявр, Сейдозеро; реки Белая, Жемчужная, Малая Белая, Кунийок, Поачвумйок, Вудъяврйок, Юкспорйок, Подъемная, Черная, верховье реки Саамка, ручей Гакмана, ручей Прозрачный;

– хвостохранилища АНОФ-2 и АНОФ-3 с прилегающими водотоками;

– наблюдательные скважины зон грунтовых и подземных вод;

2) район Восточного рудника, Коашвинского и Ньорпахкского карьеров:

– поверхностные воды: озеро Китчапахк, река Вуоннемйок, притоки реки Вуоннемйок: временные водотоки (ручьи Буровой, Флибустьерка, Бригантинка, Коашвайок);

– наблюдательные скважины зон грунтовых и подземных вод.

3. Результаты и их обсуждение

Гидрохимические особенности поверхностных и подземных вод района формируются в зависимости от ряда природных и техногенных факторов. Чередование горных массивов и межгорных и приозерных низменностей, особенности рельефа, высотная поясность горных ландшафтов изменяют климатическую обстановку, создают на отдельных участках районы с микроклиматом, отличающимся по длительности холодных периодов, по силе и характеру ветровых нагрузок, по состоянию снегового покрова.

В условиях резкого колебания температур в переходный период образуются трещины и зоны разрушенных пород. Значительный уровень выпадения осадков в горных районах и неравномерное их распределение, а также роль Хибинского массива как конденсатора влаги способствуют развитию процессов выветривания горных пород в условиях развитой тектоники. Благоприятные условия для дренирования коренных пород и четвертичных отложений при глубоком залегании трещинных вод, развитая зона аэрации с постоянным сезонным обводнением и при этом процессы выщелачивания поверхностными и подземными водами пород массива – все это приводит к повышению в водах содержания ряда компонентов. Кроме того, гидрогеологические условия характеризуются мощностью четвертичных отложений и близостью зон насыщения и разгрузки подземных вод, что определяет динамику формирования подземных и поверхностных вод (Крайнов, 1973).

В табл. 1 представлены гидрохимические показатели вод поверхностных водотоков, в которые не поступают промышленные воды, но в то же время участвующих в формировании общей системы водопользования предприятия. Точки отбора проб выбраны в качестве наиболее показательных для формирования химического состава поверхностных вод района.

Таблица 1. Гидрохимическая характеристика поверхностных вод вне зоны деятельности АО "Апатит" (апрель – октябрь 2014 г.)

Точка отбора	Дата отбора проб	Щелочность, ммоль/дм ³	рН	Концентрация, мг/дм ³							
				Ca	Na	Fe	Mn	Cu	SO ₄ ²⁻	C	Si
7.9	<i>Река Белая, Полярно-альпийский ботанический сад-институт</i>										
	07.04	0.318	6.75	1.30	6.49	0.05	0.0010	0.0005	2.4	10.757	2.741
	17.06	0.202	6.40	0.76	4.69	0.04	0.0006	0.0009	2.0	0.904	1.573
	24.08	0.238	7.09	1.03	5.34	0.04	0.0005	0.0012	1.7	1.2394	1.518
	06.10	0.258	7.03	0.91	5.41	0.03	0.0008	0.0009	1.8	0.664412	2.728
7.8	<i>Река Вудъяврйок, ниже автомобильного моста</i>										
	07.04	0.216	6.78	2.15	6.41	0.035	0.0007	0.0001	2.4	0.638	3.108
	17.06	0.212	6.52	2.93	2.57	0.05	0.0003	0.0003	20.3	1.307	3.278
	15.08	0.282	6.95	0.86	5.92	0.05	0.0008	0.0007	2.4	0.0667	3.223
	06.10	0.264	7.28	0.91	6.16	0.065	0.0010	0.0007	2.7	0.02381	2.684
7.7	<i>Скважина на реке Вудъяврйок</i>										
	07.04	0.286	7.10	0.91	6.37	0.04	0.0011	0.0001	2.3	6.427	2.499
	17.06	0.294	7.08	0.95	6.08	0.05	0.0006	0.0001	3.0	0.548	1.507
	15.08	0.294	7.24	0.81	6.08	0.04	0.0005	0.0004	2.5	0.4744	2.255
	06.10	0.272	7.35	0.59	6.10	0.05	0.0010	0.0004	3.5	0.735744	2.024
7.4	<i>Река Сентесйок</i>										
	11.04	0.316	7.01	1.03	6.42	0.035	0.0005	0.0002	2.8	3.920	2.394
	17.06	0.296	6.98	1.05	6.13	0.04	0.0006	0.0002	2.6	0.272	2.673
	24.08	0.294	7.01	0.97	6.84	0.03	0.0010	0.0003	2.2	3.5134	2.673
	06.10	–	–	0.91	6.62	0.04	0.0010	0.0003	3.9	0.973134	2.596
7.2	<i>Река Поачвумйок</i>										
	07.04	0.274	6.60	0.97	5.63	0.03	0.0006	0.0001	2.0	5.705	2.069
	17.06	0.228	6.49	0.73	4.92	0.028	0.0009	0.0005	1.6	1.522	0.957
	24.08	0.222	7.45	0.76	5.04	0.04	0.0010	0.0005	1.7	0.8387	2.970
	06.10	0.256	7.12	0.73	5.36	0.04	0.0010	0.0005	1.9	0.426871	1.716
7.1	<i>Ручей Молибденовый</i>										
	15.08	0.208	6.79	1.09	4.65	0.045	0.0009	0.0011	1.9	1.7523	1.925
	06.10	0.198	6.89	1.18	4.64	0.045	0.0012	0.0011	2.9	0.3699	2.200
3.3	<i>Ручей Флибустьерка</i>										
	26.06	0.188	6.56	0.76	3.70	0.025	0.0005	0.0006	1.3	2.153	1.969
	24.08	0.168	6.86	1.00	3.25	0.027	0.0005	0.0009	1.4	1.997	1.650
	06.10	0.192	6.89	0.95	3.64	0.025	0.0008	0.0011	1.7	3.672	2.596
8.4	<i>Река Айкуайвенйок, автодорога</i>										
	25.03	0.324	6.80	4.06	3.47	0.034	0.0004	0.0001	4.5	2.379	3.213
	26.06	0.162	6.50	1.50	3.00	0.030	0.0007	0.0008	2.4	0.049	1.760
	24.10	0.200	6.80	1.86	3.62	0.023	0.0007	0.0010	2.8	3.322	2.904
	06.10	0.166	6.84	1.50	3.29	0.027	0.0009	0.0010	3.0	1.752	2.090

