

Геохимия редких элементов в донных отложениях озера Большой Вудъявр

Дауальтер В.А., Слуковский З.И., Денисов Д.Б.

Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, Апатиты, v.dauvalter@ksc.ru

Аннотация. С целью исследования истории разработки апатито-нефелиновых месторождений Хибинского щелочного горного массива и поступления элементов в самый крупный водоем Хибин был проведен отбор колонки донных отложений в озере Большой Вудъявр. Колонка донных отложений мощностью 27 см была разделена на слои по 1 см. Был проведен химический анализ образцов на содержание 50 элементов масс-спектральным методом ICP-MS. Было произведено определение скорости осадконакопления и датирование донных отложений по изменению содержания изотопа ^{210}Pb . Особое внимание в данной статье было уделено изучению истории накопления не освещенных ранее редких элементов. Многообразие минерального состава апатито-нефелиновых месторождений Хибин предопределило нахождение в разрабатываемых рудах большого количества элементов, которые планировались или извлекались из них, главным образом на ранних этапах разработки месторождений. В донных отложениях озера отмечается увеличение содержания Zr и Hf, а также Mo, в 30-е годы прошлого века, что связано с разведкой и разработкой циркониевого сырья и молибденовых руд в это время. Далее к поверхности содержание этих элементов снижается по причине прекращения разработки. Содержание Nb, Ta, Ti и Th резко увеличилось в начале 1930-х гг. вследствие добычи сфеновых, лопаритовых и ловчорритовых руд. В отличие от первых трех элементов, содержание последних в донных отложениях озера продолжает увеличиваться до поверхностных слоев, несмотря на прекращение добычи лопаритовых и ловчорритовых руд.

Ключевые слова: Арктика, антропогенная нагрузка, геохимия, загрязнение, горные озера, донные отложения, горная промышленность.

Geochemistry of rare elements in the sediments of Lake Bolshoy Vudjavr

Dauvalter V.A., Slukovskii Z.I., Denisov D.B.

Institute of North Industrial Ecology Problems Kola SC RAS, Apatity, v.dauvalter@ksc.ru

Abstract. In order to study the history of the development of apatite-nepheline deposits of the Khibiny alkaline mountain range and the entry of elements into the largest reservoir of the Khibiny, a sediment core was sampled in Lake Bolshoy Vudjavr. The sediment core with a thickness of 27 cm was divided into layers of 1 cm. Chemical analysis of the samples for the content of 50 elements was carried out by mass spectral method ICP-MS. The sedimentation rate was determined and the sediments were dated by the change in the content of the ^{210}Pb isotope. Particular attention in this article was paid to the study of the history of accumulation of rare elements that have not been covered before. The diversity of the mineral composition of the Khibiny apatite-nepheline deposits predetermined the presence in the mined ores of a large number of elements that were planned or extracted from them, mainly at the early stages of deposit development. In the sediments of the lake, there is an increase in the content of Zr and Hf, as well as Mo, in the 30s of the last century, which is associated with the exploration and development of zirconium raw materials and molybdenum ores at that time. Further to the surface, the content of these elements decreases due to the termination of development. The content of Nb, Ta, Ti and Th increased sharply in the early 1930s due to the mining of sphenic, loparite and lovchorrite ores. Unlike the first three elements, the content of the latter in the sediments of the lake continues to increase to the surface layers, despite the cessation of mining of loparite and lovchorrite ores.

Keywords: Arctic, anthropogenic load, geochemistry, pollution, mountain lakes, sediments, mining.

