

# Причины и последствия загрязнения водных экосистем молибденом в зоне воздействия предприятия ОАО «Апатит»

**М.А. Чукаева**

аспирант кафедры геоэкологии,  
Национальный минерально-сырьевой  
университет «Горный»; г. Санкт-Петербург

## Введение

Предприятие ОАО «Апатит» расположено в городе Кировске Мурманской области и является крупнейшим производителем апатит-нефелинового концентрата. Месторождение апатит-нефелиновых руд, разрабатываемых предприятием, приурочено к Хибинскому горному массиву. Промплощадки предприятия находятся в непосредственной близости от городов Кировск и Апатиты, а также уникальных по своим качествам озер Имандра и Умбозеро. Деятельность предприятия ОАО «Апатит» предполагает забор природных вод и сброс сточных, карьерных, шахтных и других вод, характеризующихся широким спектром загрязняющих веществ, среди которых особо важно выделить тяжелые металлы. Тяжелые металлы являются сильнейшим по действию и наиболее распространенным химическим загрязнением. Исследование состояния водных объектов, расположенных в зоне влияния ОАО «Апатит», показали, что одна из актуальных проблем – это загрязнение поверхностных вод молибденом, относящимся к группе тяжелых металлов [1]. С целью улучшения состояния водных экосистем и повышения качества жизни населения близлежащих городов и сел необходимо выяснить причины и пути его поступления в природные водные объекты, а также объективно оценить существующие и возможные последствия загрязнения для разработки и проведения, эффективных природозащитных мероприятий, направленных на очистку сточных вод от молибдена.

## Материалы и методы

Предприятие ОАО «Апатит» разрабатывает шесть месторождений: Кукисвумчоррское, Юкспорское, Апатитовый Цирк, Плато Расвумчорр,

Коашвинское и Ньоркпахкское. Обработка месторождений ведется четырьмя рудниками (рис. 1): Кировский (подземный и открытый способы добычи), Расвумчоррский (подземный и открытый способы добычи), Центральный (открытый способ добычи) и Восточный (открытый способ добычи).

Добычаемая руда перерабатывается на двух апатит-нефелиновых обогатительных фабриках – АНОФ-2 и АНОФ-3, к которым она доставляется железнодорожным транспортом (АНОФ-1 выведена из эксплуатации 31 декабря 1992 года по экономическим и экологическим причинам).

Как уже отмечалось выше, месторождение апатит-нефелиновых руд, разрабатываемых предприятием, приурочено к Хибинскому горному массиву. Хибинский щелочной массив представляет собой одну из сложных многофазных интрузий. Он расположен на контакте протерозойских пород свиты Имандра-Варзуга и архейского гнейсового комплекса. Возраст Хибинской интрузии – карбоновый. Характерной особенностью Хибинского массива является кольцевое строение, имеющее ряд аналогий и среди других щелочных массивов [2].