Реки Сентесйок и Поачвумйок впадают в озеро Малый Вудъявр, не испытывающее влияния производственной деятельности горнопромышленного комплекса. Воды в точке отбора на реке Вудъяврйок до впадения в реку Большая Белая также сохраняют качество природных. По ручью Молибденовый в озеро Малый Вудъявр поступает сток, формирующийся в цирке хребта Тахтарвумчорр, где в 1930-х гг. начиналось промышленное освоение молибдена, что оказывает на гидрохимические особенности озера определяющее значение. Проба из самоизливающейся скважины на реке Вудъяврйок отобрана рядом с точкой отбора 7.8 (река Вудъяврйок). Анализ воды из реки Большая Белая отражает результат формирования качества воды после впадения природных водотоков и до впадения в нее производственных вод. Река Айкуайвенйок – природный водоток, находящийся за пределами зоны влияния АНОФ-3. Ручей Флибустьерка является притоком реки Вуоннемйок, основного водотока на территории Восточного рудника, и дренирует ненарушенную часть водосбора.

Подземные воды района относятся к зонам свободного водообмена. Отличительные особенности качественного состава подземных вод, принадлежащих различным горизонтам, представлены в табл. 2. Для грунтового горизонта отмечается превышение большинства показателей, поскольку небольшая глубина залегания подземных вод в нем (до 10 м) связана с особенностями рельефа, условиями

дренирования и питания, что способствует поступлению атмосферных осадков и поверхностных вод. Он наиболее подвержен техногенному загрязнению ввиду отсутствия перекрывающих горных пород. По химическому составу воды этого горизонта можно отнести к гидрокарбонатно-натриевым с минерализацией 30-80 мг/л. Водоносные горизонты напорные и кристаллических пород находятся в зоне постоянного водонасыщения, но их химический состав формируется за счет трещинных и трещинно-жильных вод. Зоны трещиноватости кристаллических пород и зоны разрушенных пород под слоем четвертичных отложений служат проводниками дренирующих поверхностных вод и накопителями подземных вод. При уменьшении водообмена подземные воды обогащаются продуктами выщелачивания кристаллических пород, при этом повышается pH; при увеличении водообмена за счет интенсивного питания атмосферными осадками уровень pH снижается.

Таблица 2. Химический состав подземных вод в наблюдательных скважинах в районе реки Юкспорйок (по данным мониторинга 2012 г).

Компонент, мг/дм ³	Водоносный горизонт			
	осташковский (грунтовый)	подпорожский (напорный) (скважина № 3м)	кристаллических пород	
			Скважина № 2м	Скважина № 4м
pH	9.85	8.89	8.16	9.65
HCO ₃ ⁻	76.86	54.9	25.38	37.21
CO ₃ ²⁻	16.6	4.2	0	1.2
SO ₄ ²⁻	47.32	34.15	22.63	45.68
F ⁻	<0.2	2.2	0.28	0.25
Cl ⁻	5.6	3.1	6.9	3.55
NO ₂ ⁻	0.26	0.122	0.017	0.18
NO ₃ ⁻	26.64	23.45	0.46	12.5
NH ₄ ⁻	0.48	<0.05	<0.05	3.9
Fe ²⁺	<0.05	0.12	–	<0.05
Fe ³⁺	0	<0.05	–	0
Fe _{общ}	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Ca ²⁺	3.2	8.44	4.2	1.0
Mg ²⁺	1.09	0.63	2.06	0.85
Na ⁺	59.8	37.02	14.16	29.94
K ⁺	17.88	9.26	3.85	9.85
Al ³⁺	–	0.11	<0.04	0.17
H ₄ SiO ₄	2.41	5.56	1.6	1.11
P _{полиф}	<0.01	0.1	0.03	<0.01
CO ₂ своб	–	–	0.5	–
As	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Ti	0.05	0.06	0.02	0.03

Данные табл. 3 характеризуют состояние водной среды в зоне влияния производственной деятельности АО "Апатит". Выбранные точки отбора на территории подразделений рудника позволяют проследить изменение гидрохимических показателей по мере поступления в них промышленных сточных вод.

