УДК 504.064.36:574

В.А.ПЕТРОВА, *аспирантка, poveriya@mail.ru*
М.А.ПАШКЕВИЧ, *д-р техн. наук, профессор, mpash@spmi.ru*
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

V.A.PETROVA, *post-graduate student, poveriya@mail.ru*
M.A.PASHKEVICH, *Dr. in eng. sc., professor, mpash@spmi.ru*
National Mineral Resources University (Mining University), Saint Petersburg

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОГЕННОЙ МИГРАЦИИ МАРГАНЦА В ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ КОВДОРСКОГО РАЙОНА

Исследования состояния водоемов Ковдорского района показали, что одной из актуальных проблем является загрязнение поверхностных вод соединениями марганца. В связи с этим в работе рассматриваются вопросы происхождения марганца в водных объектах и особенности поведения данного элемента в зависимости от меняющихся условий природной среды.

***Ключевые слова*:** марганец, хвостохранилище, миграция, трансформация, водный объект.

RESEARCH OF TECHNOGENIC MIGRATION OF MANGANESE IN WATER OBJECTS OF THE KOVDOR AREA

Researches of a condition of reservoirs of the Kovdor area showed that one of actual problems is pollution of a surface water by compounds of manganese. In this regard in work questions of a manganese origin in water objects and features of behavior of this element depending on changing conditions of the environment are considered.

***Key words*:** manganese, tailings dam, migration, transformation, water object.

Одним из основных аспектов оценки негативного воздействия предприятий горно-перерабатывающей промышленности на компоненты окружающей природной среды является изучение степени и форм миграции загрязняющих веществ, а также факторов, способствующих их переносу или аккумуляции. Данные о миграции, трансформации, осаждении загрязняющих веществ позволяют определить роль исследуемого компонента в процессах первичного и вторичного загрязнения природной среды.

В связи с ужесточением требований к качеству отводимых горными предприятиями сточных вод большой интерес представляет изучение путей миграции отдельных особо опасных компонентов, что позволит упростить вынужденный поиск альтернативных методов очистки.

Сложная экологическая обстановка на сегодняшний день наблюдается на территории Ковдорского района, где функционирование одного из крупнейших горно-перерабатывающих комбинатов Кольского полуострова привело к формированию обширного гидрохимического ореола загрязнения по целому ряду загрязняющих веществ. Данный факт был выявлен в зоне воздействия комбината в результате экологического мониторинга водных объектов, включающего проведение опробования и аналитических исследований с использованием высокотехнологичного оборудования Горного университета. Для определения химического, ми-

нерального и фазового составов проб в лабораторных условиях использовались такие методы анализа, как оптическая спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, порошковая рентгеновская дифрактометрия, рентгеновский флуоресцентный спектральный анализ и ионообменная хроматография.

Мониторинг водных объектов Ковдорского района позволил выявить приоритетный спектр загрязняющих веществ, причем наибольшую опасность представляет содержание марганца в поверхностных водах из-за многократных превышений требуемых нормативов (см. таблицу).

Содержание микроэлементов в исследуемых водах, мкг/л

Место отбора проб	Cu	Ni	Mn	Fe	Sr	Al
Хвостохранилище (оборотная вода)	6,3	5,4	23	300	860	194
Хвостохранилище (фильтрационные воды)	1,5	3,6	2660	1230	1780	117
Отстойник	3,3	2,8	1160	460	1400	12
Выпуск сточных вод	1,3	2,9	1000	390	1310	28
р.Можель (устье)	3,3	2,9	780	330	1360	28
ПДК для рыбохозяйственных водоемов	1	10	10	100	400	40