Введение

Отрицательное воздействие человеческой деятельности, в том числе добычи необходимых человеку полезных ископаемых, на окружающую среду известно еще со времен железного века и Римской империи (Renberg et al., 1994). Пики загрязнения окружающей среды обычно выявляются во многих странах во второй половине 20-го века, что связано с их интенсивным производством после Второй мировой войны, восстановлением и развитием городов и промышленности и макси-

мальным потреблением органического и неорганического топлива (Weiss et al., 1999). Разработка богатейших в мире апатит-нефелиновых месторождений Хибинского щелочного массива привела к образованию стоков и выбросов главных породообразующих и следовых элементов в окружающую среду и их последующему осаждению в нетронутой ранее горной среде. Озеро Большой Вудъявр (далее по тексту оз. Б. Вудъявр), являясь самым крупным внутренним водоемом Хибинского щелочного горного массива, испытывает интенсивную антропогенную нагрузку более 90 лет, с момента начала освоения богатейших в мире апатито-нефелиновых месторождений в 1929 г. С целью исследования истории разработки этих месторождений и поступления элементов в оз. Б. Вудъявр был проведен отбор колонки донных отложений (ДО). Особое внимание было уделено изучению истории накопления нигде не освещенных ранее редких элементов.

Материалы и методы

Данные об озере, история его освоения и антропогенной нагрузки описаны ранее (Денисов и др., 2006; Даувальтер и др., 2021). Колонка ДО мощностью 27 см была отобрана в апреле 2018 г. со льда озера пробоотборником Limnos и разделена на слои по 1 см. Для определения валовых концентраций элементов проводилось разложение образцов ДО путем кислотного вскрытия с использованием HF, HNO₃ и HCl в открытой системе. Содержание 50 элементов в пробах ДО определяли масс-спектральным методом на приборе XSeries-2 ICP-MS (Thermo Fisher Scientific). Химический состав ДО определяли в аналитическом центре Института геологии КарНЦ РАН (г. Петрозаводск). Было проведено определение скорости осадконакопления и датирование ДО по изменению содержания изотопа ²¹⁰Pb с глубиной в отобранной колонке (Купцов, 1986). Расчеты по данной модели показали, что средняя скорость осадконакопления на протяжении вычисленного промежутка времени может быть оценена как 2.26 ± 0.06 мм/год (Слуковский и др., 2020).

Результаты и обсуждение

Хибинский щелочной массив сложен нефелин-сиенитовыми породами, породообразующими минералами которых являются калиево-натриевые полевые шпаты, эгирин NaFe³⁺(Si₂O₆) и нефелин (Na,K)AlSiO₄ (Ферсман, 1968). В результате выветривания этих горных пород нефелин разрушается скорее полевых шпатов, и в водоемы в повышенных концентрациях поступают щелочные и щелочноземельные металлы. На территории Хибинского массива расположены крупнейшие в мире месторождения апатито-нефелиновых руд. Главным рудным минералом Хибинских месторождений является фторапатит (Ca₅(PO₄)₃F), который при выветривании поставляет в оз. Б. Вудъявр соединения P, Ca, F, Ti, Th, а также редкоземельные элементы (РЗЭ) и другие микроэлементы (Ферсман, 1968).

На территории Хибинского массива установлено около 500 минералов, из которых более 100 открыты здесь, 110 не встречаются нигде больше (Yakovenchuk et al., 2005). Многие минералы имеют практическую ценность. Апатит, нефелин, титанит (сфен), эгирин, эвдиалит, полевой шпат, титаномагнетит, ловчоррит, молибденит и ринкит добываются или добывались. В пределах Хибинского массива найдены минералы, не характерные для остальных массивов щелочных пород, в том числе топаз, шпинель. Значительный объем сырья, содержащего все эти минералы, в настоящее время складирован в хвостохранилища апатито-нефелиновых фабрик. В опубликованной ранее статье (Даувальтер и др., 2021) показано, что щелочные и щелочноземельные металлы, редкоземельные элементы, P, многие микроэлементы, включая тяжелые металлы (Pb, Sn, Sb, Cu), связанные с добычей и переработкой апатитонефелиновых руд, находятся в повышенных концентрациях в поверхностных слоях ДО оз. Б. Вудъявр. В данной статье особое внимание уделяется микроэлементам, содержащимся в многочисленных минералах апатито-нефелиновых месторождений и которые планировались или извлекались из них, главным образом на ранних этапах разработки месторождений. Академик А.Е. Ферсман, зная о наличии большого количества ценных минералов и возможности извлечения из них многих необходимых для развития страны элементов, был автором комплексного освоения недр Хибинского массива с вовлечением в промышленное использование 12 полезных компонентов (Ферсман, 1968). Согласно перспективному плану, уже в 1944 г. в системе треста