На территории ОКР величина pH в верхнем течении водотоков лежит в области значений, близких к нейтральным. Исключение составляют воды реки Саамка, где щелочная реакция связана с поступлением рудничных вод, и воды ручья Болотный, которые имеют кислую реакцию, характерную для болотных вод. Заслуживает внимания поведение марганца и меди. Марганец относится к группе металлов, сходных по свойствам с молибденом. С повышением pH наблюдается тенденция к увеличению концентраций марганца, поскольку он легко переходит из одной валентности в другую и активнее мигрирует в виде непрочных растворимых комплексных соединений с CO₃²⁻ и SiO₃⁻. Концентрации меди преимущественно снижаются с повышением pH, так как образующиеся комплексы нерастворимы в щелочной среде и их миграция замедляется (Чертко Н., Чертко Э., 2008).

В районе обогатительных фабрик отмечается повышение основных показателей качественного состава вод, фильтрующихся через борта хвостохранилищ и через дамбу, что связано с их участием в технологии обогащения руд.

Состояние водной системы в районе расположения Восточного рудника в основном определяет гидрохимическая характеристика реки Вуоннемйок, в которую поступают все промышленные воды этого рудника. Природные воды истоков реки и ее притоки Флибустьерка и Бригантинка участвуют в формировании водного баланса в районе горнотехнических работ, их гидрохимическая характеристика меняется в нижнем течении реки.

Таблица 3. Гидрохимическая характеристика поверхностных вод в районе деятельности АО "Апатит" (март – октябрь 2014 г.)

Точка отбора	Дата отбора проб	Щелочность, ммоль / л	рН	Концентрация, мг / дм ³							
				Ca	Na	Fe	Mn	Cu	SO ₄ ²⁻	C	Si
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ОКР											
<i>Река Юкспорйок, верхнее течение</i>											
2.7	25.03	0.536	6.80	3.21	8.26	0.01	0.0001	0.0005	7.7	2.38	3.833
	16.06	0.146	6.49	1.00	2.80	0.04	0.0008	0.0023	1.9	1.04	0.968
	09.09	0.138	6.82	0.96	2.69	0.06	0.0008	0.0014	2.2	2.66	2.585
	06.10	0.17	6.70	0.91	3.24	0.04	0.0010	0.0013	2.8	1.28	2.409
<i>Ручей Кристальный, верхнее течение</i>											
2.10	16.06	1.786	7.79	8.27	86.87	0.02	0.0007	0.0018	116.4	2.921	3.872
	09.09	1.932	7.54	12.67	104.74	0.04	0.0004	0.0006	145.5	4.5802	3.564
	06.10	2.236	8.24	14.09	104.65	0.04	0.0004	0.0009	178.4	3.842	1.859
<i>Ручей Болотный</i>											
1.5	16.06	0.458	6.14	3.14	10.44	0.01	0.0004	0.0019	7.7	4.424	0.693
	09.09	0.256	6.38	1.90	7.00	0.01	0.0004	0.0007	3.5	10.074	1.276
	06.10	0.276	6.75	1.73	7.78	0.01	0.0004	0.0007	4.9	5.798	1.606
АНОФ-2											
<i>Река Белая, исток из озера Большой Вудъявр</i>											
8.3	11.04	0.836	7.08	5.93	24.15	0.01	0.0003	0.0020	21.4	19.553	3.056
	17.06	0.798	7.33	0.86	4.77	0.02	0.0007	0.0011	2.4	2.620	2.728
	09.09	0.706	7.24	5.00	23.86	0.02	0.0005	0.0009	18.5	2.494	2.013
	06.10	0.804	7.48	5.18	22.39	0.04	0.0006	0.0007	18.7	3.187	2.893
<i>Река Белая, 500 м (пост) ниже выпуска 2</i>											
5.8	02.04	1.811	7.78	12.90	68.72	0.03	0.0022	0.0026	107.9	4.536	3.297
	23.06	0.798	7.52	6.51	26.11	0.06	0.0007	0.0015	27.1	1.365	2.332
	24.08	1.068	7.14	7.27	37.33	0.06	0.0003	0.0016	41.4	4.237	2.585
	06.10	1.124	7.66	7.39	36.41	0.04	0.0003	0.0019	45.6	3.685	1.628
<i>Ручей 1, Тахтарвумчорр</i>											
5.9	23.06	0.200	6.53	1.38	4.03	0.03	0.0006	0.0046	5.2	0.680	1.485
	09.09	0.188	6.90	1.23	4.22	0.03	0.0006	0.0012	3.2	4.969	2.222
	06.10	0.172	6.78	1.14	4.15	0.02	0.0006	0.0011	2.7	0.0467	1.551
АНОФ-3											
<i>Река Жемчужная, нижнее течение</i>											
8.1	02.04	2.635	7.71	18.48	254.03	0.04	0.0012	0.0020	177.5	8.312	4.200
	17.06	1.922	9.03	14.76	81.46	0.02	0.0006	0.0006	124.5	4.765	1.276
	24.08	2.018	7.30	16.33	74.43	0.02	0.0006	0.0006	97.7	6.383	1.518
	06.10	1.836	7.75	14.35	65.31	0.04	0.0007	0.0005	94.6	7.615	1.397
<i>Ручей Прозрачный, автодорога до промплощадки</i>											
4.1	02.04	0.308	6.85	3.48	3.25	0.01	0.0002	0.0001	3.4	1.351	4.274
	26.06.	0.096	6.30	2.77	3.94	0.01	0.0006	0.0009	3.5	2.338	2.761
	09.09	0.260	6.98	2.90	3.96	0.03	0.0150	0.0004	2.8	5.692	1.826
	06.10	0.264	7.21	2.91	3.95	0.06	0.0150	0.0004	3.1	1.909	3.619
Восточный рудник											
<i>Река Вуоннемйок, верхнее течение</i>											
3.1	26.06	0.256	6.65	2.68	5.96	0.01	0.0007	0.0007	8.7	3.462	1.848
	09.09	0.236	6.52	2.57	5.85	0.03	0.0007	0.0004	8.5	5.152	2.508
	06.10	0.264	7.21	3.05	7.05	0.04	0.0007	0.0005	10.4	2.841	1.969
<i>Ручей Буровой, устье</i>											
3.2	26.06	3.248	8.23	19.09	193.55	0.07	0.0012	0.0045	324.8	4.644	3.201
	09.09	3.312	7.78	18.98	193.04	0.03	0.0015	0.0017	294.4	5.922	3.608
	06.10	2.69	8.17	14.58	130.65	0.03	0.0015	0.0014	210.3	4.742	2.431
<i>Ручей ниже горы Солуайв</i>											
3.14	26.06.	0.628	6.68	10.37	16.54	0.02	0.0004	0.0005	19.6	2.023	3.366
	09.09	0.612	6.96	9.90	14.83	0.02	0.0004	0.0002	17.7	6.720	3.432
	06.10	0.648	7.26	10.90	16.19	0.02	0.0004	0.0002	18.8	3.530	1.958