Для разработки эффективных средозащитных мероприятий были проведены работы по определению марганца в поверхностных водах Ковдорского района и по изучению форм миграции, трансформации марганца в водной среде. Так, преобладающей формой нахождения металла в природных водах является двухвалентный (растворенная часть) и четырехвалентный (в основном, во взвеси) марганец. Марганец (III) в растворенном состоянии устойчив только в сильнокислой среде в присутствии значительных количеств комплексообразователей – пирофосфата, сульфата, фторида, оксалата, этилендиаминтетраацетата. В щелочной среде Mn (III) устойчив в присутствии маннита. Однако концентрации указанных комплексообразователей в природных водах недостаточны для стабилизации марганца (III). Соединения марганца (VI) устойчивы только в сильнощелочной среде (pH $\geq$ 10), что не характерно для природных вод. Марганец (VII) термодинамически неустойчив в водных экосистемах, поскольку восстанавливается до Mn (IV) под воздействием растворенного органического вещества природных вод*. Следовательно, форма нахождения марганца в водной среде зависит, главным образом, от окислительно-восстановительного потенциала среды и концентрации водородных ионов.

Результаты анализа проб поверхностных вод и донных отложений позволили построить гидрохимические карты пространственного распределения элемента, которое свидетельствуют о техногенном происхождении марганца в поверхностных водах Ковдорского района, связанном с особенностями технологического процесса на комбинате. Проведенные исследования показали, что повышенные концентрации этого элемента наблюдаются в водах, поступающих в окружающую среду из хранилища отходов обогащения комбината, при этом марганец не является основным элементом перерабатываемых на комбинате руд и обязательным контролируемым показателем качества сырья.

С учетом неопределенности происхождения марганца в сточных водах, его высоких концентраций, зависимости формы нахождения этого элемента от меняющихся условий среды, решение проблемы очистки сточных вод на сегодняшний день требует нетрадиционных подходов.

Для установления природы происхождения марганца в сточных водах был проведен анализ имеющихся данных по химическому составу добываемых руд, оценено содержание марганца в пульпе, поступающей в хвостохранилище, и в лежалых хвостах. Содержание MnO в добываемых рудах Ковдорского массива следующее, %**:

---

* *Линник П.Н.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П.Н.Линник, Б.И.Набиванец. Л.: Гидрометеоиздат, 1986. 270 с.

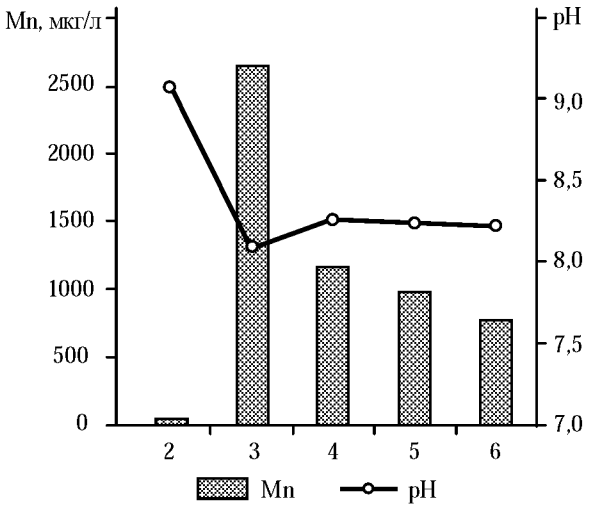
Linnik P.N., Nabivanets B.I. Forms of migration of metals in a fresh surface water. Leningrad: Gidrometeoizdat, 1986. 270 p.

** *Терновой В.И.* Карбонатитовые массивы и их полезные ископаемые. Л.: Изд-во ЛГУ, 1971. 168 с.

Ternovoj V.I. Karbonatitovye massifs and their minerals. Leningrad: Publ. house of the LGU, 1971. 168 p.