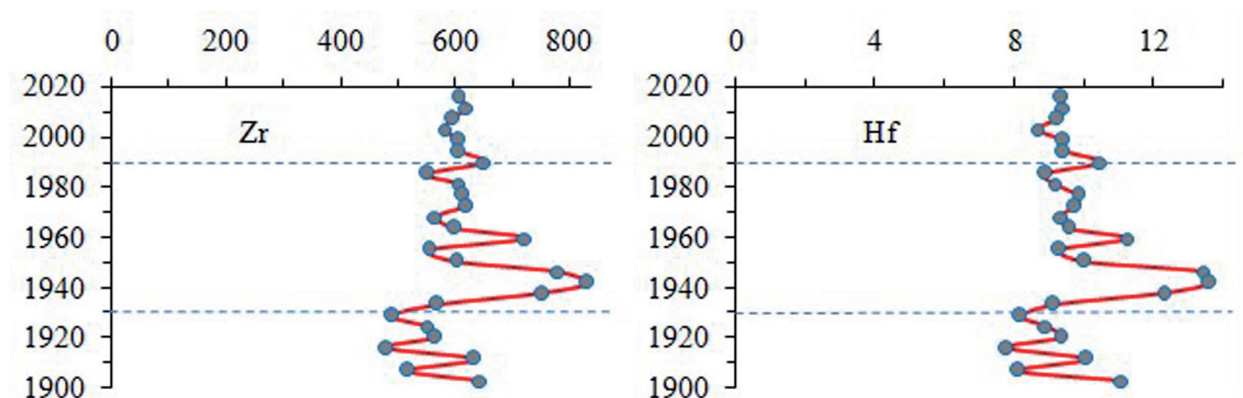


Рис. 1. Вертикальное распределение содержания Zr и Hf (мкг/г) в датированных донных отложениях оз. Б. Вудъявр.

Fig. 1. Vertical distribution of Zr and Hf contents ($\mu\text{g/g}$) in dated sediments of Lake Bolshoy Vudjavr.

«Апатит» должны были действовать четыре рудника: два апатитовых на Кукисвумчорре и Юкспорре, сфеновый на Юкспорре и хибинитовый на Айкуайвенчорре. Добытую ими руду должны были перерабатывать восемь обогатительных фабрик: две апатитовые, две нефелиновые, сфеновая, ловчорритовая, эгириновая и редкоземельная. Предполагалось развивать выпуск фосфора, наладить цементное производство (Барабанов и др., 1999). Но война помешала осуществлению этих планов.

Хибинский щелочной массив содержит в своих недрах крупнейшие запасы циркониевого сырья (циркон $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$, эвдиалит $\text{Na}_{12}\text{Ca}_6\text{Fe}^{2+}_3\text{Zr}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]_2[\text{Si}_9\text{O}_{24}(\text{OH})_3]_2$, бадделеит ZrO_2) и сопутствующего ему гафния, которые сейчас не обрабатываются. В годы пятилетки 1933–1937 гг. на комбинате «Апатит» планировалось произвести 3.7 тыс. т эвдиалитового концентрата (Барабанов и др., 1999). В профиле распределения Zr и Hf в ДО оз. Б. Вудъявр зафиксировано увеличение содержания в 30-40-е годы прошлого столетия, что говорит о последствиях добычи циркониевого сырья в это время (рис. 1). К поверхности ДО происходит снижение содержания Zr и Hf вследствие прекращения добычи циркониевого сырья. Содержание Zr и Hf очень тесно коррелирует между собой ($r = 0.97$). Подобная картина распределения Zr и Hf отмечена в ДО оз. Имандра на станции недалеко от устья р. Белая, в которую происходит поступление сточных вод АО «Апатит» (Моисеенко и др., 1997), но максимальные содержания в ДО оз. Имандра меньше в 2–4 раза и находятся ближе к поверхности ДО, что говорит о меньшей аккумуляции этих элементов и скорости осадконакопления в оз. Имандра.