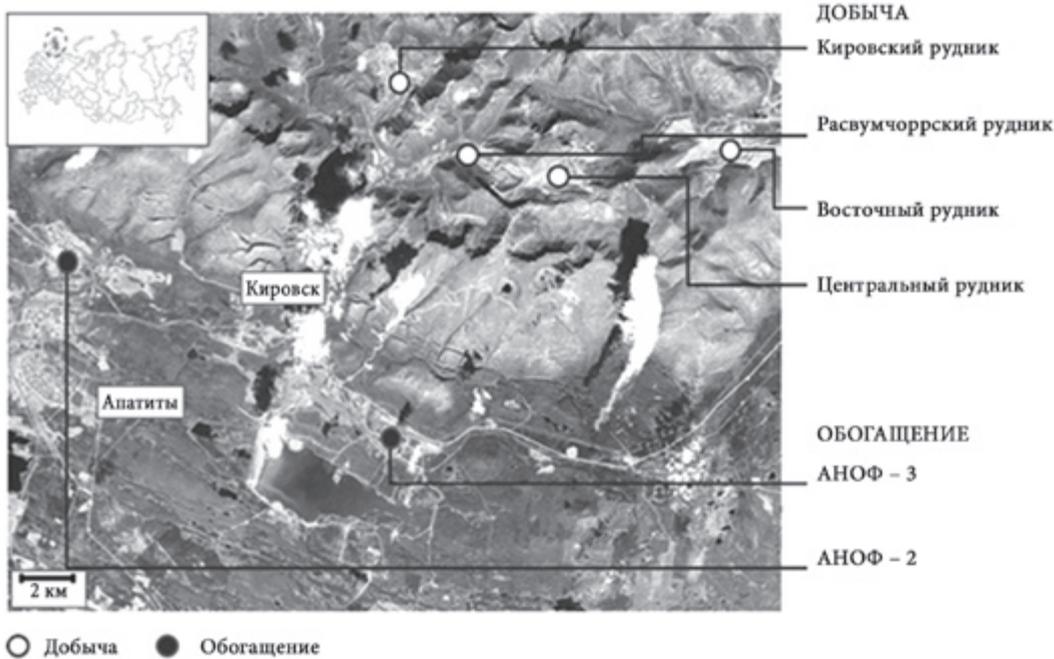
Апатитовое оруднение образует согласно залегающие с вмещающими породами залежи, которые группируются в пределах трех рудных полей. Кукисвумчоррское и Юкспорское месторождения представляют собой части единой Кукисвумчорр-Расвумчоррской рудной залежи юго-западного рудного поля.

Вмещающие породы месторождений представлены подстилающими рудную залежь массивными уртитам и покрывающими трахитоидными йолитами и йолит-уртитам. Верхний контакт залежи с вмещающими породами в большинстве случаев четкий, в лежащем боку руда переходит в массивные уртиты мощностью до 50 м. Основные рудообразующие минералы: апатит, нефелин, эгирин, сфен, титаномagnetит, полевой шпат составляют 97...99% всего объема руды. В табл. 1 приведен средний минеральный состав руд.

Апатит-нефелиновые руды месторождения, кроме основных элементов – фосфора и алюминия, содержат редкоземельные элементы стронций и фтор в апатите; литий, рубидий, цезий, галлий в нефелине; редкоземельные элементы, титан, тан-



Рис. 1.  
Схема  
расположения



тал, ниобий в сфене; железо, титан, ванадий в титаномагнетите и эгирине.

Среди минералов, слагающих Хибинский горный массив, достаточно широко распространен молибденит  $MoS_2$ , однако его рудопроявления не имеют промышленного значения. Молибденит приурочен к зонам пирротиновой вкрапленности в измененных среднезернистых эгириновых нефелиновых сиенитах, фойяитах и заключенных среди них ксиолитах ороговикованных вмещающих пород (гора Кукисвумчорр) [2].

В щелочных средах ( $pH \geq 10$ ) при доступе воздуха  $MoS_2$  со временем окисляется. Скорость окисления снижается в нейтральных и слабокислых растворах.

Молибденит окисляется по следующей принципиальной и результирующей схеме:  $2MoS_2 + 9O_2 + 6H_2O = 2H_2MoO_4 + 4H_2SO_4$ . Он может также разлагаться под влиянием анионов щелочных вод:  $MoS_2 + 4OH^- = MoO_4^{2-} + 2H_2S$ .

Таблица 1.

Средний минеральный состав руд

Минерал	Объемная доля в руде, %
Апатит	40,1
Нефелин	37,5
Пироксен	9,7
Сфен	6,0
Полевой шпат	2,5
Титаномагнетит	2,4
Прочие	1,8
<b>Итого:</b>	<b>100,0</b>