Воды ручья Буровой, собирающего сток с отвалов Центрального рудника и частично принимающего воды карьерного водоотлива, отличаются высоким содержанием определяющих элементов Cu, Na, Mn, SO_4^{2-} по сравнению с другими водотоками; значения pH лежат в щелочной области. Ручей ниже горы Солуайв собирает сток с восточного склона и прилегающей к нему заболоченной равнины. Частный водосбор находится ниже промплощадки Восточного рудника. Значительная часть элементов мигрирует преимущественно в растворенной форме.

4. Эколого-геохимическая съемка района исследований

Район вне зоны влияния АО "Апатит". Водотоки, формирующие качество вод в районе вне зоны влияния производственной деятельности предприятия представлены частью водного бассейна реки Белая до впадения в озеро Большой Вудъявр (табл. 4).

Таблица 4. Результаты анализа поверхностных вод на содержание молибдена, находящихся вне зоны деятельности АО "Апатит" (апрель – сентябрь 2014 г.)

Точка отбора	Место отбора пробы	Концентрация, мг/дм ³			
		IV	VI	VIII	X
7.9	Река Белая, Полярно-альпийский ботанический сад-институт	0.002	0.0014	0.0025	0.0020
7.8	Река Вудъяврйок, ниже автомобильного моста	<0.001	0.0013	0.0018	0.0014
7.7	Скважина на реке Вудъяврйок	0.001	0.0041	0.0028	0.0024
7.4	Река Сентесйок	0.002	0.0051	0.0031	0.0024
7.2	Река Поачвумйок	0.001	0.0010	0.0024	0.0014
7.1	Ручей Молибденувый	–	–	0.0049	0.0046

Наибольшие концентрации (5 ПДК) отмечены в реке Сентесйок в июне и в ручье Молибденувый в августе – сентябре. Рост концентраций в июне связан с половодьем, августовский рост – с активизацией биологических процессов в почвах и связыванием молибдена в растворимые органические комплексы. В остальных водотоках концентрации находятся в диапазоне 1-2.5 ПДК с постоянным ростом в период летне-осенней межени.

Район ОКР, Центрального и Расвумчоррского рудников. Оценка качества поверхностных и подземных вод района производилась в период маршрутного обследования с марта по октябрь 2014 г. На карте (рис. 1) показаны точки отбора проб.



Рис. 1. Карта съемки района: ОКР (площадка № 1), Расвумчоррский рудник (площадка № 2), долина озера Малый Вудъявр (площадка № 7)

Данные анализа поверхностных вод представлены в табл. 5. По результатам съемки в реке Юкспорйок в верхнем течении в период наблюдений и с учетом разбавления водами реки значение не превышает ПДК. Створ расположен выше промплощадки Расвумчоррского рудника, лежит вне зоны влияния производственной деятельности и характеризует только поверхностный сток.

На территории можно выделить источники поступления молибдена в водотоки, отличающиеся наибольшими концентрациями. Это самоизливающаяся скважина у ручья Гакмана, относящаяся к грунтовому горизонту, высокое содержание молибдена в которой подтверждает связь грунтового

горизонта с поверхностными водами и верхним течением ручья Кристальный, куда поступают воды из-под отвалов и складов забалансовой руды, содержащие продукты выщелачивания забалансовых руд. В точке отбора 1 на реке Саамка высокие концентрации в апреле, возможно, связаны с изменением вещественного состава добываемой руды и, соответственно, содержания растворимой формы молибдена в подземных водопритоках. После поступления рудничных потоков и впадения ручья Болотный концентрация в реке снижается за счет смешения вод. В точке 2 на реке Саамка концентрации молибдена остаются высокими из-за поступления вод водопонизительных скважин с горизонтов подземных выработок, поступающих сначала в отстойник. Ручей Ворткеуай бежит из-под отвалов и с левого берега впадает в реку Саамка. Обычно сток наблюдается во время теплого периода года не более 6 месяцев. В период наблюдений сток из ручья отмечался в июне. Точка отбора выбрана непосредственно у подошвы отвала, концентрация молибдена в июне в нем составила 0.066 мг/дм³. На выпуске после дамбы содержание молибдена практически всегда сохраняется завышенным, колебания имеют сезонный характер.