Минералы Mo молибденит MoS_2 , молибдит MoO_3 , вольфенит PbMoO_4 и ферримолибдит $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ распространены в Хибинском горном массиве достаточно широко (Сулименко и др., 2017). Условия нахождения молибденита детально охарактеризованы А.Н. Лабунцовым, которым в 1927 г. было открыто молибденитовое месторождение Тахтарвумчорр (Красоткин и др., 2005). Молибденит присутствует в пегматитах и мельтейгит-уртитях Хибинского горного массива. В 1933 г. было принято решение о строительстве молибденового рудника и молибденовой обогатительной фабрики (Барабанов и др., 1999). Добыча молибденита велась в начале 1930-х гг. на руднике Тахтарвумчорр, а потом она прекратилась по причине «незначительности запасов и бедности руды», а также вследствие открытия более перспективных месторождений молибденовых руд Казахстана и Кавказа (Красоткин и др., 2005). Отмечается значительное увеличение содержания Mo в 1920-е гг., что, скорее всего, связано с разведкой и разработкой молибденовых руд месторождения Тахтарвумчорр (рис. 2). Далее к поверхности содержание Mo снижается по причине прекращения разработки месторождения.

Содержание Mo очень тесно коррелирует с As ($r = 0.86$), распределение этих элементов в ДО оз. Б. Вудъявр полностью совпадает. В составе горных пород Хибинского щелочного массива содержится целый ряд минералов, содержащих мышьяк – арсенопирит FeAsS , кобальтин CoAsS , леллингит $(\text{Fe}, \text{Co})\text{As}_2$, саффлорит $(\text{Co}, \text{Fe})\text{As}_2$ (Яковенчук и др., 1999). Вероятно, эти минералы распространены также и в горных породах молибденовых руд месторождения Тахтарвумчорр.

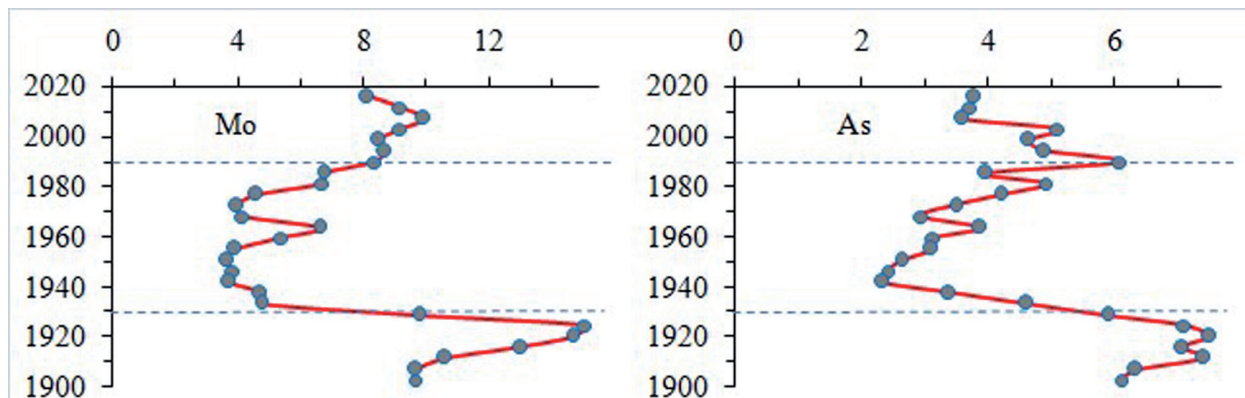


Рис. 2. Вертикальное распределение содержания Mo и As (мкг/г) в датированных донных отложениях оз. Б. Вудъявр.