Молибден – типичный редкий элемент, его содержание в земной коре  $1,1 \cdot 10^{-4}$  % (по массе). В природе этот металл встречается только в виде соединений, известно около двух десятков его минералов, среди которых наиболее важны молибденит ( $MoS_2$ ), повелит ( $CaMoO_4$ ), молибдо-шеелит ( $Ca(Mo, W)O_4$ ), молибдит ( $xFe_2O_3 \cdot yMoO_3 \cdot zH_2O$ ) и вульфенит ( $PbMoO_4$ ) [3]. Промышленное значение имеет только молибденит. Гидрохимия молибдена зависит от форм нахождения его в растворах при определенных значениях  $pH$ - $Eh$ . В природных водах молибден чаще всего находится в степени окисления +6. Диаграмма существования различных форм молибдена в зависимости от  $pH$  и  $Eh$  представлена на рис. 2 [4]. Диаграммы позволяют сделать предварительный прогноз о форме нахождения молибдена.

Основными состояниями молибдена в кислородсодержащих водах ( $Eh=0,1...0,6$ ) при  $pH > 7$  являются соединения молибденовой кислоты  $H_2MoO_4$ ,  $HMoO_4^-$ ,  $MoO_4^{2-}$ , а при  $pH < 7$  – катион молибденита  $MoO_2^{2+}$ . Химические особенности молибдена определяют, во-первых, высокую растворимость оксидов молибдена и молибденовой кислоты; соединений молибдатов с натрием; соединений молибдатов с другими катионами подземных вод, во-вторых, диссоциацию молибденовой кислоты [5]. Эти свойства определяют значительную миграционную способность молибдена и возможность его накопления в природных водах в большом  $Eh$ - $pH$  диапазоне при значительных вариациях химического состава вод. В связи с высокой растворимостью молибдатов натрия натриевый состав подземных вод всегда более благоприятен для водной миграции

молибдена и особенно для его накопления в этих водах. Необходимо подчеркнуть, что высокие концентрации кальция в подземных водах не являются существенным препятствием для водной миграции молибдена, так как молибдаты кальция имеют достаточно высокую растворимость.

Надо отметить, что химический состав вод Хибинского горного массива способствует процес-

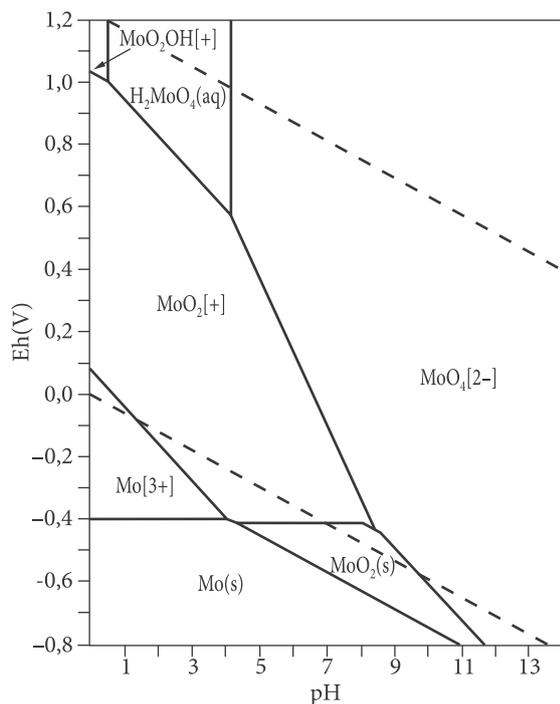


Рис. 2. Диаграмма существования различных форм молибдена в зависимости от pH и Eh

сам окисления молибденита и переходу молибдена в растворенную подвижную форму. Особенности состава вод определены химическим составом нефелино-сиенитовых пород, слагающих массив. Это, в основном, гидрокарбонатно-натриевые воды с повышенным содержанием кремния, имеющие преимущественно щелочную реакцию среды (pH = 7,5...9).