Таблица 5. Результаты анализа поверхностных вод на содержание молибдена, находящихся в районе деятельности ОКР (март – сентябрь 2014 г.)

Точка отбора	Место отбора пробы	Концентрация, мг / дм ³			
		III-IV	VI	VIII-IX	X
2.7	Река Юкспорйок, верхнее течение	0.003	<0.001	<0.001	0.0010
2.8	Ручей Отвальный	–	<0.001	0.0012	0.0022
2.6	Скважина в верховье реки Юкспорйок	–	0.0053	0.0051	0.0050
2.4	Ручей Гакмана, устье выше плотины	0.005	<0.001	0.0016	0.0022
2.5	Скважина в притоке ручья Гакмана	–	0.0073	0.0055	0.0069
2.10	Ручей Кристальный, верхнее течение	–	0.089	0.094	0.17
2.3	Река Подъемная, ж/д мост	0.001	0.0011	0.0017	0.0017
2.1	Река Юкспорйок, гидропост	0.078	0.025	0.042	0.044
2.2	Ручей Дачный	–	0.0068	0.0075	0.009
1.2	Река Ворткеуай, верхнее течение	–	0.0066	Нет стока	Нет стока
1.4	Река Саамка-1	0.084	0.044	0.058	0.040
1.5	Ручей Болотный	–	0.0024	0.0042	0.0028
1.6	Река Саамка-2	0.058	0.032	0.039	0.042
2.6	Дамба – В4	0.019	0.012	0.020	0.016

Район АНОФ-2 и АНОФ-3. Воды реки Белая на выходе из озера Большой Вудъявр (рис. 2) характеризуются высоким уровнем концентраций молибдена (0.016-0.018 мг/дм³) за весь период наблюдений (табл. 6). Таким образом, озеро в районе влияния производственной деятельности ОКР, принимающее все сточные воды, имеет высокий уровень техногенной нагрузки по молибдену. Он сохраняется по течению реки, что подтверждают результаты анализа в точке 8.2, где зафиксированы практически те же концентрации молибдена, т. е. естественные биологические фильтры в реке не способствуют осаждению молибдена. В ливневой канализации АНОФ-2 пробы показали содержание молибдена на уровне средних концентраций поверхностного стока.



Рис. 2. Карта съемки района АНОФ-2 (площадка № 5) и долины реки Малая Белая (площадка № 6)

Концентрация молибдена сохраняется высокой и на выпуске производственных вод после дамбы. В ручьях, берущих начало со склонов горы Тахтарвумчорр, протекающих вдоль склонов и поступающих в озеро Имандра в непосредственной близости от выпуска отстойника № 2, концентрации молибдена не настолько высоки (с учетом небольшого объема их сброса), чтобы оказать влияние на формирование качества сточных вод и акваторию озера вблизи выпуска. В фильтрационных водах, вытекающих из-под дамбы хвостохранилища и не подвергающихся очистке, наблюдаются высокие концентрации молибдена. Объем этих вод, по данным предприятия, составляет около 9 млн м³; их качество может оказывать влияние на уровень загрязнения молибденом дренажных вод, попадающих в озеро Имандра. После дамбы процесс отстаивания при наличии высокого содержания коллоидной фазы с большим содержанием взвешенных веществ в хвостохранилище позволяет несколько снизить концентрации молибдена на выходе.

Таблица 6. Результаты анализа поверхностных вод на содержание молибдена, находящихся в зоне деятельности АНОФ-2 АО "Апатит" (апрель – октябрь 2014 г.)

Точка отбора	Место отбора пробы	Концентрация, мг / дм ³			
		IV	VI	VIII-IX	X
8.3	Река Белая, исток из озера Большой Вудьявр	0.016	0.017	0.016	0.018
8.2	Река Белая, автодорожный мост, створ (аэропорт)	0.009	0.017	0.014	0.015
5.8	Река Белая (пост), 500 м ниже В-2	0.024	0.013	0.016	0.017
6.4	Скважина в долине реки Малая Белая	0.013	0.014	0.013	0.013
6.1	Река Малая Белая, гидрост	0.001	0.0017	0.0043	0.0019
5.9	Ручей 1, гора Тахтарвумчорр	–	0.0028	0.0024	0.0023
5.7	Ручей 2, гора Тахтарвумчорр	–	0.0025	0.0019	0.0025
5.1	Водоотводный канал, восточный борт хвостохранилища АНОФ-2	0.100	0.028	–	–
5.2	Аварийный отстойник, выход	–	0.016	0.011	0.016
5.5	Фильтрация западного борта хвостохранилища АНОФ-2	0.140	0.160	0.160	0.220
5.3	Губа Белая озера Имандра, дамба	0.095	0.014	0.0048	0.0067

При формировании стока вод реки Черная после плотины наблюдается увеличение концентрации до 2-3 ПДК в результате поступления грунтовых вод, содержащих фильтрационные воды из хвостохранилища. Концентрация молибдена в водах ручья Прозрачный к сентябрю растет за счет развития в летний период органической составляющей. Но объемы стоков здесь не настолько высоки, чтобы оказывать влияние на качество вод.

На выпуске производственных вод АНОФ-3 в реку Жемчужная (рис. 3, точка 8.1) зафиксирован повышенный уровень загрязнения молибденом (табл. 7). Поскольку фильтрация из хвостохранилища в дно и основания в силу их проницаемости составляет около 2.0 млн м³, то влияние фильтрационных вод на поверхностные водотоки уменьшается в сравнении с АНОФ-2.