Fig. 2. Vertical distribution of Mo and As contents ($\mu\text{g/g}$) in dated sediments of Lake Bolshoy Vudjavr.

Минералы, содержащие ниобий, широко распространены в горных породах Хибинского щелочного массива. Ниобию всегда сопутствует тантал, и в толще ДО оз. Б. Вудъявр содержание этих двух металлов очень тесно коррелирует ($r = 0.98$). Близкие химические свойства ниобия и тантала обуславливают совместное их нахождение в одних и тех же минералах и участие в общих геологических процессах. Ниобий замещает титан в ряде титансодержащих минералов (титанит (сфен) $\text{CaTi}[\text{SiO}_4]\text{O}$, перовскит CaTiO_3 , ильменит FeTiO_3 , ильменорутит $(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Fe})_3\text{O}_6$, рутил TiO_2 , ринкит $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{Ce}, \text{Y})\text{Ti}[\text{Si}_2\text{O}_7]_2(\text{F}, \text{OH}, \text{O})_4$ – распространенные в Хибинах минералы (Яковенчук и др., 1999)), о чем говорит очень тесная корреляция Ti с Nb и Ta ($r = 0.97$). Форма нахождения ниобия может быть разной: рассеянной (в породообразующих и акцессорных минералах магматических пород) и минеральной. В общей сложности известно более ста минералов, содержащих ниобий. Из них промышленное значение в Хибинах имеют лишь некоторые: пирохлор