Для оценки состояния природных вод в зоне влияния предприятия ОАО «Апатит» были произведены рекогносцировочные обследования территорий, в ходе которых были выявлены и проанализированы основные источники загрязнения природных вод, а также определены основные маршрутные посты наблюдения. Кроме того, были проведены инженерно-экологические изыскания, сопровождавшиеся отбором материала в виде проб воды с последующим анализом и оценкой. Предварительный анализ проб воды осуществлялся на месте при помощи портативного спектрофотометра «Lasa-100», в дальнейшем пробы консервировались и анализ выполнялся автором в аккредитованной лаборатории экологическо-

го мониторинга на базе кафедры геоэкологии на ионном хроматографе Metrohm и атомно-абсорбционном спектрофотометре КВАНТ-ЗЭТА. Качественная характеристика воды в местах отбора проб (рис. 3) представлена в табл. 2.

Из таблицы видно, что существенной проблемой предприятия является загрязнение вод молибденом, который относится к группе тяжелых металлов, оказывающих крайне негативное влияние на организм человека. Воздействие молибдена на организм человека проявляется в повышении активности ксантиноксидазы, повышении уровня мочевины в моче; подагре (также возможна уратурия, мочекаменная болезнь); раздражении слизистых оболочек, пневмокониозе; угнетении кроветворения (анемия, лейкопения), снижении массы тела. Кроме того, что сам он отравляет организм человека, он еще и чисто механически засоряет его – ионы молибдена оседают на стенках тончайших систем организма и засоряют почечные каналы, каналы печени, снижая, таким образом, фильтрационную способность этих органов. Соответственно, это приводит к накоплению токсинов и продуктов жизнедеятельности клеток нашего организма, т.е. самоотравление организма, т.к. именно печень отвечает за переработку ядовитых веществ, попадающих в организм, и продуктов жизнедеятельности организма, а почки – за их выведение из организма.

Эта проблема особенно актуальна, поскольку река Белая является источником водоснабжения для города Кировск и близлежащих сел. Использование воды низкого качества для хозяйственно-питьевых нужд приводит к отравлениям, развитию хронических заболеваний и общему снижению качества жизни. В настоящее время очистка рудничных стоков происходит в сооружениях механической очистки и естественным путем – при прохождении по самотечным подводящим и отводящим коллекторам через отстойники, по реке Самской, далее по подводящему каналу поступают в ершовый смеситель, хлораторную и в огражденную рассеивающей дамбой часть озера Б. Вудьявр. Количество сбрасываемых сточных вод составляет 59,6 млн куб. метров в год.

## Результаты и обсуждение

В процессе ведения горных работ происходит нарушение естественного состояния горного массива, изменение окислительно-восстановительной обстановки, в результате чего молибден, находившийся в нерастворимой минеральной форме, начинает окисляться и растворяться в карьерных и шахтных водах, которые после откачки попадают в природные водные объекты. Функциони-

## Качественная характеристика природных вод

Наименование ингредиентов	Средняя концентрация за год, (мг/л)				Фоновая концентрация уч.1 (мг/л)	ПДК (мг/л)
	уч.2	уч.3	уч.4	уч.5		
Взвеш. в-ва	9,2	8,4	8,5	4,2	1,50	10
Сухой ост.	294,3	456,8	141,0	411,4	67,90	1000
Хлориды	8,7	6,4	6,7	6,9	3,50	350
Сульфаты	76,9	143,8	58,9	43,8	18,70	500
БПКп	1,8	1,5	1,6	1,7	0,96	3
Аммоний	0,6	0,4	0,4	0,3	0,10	1
Нитриты	0,6	0,5	0,3	0,1	0,01	3,5
Нитраты	22,7	18,3	12,7	8,4	0,10	45
Фтор	9,2	7,8	6,6	4,4	0,20	1,2
Фосфаты по P	1,0	0,8	0,7	0,5	0,01	1
Алюминий	0,2	0,2	0,2	0,1	0,01	0,04
Молибден	$31,8 \cdot 10^{-3}$	$25,1 \cdot 10^{-3}$	$28,2 \cdot 10^{-3}$	$18,3 \cdot 10^{-3}$	$0,9 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
pH	5,9	6,2	6,4	6,7	7,20	6,0...9,0

рование обогатительных фабрик также приводит к загрязнению природных вод молибденом, так как при дроблении и последующей флотации руды наблюдаются описанные выше процессы, вследствие чего молибден попадает в природные водные объекты со сточными водами фабрик.