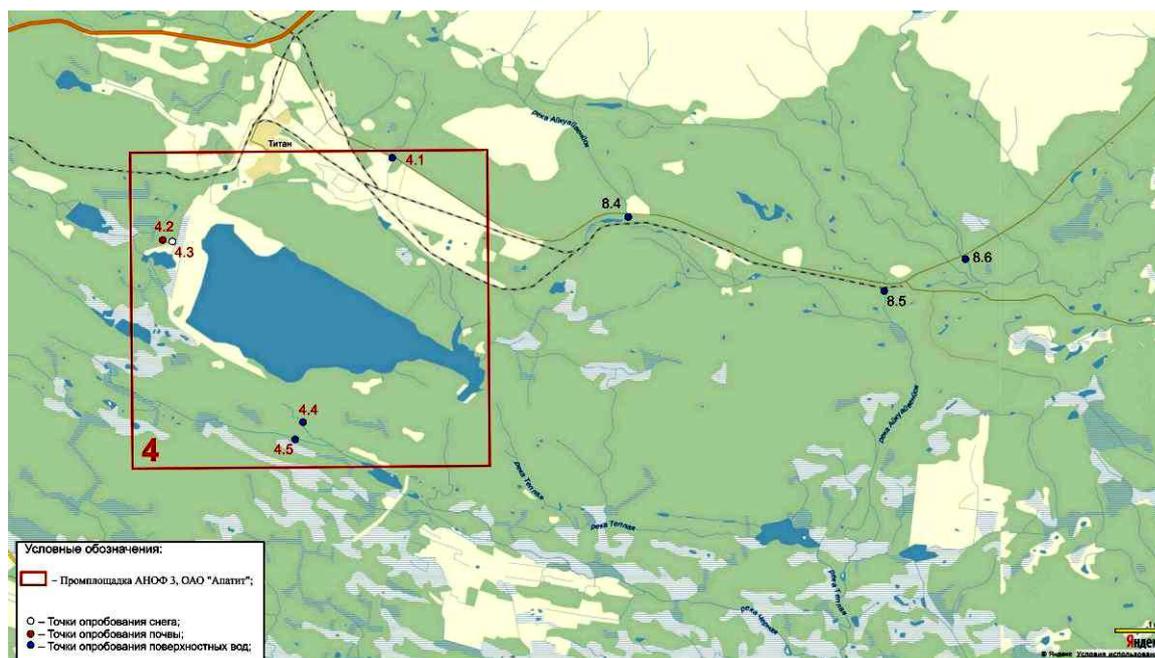


Рис. 3. Карта съемки в районе АНОФ-3

Восточный рудник. Площадка на Восточном руднике включала территорию (карта съемки представлена на рис. 4.), освоенную в процессе деятельности горнопромышленного комплекса, и участок, находящийся вне этой территории. Река Вуоннемйок течет вдоль горно-склонного рельефа Восточный Расвумчорр, принимает только склоновые стоки. Ручьи Флибустьерка и Бригантинка являются притоками реки Вуоннемйок и дренируют ненарушенные части водосбора. Значения концентраций в ручьях близки к ПДК с небольшим превышением в летний период, поэтому содержание молибдена в них можно считать условно фоновыми (табл. 8).

Таблица 7. Концентрация молибдена в поверхностных водах в районе АНОФ-3 (апрель – октябрь 2014 г.)

Точка отбора	Место отбора пробы	Концентрация, мг / дм ³			
		IV	VI	VIII-IX	X
8.1	Река Жемчужная, нижнее течение	0.034	0.027	0.021	0.021
4.4	Река Черная, плотина	0.003	–	0.0046	–
4.5	Река Черная, верхнее течение	–	<0.001	0.001	–
4.1	Ручей Прозрачный, автодорога	<0.001	<0.001	0.0012	0.0016
8.4	Река Айкуайвенйок, автодорога	0.001	0.0014	0.0017	0.0010
8.5	Река Ловчорройок, автодорога	0.001	<0.001	0.0017	0.0014

Ручей Буровой до впадения в реку Вуоннемйок характеризуется высокими концентрациями, поскольку в него поступают воды из-под отвалов Центрального рудника и частично воды карьерного водоотлива.