Оливиниты	0,36-0,54
Рудный оливинит	0,36
Пироксениты	0,09-0,11
Рудный пироксенит	0,20
Щелочные пироксениты	0,18-0,14
Турьяиты	0,13-0,14
Мельтейгит	0,14
Иолиты	0,11-0,23
Сиениты нефелиновые малого массива	0,10-0,13
Дайки щелочных пород	0,10-0,13
Апатит-форстерит-магнетитовая руда	0,36
Апатит-форстерит-кальцитовые карбонатиты	0,07-0,12
Пироксенизированный оливинит	0,42
Слюдяно-пироксеновая порода	0,12
Слюдит	0,08
Мелилитизированные породы и мелилититы	0,07-0,26
Гранатсодержащие скарноподобные породы	0,12-0,17
Породы флогопитового комплекса	0,09-0,39
Апатит-форстеритовая порода (апатит-силикатная руда)	0,32
Апатит-кальцит-форстерит-магнетитовые руды (кальцитизированные апатит-форстерит-магнетитовые руды)	0,27-0,39

Таким образом, практически все руды Ковдорского массива содержат оксид марганца в виде примесей. Стоит отметить, что на крупнейшем бадделеит-апатит-магнетитовом месторождении Ковдорского массива в целом массовое содержание оксида марганца составляет 0,37 %.



Содержание марганца и изменение pH в исследуемых водных объектах по мере удаления от источника

2-6 – номера проб

Вертикальное распределение микропримесей в лежалых хвостах показывает, что в нижележащих горизонтах массовая концентрация MnO увеличивается:

Номер горизонта	1	2	3	4	5
MnO, %	0,14	0,14	0,16	0,17	0,19

Учитывая объемы ежегодно перерабатываемых руд и складируемых отходов обогащения, можно сделать вывод, что наиболее вероятным источником марганца являются собственно руды и продукты их переработки.

Высокие значения концентрации марганца в водном объекте, испытывающем высокую техногенную нагрузку от функционирования техногенного массива, являются неопровержимым доказательством того, что природоохранных мероприятий комбината недостаточно для достижения экологического благополучия в зоне воздействия ОАО «Ковдорский ГОК».

В связи с этим для создания оптимального метода очистки сточных вод комбината были проведены комплексные исследования по изучению трансформации марганца в системе «отходы обогащения – сточные воды – донные отложения» под воздействием основных внешних факторов, таких как концентрация растворенного кислорода, величина pH и температура. Сопоставление полученных результатов (см. рисунок) с диаграммой состояния марганца позволяет сделать следующие выводы:

1. В результате переработки минерального сырья (измельчение, флотация, хранение в суспензированном состоянии) марганец, находящийся в связанном состоянии в минералах, становится более чувствительным к изменениям условий окружающей среды.

2. Большая часть марганца в составе пульпы, поступающей в хвостохранилище, находится в нерастворимом состоянии, так как pH пульпы и оборотных вод поддерживается на высоком уровне.

3. За период хранения в хвостохранилище в специфических окислительно-восстановительных условиях происходит восстановление марганца и переход его в растворимые формы. Этому способствуют сле-

дующие обстоятельства: а) тонко-фракционное измельчение пород; б) заболоченность и бескислородные условия в толще лежалых хвостов; в) «промывка» хвостов подкисленными водами поверхностного стока и атмосферными осадками.

4. Концентрация марганца в поверхностных водах подвержена сезонным колебаниям. Факторами, определяющими изменения концентрации марганца, являются: соотношение между поверхностным и подземным стоком, интенсивность потребления его при фотосинтезе, разложение фитопланктона, микроорганизмов и высшей водной растительности, а также изменение окислительно-восстановительных условий и определяемые ими процессы осаждения марганца на дно водоемов и его ремобилизация из донных отложений. Результаты лабораторных исследований показали, что доля миграционно-способных форм марганца в техногенных донных отложениях наиболее загрязненного водного объекта варьирует от 20 до 30 % валового содержания. Это свидетельствует о том, что обширный гидрохимический ореол загрязнения марганцем формируется и в результате значительного вторичного загрязнения водных объектов при десорбции поллютанта.

Проведенные исследования показали, что поступление марганца в водные объекты происходит в результате естественных процессов химического и биологического выщелачивания из минералов, горных пород и складированных отходов обогащения с дождевыми, паводковыми, грунтовыми и сточными водами. Выявление основных источников загрязнения водных объектов соединениями марганца позволяет разработать рациональные средозащитные мероприятия и снизить загрязнение природных вод на территории Ковдорского района.