Это подтверждается и полевыми исследованиями. В результате проведения мониторинговых работ было установлено, что максимальные концентрации молибдена обнаруживаются в карьерных, дренажных водах и водах, поступающих из хвостохранилищ, а его фоновые концентрации не превышают значений ПДК. Отсюда можно сделать вывод, что молибден в поверхностных водах имеет

антропогенное происхождение, связанное с особенностью строения Хибинского горного массива и технологической деятельностью предприятия, кроме того, это подтверждается и его пространственным распределением в поверхностных водах Апатитского района.

Необходимо также учесть, что гидрогеологические условия горных работ постепенно ухудшаются. Так, при разработке Кировского рудника отработка запасов Кукисвумчоррского крыла до горизонта +420 и Юкспорского до горизонта +530 велась в зоне аэрации в простых гидрологических условиях. Начиная с горизонта +390 Кукисвумчоррского крыла и горизонта +410 Юкспорского крыла, отработка месторождения ведется в сложных гидрологических условиях – зоне постоянного водонасыщения. В результате объем загрязненных вод будет увеличиваться, а вместе с этим будет усиливаться деградация водоемов и водотоков. Учитывая, что водные объекты высоких широт обладают сравнительно низкой способностью самоочищения, можно спрогнозировать рост протяженности и площади уже существующих гидрохимических потоков и ореолов загрязнения. Это свидетельствует о необходимости разработки природоохранного мероприятия, обеспечивающего снижение воздействия предприятия на гидросферу.

### Заключение

Ежегодный сброс сотен тонн сточных вод предприятий горной промышленности негативно воздействует на природные воды, а также на водные



Рис. 3. Схема отбора проб воды

экосистемы в целом. Гидросфера представляет собой подвижную систему, в которой загрязняющие вещества способны мигрировать на большие расстояния, создавая тем самым обширные ореолы и потоки загрязнения [6].

В ходе данной работы были выявлены основные причины и источники загрязнения молибденом природных вод Апатитского района, дана оценка и прогноз состояния водных объектов, находящихся в зоне влияния предприятия ОАО «Апатит». На сегодняшний день озеро Б. Вудьявр, реки Белую, Саамскую и Юкспорройок можно отнести к водным объектам с высоким уровнем загрязнения [7], прогноз состояния является также неблагоприятным. Для ликвидации последствий загрязнения водных экосистем, а также для снижения техногенной нагрузки горных предприятий на гидросферу и, следовательно, повышения качества жизни населения Апатитского района необходима разработка и внедрение комплексной информативной программы мониторинга поверхностных вод. Данные мониторинга являются основой для разработки системы управления экологической безопасностью функционирования производственных объектов с целью минимизации их отрицательных воздействий.

## Литература

1. Пашкевич М.А., Чукаева М. А. Оценка негативного воздействия ОАО «Апатит» на природные воды. Материалы 8-ой международной научной практической конференции, «Образование и наука на XXI век», - 2012. Том 40. Экология. София. «Бел ГРАД-БГ». С. 51-54.
2. Боруцкии Б.Е., Костылева-Лабунцева Е.Е., Соколова М.Н. Минералогия хибинского массива. М.: «Наука», 1978. Том 2. 591 с.
3. Зеликман А.Н. Молибден. М.: «Металлургия», 1970. 441 с.
4. Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. Research Center for Deep Geological Environments. Naoto TAKENO. 2005. 285 p.
5. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. М.: «Наука», 1962. 302 с.
6. Пашкевич М.А. Экологический мониторинг: учебное пособие. СПб.: СПГИ (ТУ), 2002. 90 с.
7. Емельянова В.П., Лобченко Е.Е. Метод комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод по гидрохимическим показателям. Ростов-на-Дону, 200. 21 с.