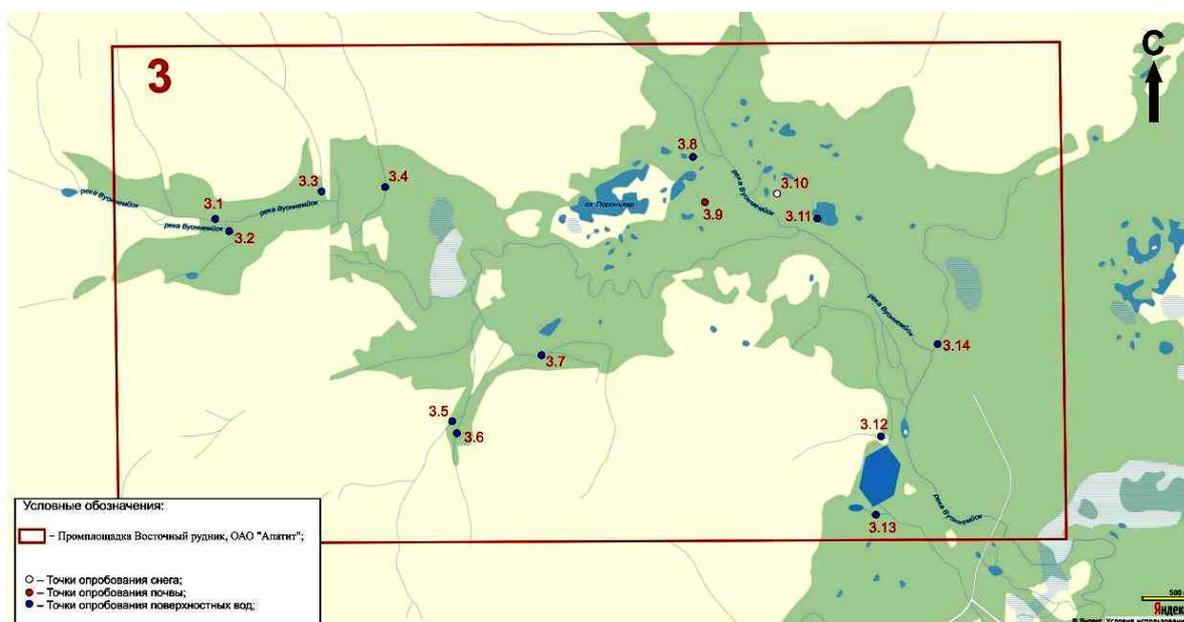


Рис. 4. Карта мониторинга района Восточного рудника (площадка № 3)

Таблица 8. Результаты анализа поверхностных вод на содержание молибдена, находящихся в районе Восточного рудника (апрель – октябрь 2014 г.)

Точка отбора	Место отбора пробы	Концентрация, мг / дм ³		
		VI	VIII-IX	IX
3.1	Река Вуоннемйок, выше ручья Буровой	0.0010	0.0028	0.0033
3.2	Ручей Флибустьерка	<0.001	0.001	0.0010
3.3	Ручей Бригантинка	0.0010	0.0013	0.0010
3.4	Ручей Буровой, устье	0.150	0.160	0.160
3.8	Отстойник Ньоркпахкского карьера, ручьи из-под отвалов	0.0082	0.0096	0.0059
3.11	Озеро Пьяное, поверхностный сток	0.0030	0.0043	0.0063
3.5	Ручей Коашвайок	<0.001	0.001	0.0011
3.6	Ручей Китчепакх	0.001	0.0015	0.0018
3.7	Ручей Тихий	0.012	0.019	0.017
3.12	Ручей-коллектор, выше отстойника № 1	<0.001	0.0013	<0.001
3.13	Ручей-коллектор, ниже отстойника № 2	<0.001	0.001	<0.001
3.14	Ручей ниже горы Солуайв	0.0046	0.0066	0.0059
3.1	Река Вуоннемйок, выше ручья Буровой	0.0010	0.0028	0.0033

Результаты анализов содержания молибдена в почвах и снеговом покрове, не вошедшие в данную работу, не показали значимого влияния на уровень загрязнения молибденом водных объектов вследствие аэротехногенного переноса.

5. Заключение

В результате сквозного исследования содержания молибдена в водных объектах района Хибинского массива определен диапазон изменения концентраций Мо: от 0.013 до 0.250 мг/дм³. Наибольшие концентрации обнаружены в подземных водах и поверхностных водотоках, связанных с поступлением рудничных и грунтовых вод. Обводнение подземных выработок и карьеров происходит в основном за счет трещинных и трещинно-жильных вод постоянного водонасыщения, а также водоносного комплекса четвертичных отложений и атмосферных осадков в зоне обрушения. Режим поступления водопритоков обусловлен климатическими факторами.

Наибольший уровень техногенной нагрузки испытывает озеро Большой Вудъявр из-за поступления в него вод рек Саамка и Юкспорйок, самыми загрязненными составляющими стока которых являются рудничные воды. Техногенных аномалий молибдена в снеговом покрове и почвах на обследованной территории не обнаружено.

Гидрокарбонатно-натриевые, слабощелочные воды обладают умеренной выщелачивающейся агрессивностью. Нейтральные и слабощелочные воды менее благоприятны для миграции большинства металлов, которые в таких водах осаждаются в форме нерастворимых гидроксидов, карбонатов и других солей, однако анионогенные элементы, к которым относится и молибден, мигрируют сравнительно легко.

Содержание молибдена в общей системе водопользования является результатом сложного взаимодействия производственных и природных факторов, каждый из которых имеет преобладающее значение в различное время года. В зимние месяцы концентрация Мо растет в большей степени за счет поступления подземных вод, в весенние – за счет смыва Мо в пик половодья из грунтовых горизонтов. В обоих случаях миграция Мо происходит в виде сложных органических комплексов. Изменение содержания молибдена в подземных водопритоках зависит от минералогического состава добываемых апатит-нефелиновых руд.

В районе производственной деятельности АНОФ-2 и АНОФ-3 концентрация молибдена определяется фильтрацией воды в борта хвостохранилищ в допаводковый период и смешения водопритоков подземных вод, когда увеличивается их поступление, с водами хвостохранилищ из грунтовых горизонтов. Очистка от молибдена может быть связана только с общей очисткой стоков.

На Восточном руднике основным источником поступления молибдена в поверхностные водотоки являются воды Коашвинского и Ньюоркпахкского карьеров и частично воды Центрального рудника, поступающие через ручей Буровой.

Наиболее сложная общая система водопользования Кировского, Центрального и Расвумчорского рудников характеризуется значительным количеством формирующих водотоков с различной степенью загрязненности и заметным разнообразием геохимического фона подстилающих пород и процессов дренирования грунтовых горизонтов гидрологической сетью.