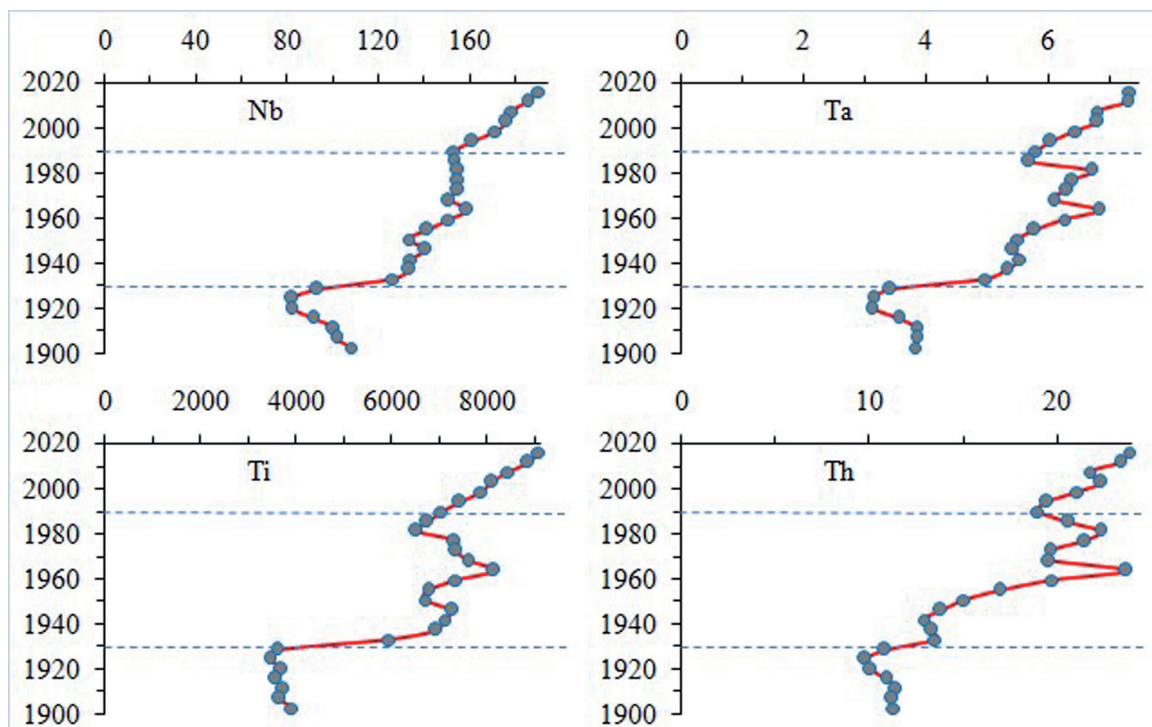


Рис. 3. Вертикальное распределение содержания Nb, Ta, Ti и Th (мкг/г) в датированных донных отложениях оз. Б. Вудъявр.

Fig. 3. Vertical distribution of Nb and Ta contents ($\mu\text{g/g}$) in dated sediments of Lake Bolshoy Vudjavr.

(Na, Ca)₂Nb₂O₆(OH, F) (Nb₂O₅ до 62 %), лопарит (Ce, Na, Ca)₂(Ti, Nb)₂O₆ (Nb₂O₅ до 20 %), ловчоррит (Na(Ca, Na)₂(Ca, Ce)₄TiO₂F₂(Si₂O₇)₂ (Nb₂O₅ до 2 %, ThO₂ до 0.5–1 %, оксидов редких земель TR₂O₃ до 17 %) (Яковенчук и др., 1999).

В годы пятилетки 1933–1937 гг. на комбинате «Апатит» планировалось произвести 50 тыс. т сфенового концентрата (Барабанов и др., 1999). В период с 1934 по 1939 гг. разрабатывался ловчорритовый рудник, и за это время было добыто 19.4 тыс. т ловчорритовой руды (Красоткин и др., 2021). Содержание Nb и Ta в ДО оз. Б. Вудъявр, а также Ti, резко увеличилось в начале 1930-х гг. с момента начала разработки апатито-нефелиновых месторождений и затем только увеличивалось (рис. 3).

Торий присутствует в незначительных количествах (от долей до первых %) практически во всех минералах, содержащих Nb и Ta (ловчоррит, ринкит, лопарит, пирохлор). Торий почти всегда содержится в минералах редкоземельных элементов, которые служат одним из источников его получения (например, в монаците Ce[PO₄]). Поэтому Th в в толще ДО оз. Б. Вудъявр очень тесно коррелирует (r = 0.94) с Nb и Ta, а также с Ti (r = 0.87). Картина распределения всех этих четырех элементов очень схожая (рис. 3).

Заключение

Академик А.Е. Ферсман, зная о наличии большого количества ценных минералов и возможности извлечения из них многих необходимых для развития страны элементов, был автором комплексного освоения недр Хибинского массива с вовлечением в промышленное использование 12 полезных компонентов. Согласно перспективному плану, уже в 1940-х гг. в системе треста «Апатит» должны были действовать четыре рудника: два апатитовых на Кукисвумчорре и Юкспорре, сфеновый на Юкспорре и хибинитовый на Айкуайвенчорре. Добытую ими руду должны были перерабатывать восемь обогатительных фабрик: две апатитовые, две нефелиновые, сфеновая, ловчорритовая, эгириновая и редкоземельная. К сожалению, его глобальная идея комплексного использования минерального сырья до сих пор не нашла должного внимания и воплощения. В советское время этому препятствовали узковедомственная принадлежность и преимущественно монопродуктовое профилирование предприятий, а в новой России, в условиях частной собственности на средства производства, – стремление их владельцев к получению максимальной прибыли при минимальных затратах («коротким деньгам»). Возможно, санкции, введенные западными странами против РФ в связи с военной операцией на Украине и направленные на подрыв экономики страны, будут способствовать возврату идеи комплексного освоения недр (являющейся одной из основных в теории устойчивого развития) Хибинского массива и получению большего количества ценных и полезных для развития страны компонентов (помимо извлекаемых в настоящее время апатита и нефелина, сырья для получения Ti, Zr, Mo, Sr, F, Nb, Ta, Th, РЗЭ и др.).