Большинство водотоков, образующихся на горных склонах Хибинского массива, в том числе в пределах промышленных площадок и в непосредственной близости к ним, не загрязнены Мо или загрязнены в небольшой степени (1–3 ПДК).

Большие объемы подземных вод при отработке месторождений оказывают определяющее значение на загрязнение поверхностных водотоков, которое происходит вследствие интенсификации естественных процессов выхода Мо на фоне разрушающих техногенных воздействий на рудные тела при отработке месторождений. Рост концентраций за счет атмосферных осадков, имеющих кислую реакцию, не столь заметен и наблюдается в паводковый период или в период сильных ливней.

Селективные методы очистки от молибдена могут быть использованы только на составляющих водотоках, где объемы сброса низки в сравнении с общими объемами и применение таких методов реализовать технически возможно.

Литература

- Голева Г.А. Гидрогеохимия рудных элементов. М., Недра, 1977. 216 с.
Крайнов С.Р. Геохимия редких элементов в подземных водах. М., Наука, 1973. 296 с.
Моисеенко Т.И., Яковлев В.А. Антропогенные преобразования водных экосистем Кольского Севера. Л., Наука, 1990. 220 с.
Посохов В.Е. Формирование химического состава подземных вод. Л., Гидрометеиздат, 1969. 335 с.
Хибинские апатиты. Итоги научно-исследовательских и поисковых работ. VI Хибинский сборник / под общ. ред. акад. А.Е. Ферсмана. Л., НИС НКТП, 1933. 280 с.
Чертко Н.К., Чертко Э.Н. Геохимия и экология химических элементов. Минск, Изд. центр БГУ, 2008. 140 с.

Чечель Л.П. Формы водной миграции металлов в зоне гипергенеза вольфрамовых месторождений Агинского рудного узла (Восточное Забайкалье). Вестник КРАУНЦ. Науки о земле. 2009. № 2(14). С. 154-158.

Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П. Минералы Хибинского массива. М., Земля, 1999. 326 с.

References

Goleva G.A. Hidrogeohimiya rudnyih elementov [Hydrogeochemistry of ore elements]. M., Nedra, 1977. 216 p.
Kraynov S.R. Geohimiya redkih elementov v podzemnyih vodah [Geochemistry of trace elements in groundwater]. M., Nauka, 1973. 296 p.

Moiseenko T.I., Yakovlev V.A. Antropogennyye preobrazovaniya vodnyih ekosistem Kolskogo Severa [Anthropogenic transformation of aquatic ecosystems of the Kola Peninsula]. L., Nauka, 1990. 220 p.

Posohov V.E. Formirovaniye himicheskogo sostava podzemnyih vod [The chemical composition of groundwater]. L., Gidrometeoizdat, 1969. 335 p.

Hibinskie apatity. Itogi nauchno-issledovatel'skikh i poiskovyih rabot [Khibiny apatite. Results of research and prospecting]. VI Hibinskiy sbornik / pod obsch. red. akad. A.E. Fersmana. L., NIS NKTP, 1933. 280 p.

Chertko N.K., Chertko E.N. Geohimiya i ekologiya himicheskikh elementov [Geochemistry and ecology of chemical elements]. Minsk, Izd. tsentr BGU, 2008. 140 p.

Chechel L.P. Formy vodnoy migratsii metallov v zone gipergeneza volframovyih mestorozhdeniy Aginskogo rudnogo uzla (Vostochnoe Zabaykale) [Forms of water migration of metals in the supergene zone of tungsten deposits Agin ore cluster (Eastern Transbaikalia)]. Vestnik KRAUNTs. Nauki o zemle. 2009. N 2(14). P. 154-158.

Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Pahomovskiy Ya.A., Menshikov Yu.P. Mineraly Hibinskogo massiva [Minerals of the Khibiny massif]. M., Zemlya, 1999. 326 p.

Информация об авторах

Сулименко Людмила Петровна – Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, ст. науч. сотрудник, e-mail: gonor@list.ru

Sulimenko L.P. – Institute of North Industrial Ecology Problems KSC RAS, Senior Researcher, e-mail: gonor@list.ru

Кошкина Людмила Борисовна – Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, ст. науч. сотрудник, e-mail: luda.koschkina@yandex.ru

Koshkina L.B. – Institute of North Industrial Ecology Problems KSC RAS, Senior Researcher, e-mail: luda.koschkina@yandex.ru

Мингалева Татьяна Анатольевна – Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, вед. инженер, e-mail: mingalevat@mail.ru

Mingaleva T.A. – Institute of North Industrial Ecology Problems KSC RAS, Leading Engineer, e-mail: mingalevat@mail.ru

Макаров Дмитрий Викторович – Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, зав. лабораторией; Апатитский филиал МГТУ, профессор кафедры химии и строительного материаловедения, д-р техн. наук, e-mail: makarov@inep.ksc.ru

Makarov D.V. – Institute of North Industrial Ecology Problems KSC RAS, Head of Laboratory; MSTU Apatity Branch, Department of Chemistry and Building Materials, Professor, Dr of Tech. Sci., e-mail: makarov@inep.ksc.ru

Маслобоев Владимир Алексеевич – Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, директор, д-р техн. наук; профессор кафедры геоэкологии Апатитского филиала МГТУ, e-mail: masloboev@ksc.ru

Masloboev V.A. – Institute of North Industrial Ecology Problems KSC RAS, Director, Dr of Tech. Sci.; Professor of Geoecology Department MSTU Apatity Branch, e-mail: masloboev@ksc.ru