Работа выполнена в рамках темы НИР FMEZ-2021-0043 № гос. рег. 122011300123-8 ИППЭС КНЦ РАН (полевые работы) и поддержана из средств гранта РФФ № 19-77-10007 (химический анализ).

Литература

1. Барабанов А.В., Калинина Т.А., Киселев А.А., Краснобаев А.И. Гигант в Хибинах. М. Изд-во: Руда и металлы. 1999. 288 с.
2. Даувальтер В.А., Слуковский З.И., Денисов Д.Б., Гузева А.В. Геохимия арктического горного озера в условиях загрязнения стоками апатит-нефелинового производства // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2021. № 18. С. 140–144. <https://doi.org/10.31241/FNS.2021.18.025>.
3. Денисов Д.Б., Даувальтер В.А., Кашулин Н.А., Каган Л.Я. Долговременные изменения состояния субарктических водоемов в условиях антропогенной нагрузки (по данным диатомового анализа) // Биология внутренних вод. 2006. № 1. С. 24–30.
4. Красоткин И.С., Войтеховский Ю.Л., Лесков А.Л., Удобица В.С. Зброшенны молибденитовый рудник Тахтарвумчорр // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2005. № 2. С. 10–14.
5. Красоткин И.С., Лесков А.Л., Войтеховский Ю.Л., Шпаченко А.К. Ущелье Гакмана. Ловчорритовый рудник. Интернет-ресурс <http://discoverkola.com/22-ushchele-gakmana-lovchorritovuj-rudnik>.
6. Купцов В.М. Абсолютная геохронология донных осадков океанов и морей. М.: Наука, 1986. 271 с.

7. Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Родюшкин И.В. Геохимическая миграция элементов в субарктическом водоеме (на примере озера Имандра). Апатиты: Изд-во КНЦ РАН. 1997. 127 с.
8. Слуковский З.И., Гузева А.В., Григорьев В.А., Даувальтер В.А., Мицуков А.С. Палеолимнологическая реконструкция техногенного воздействия на экосистему оз. Большой Вудъявр (Кировск, Мурманская область, Артика): новые геохимические данные // Экология урбанизированных территорий. 2020. № 4. С. 96–107. <https://doi.org/10.24412/1816-1863-2020-4-96-107>.
9. Сулименко Л.П., Кошкина Л.Б., Мингалева Т.А., Светлов А.В., Некипелов Д.А., Макаров Д.В., Маслобоев В.А. Молибден в зоне гипергенеза Хибинского горного массива. Мурманск: Изд-во МГТУ. 2017. 148 с.
10. Ферсман А.Е. Наш апатит. М. Изд-во: Наука. 1968. 136 с.
11. Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П. Минералы Хибинского массива. М. Изд-во: Земля. 1999. 326 с.
12. Renberg I., Wik-Persson M., Emteryd O. Pre-industrial atmospheric lead contamination detected in Swedish lake sediments // *Nature*. 1994. V. 368. P. 323–326. <https://doi.org/10.1038/368323a0>.
13. Weiss D., Shotyk W., Appleby P.G., Cheburkin A.K., Kramers J.D. Atmospheric Pb deposition since the Industrial Revolution recorded by five Swiss peat profiles: enrichment factors, fluxes, isotopic composition, and sources // *Environ. Sci. Technol.* 1999. V. 33. P. 1340–1352. <https://doi.org/10.1021/es980882q>.
14. Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky Ya.A., Men'shikov Yu.P. Khibiny. Apatity: Laplandia Minerals, 2005. 468 p.