

УДК 551.510.42(268.46+22)
DOI: 10.15372/KhUR20150402

Элементный состав талых вод в зоне влияния медно-никелевого комбината и реконструкция форм нахождения элементов методом физико-химического моделирования

Т. Т. ГОРБАЧЕВА, С. И. МАЗУХИНА, С. В. ИВАНОВ, Т. А. ЧЕРЕПАНОВА

*Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН,
ул. Академгородок, 14а, Апатиты, Мурманская обл. 184209 (Россия)*

E-mail: gorbacheva@inep.ksc.ru

(Поступила 27.11.14; после доработки 09.12.14)

Аннотация

Проведено расширенное изучение химического состава талых вод на территориях, подверженных интенсивной аэротехногенной нагрузке со стороны одного из крупнейших горно-металлургических предприятий Мурманской области – КГМК ОАО “Норильский никель”. Данные, полученные прямым аналитическим определением, дополнены результатами физико-химического моделирования с применением программного комплекса “Селектор” в рамках системы Al–B–Br–Ar–He–Ne–C–Ca–Cl–F–K–Mg–Mn–N–Na–P–S–Si–Sr–Cu–Zn–H–O–e⁻ и имеют практическое значение для реконструкции изменения ионного состава растворенной части талых вод при различной техногенной нагрузке и проведении рекультивационных работ в условиях действующего производства.

Ключевые слова: аэротехногенная нагрузка, ПК “Селектор”, формы нахождения элементов

ВВЕДЕНИЕ

Мурманская область – один из наиболее промышленно развитых регионов РФ, где ведется добыча и переработка медно-никелевых, железных, апатит-нефелиновых руд. Соединения тяжелых металлов (ТМ) и алюминия техногенного происхождения активно участвуют в формировании химического состава почвенных, грунтовых и поверхностных вод. Аналитическое определение общего содержания элементов в водах, проводимое в целях оценки влияния на них индустриальных центров, сегодня признается уже недостаточным и зачастую необъективным, так как биологическая активность элементов и их миграционная способность определяются не столько общим (валовым) содержанием, сколько соотношением существующих форм их нахождения в исследуемой среде. Приня-

то считать, что свободные ионы металлов и комплексы с неорганическими кислотами обладают более высокой проникающей способностью через клеточную мембрану по сравнению с их соединениями с природным органическим веществом [1, 2].

Крупнейшим источником воздушного промышленного загрязнения в регионе проводимых исследований служат предприятия Кольской горно-металлургической компании (КГМК) ОАО “Норильский никель”. За последние 8 лет в плавильном цехе площадки Мончегорска проведен ряд мероприятий, направленных на снижение выбросов в атмосферу до уровня ПДК. Данные о современном уровне выбросов основных поллютантов (SO₂, Cu и Ni) по площадке Мончегорск (прежнее название – комбинат “Североникель”) и динамика их снижения за последние десятилетия приведены в работе [3]. Оценка современ-

ного состояния и ретроспективный анализ химического состава снегового покрова в радиусе 11 км от источника выбросов показали [3], что содержание тяжелых металлов в талых водах по-прежнему аномально высокое по сравнению с фоновыми территориями, несмотря на принятые меры по модернизации производства.

Влияние талых вод на состояние экосистем Севера, чувствительных даже к незначительному изменению техногенной нагрузки, очевидно, поскольку период снегонакопления здесь достигает 180 дней в году. Цель данного исследования – моделирование изменения форм нахождения элементов, в частности ТМ и алюминия, в составе растворенной части талых вод вблизи площадки Мончегорск при различной аэротехногенной нагрузке и проведении рекультивационных работ в условиях действующего производства.

Исследование выполнено с применением программного комплекса (ПК) “Селектор”, разработанного под руководством проф. И. К. Карпова (Институт геохимии им. Виноградова СО РАН, Иркутск), версии 2007 г. [4]. Программный комплекс снабжен системой встроенных баз термодинамических данных и модулем формирования моделей различной сложности. Используемый алгоритм [5] позволяет производить расчеты сложных химических равновесий в изобарно-изотермических, изохорических и адиабатических условиях в мультисистемах, которые одновременно могут включать водный раствор электролита, газовую смесь, жидкие и твердые углеводороды, минералы в виде твердых растворов и однокомпонентных фаз, расплавы и плазму.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С начала 1990-х годов у Института проблем промышленной экологии Севера (ИППЭС) КНЦ РАН (г. Апатиты) существует сеть мониторинговых площадок, расположенных на разном удалении от площадки Мончегорск по юго-западному градиенту. Снегосъемка (отбор снеговых кернов) на мониторинговых площадках проводится ежегодно в период максимального снегонакопления (начало апреля). Пробоотборник представляет собой трубу из орг-

стекла диаметром 11 см. Отбор проб ведется в трех повторностях. Сразу после оттаивания проб и доведения температуры пробы до температуры лабораторного помещения определяется кислотность вод потенциометрическим методом без предварительной фильтрации. Затем каждая проба фильтруется через бумажный фильтр “синяя лента” (диаметр пор 1–2.5 мкм). Анализ фильтрата проводится методами атомно-эмиссионной (K, Na) и атомно-абсорбционной (Ca, Mg, Zn, Mn, Cu, Ni, Al, Fe) спектрометрии, содержания общего фосфора, фосфатов, кремния и NH_4^+ – методом фотоколориметрии, общего углерода – бихроматным или перманганатным методом; определение анионного состава вод, включающего NO_3^- , SO_4^{2-} и Cl^- , – методом ионообменной хроматографии.

В данной работе использованы результаты анализа проб талых вод, отобранных на техногенных пустошах в 3 км по юго-западному градиенту от источника выбросов. За основу выбора результатов анализа для физико-химического моделирования взят широко применяемый в экологических исследованиях балансовый метод, по которому разность между суммой катионов (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ и H^+) и суммой анионов минеральных кислот (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-), выраженных в нормальных концентрациях, принимается за концентрацию анионов органических кислот. Выбор результатов анализа для моделирования осуществлялся для проб с эквивалентным отношением суммы катионов и суммы анионов минеральных кислот. При исследовании химического состава талых вод на мониторинговых площадках полученные результаты разбиты на два периода – до и после 2000 г., поскольку именно в этот период резко снизились выбросы на площадке Мончегорск.

В непосредственной близости от мониторинговых площадок с 2003 г. Мончлеххоз под научным руководством ИППЭС проводит восстановительные работы по рекультивации техногенных пустошей с применением различных методов. Все участки расположены вдоль трассы Санкт-Петербург – Мурманск и подвержены засолению из-за применения хлорида натрия для предотвращения оледенения

трассы. Распределение насыпного грунта по рекультивируемой территории проводилось из расчета 2 тыс. т/га. Во всех случаях проводилось известкование грунта доломитом ($\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$) в дозах 2 т/га. Сопоставление в данной работе проводилось по следующим участкам: 1) контроль – участок техногенной пустоши в непосредственной близости к участкам рекультивации; 2) А – участок техногенной пустоши, где для рекультивации применялся осадок сточных вод очистных сооружений (ОС) г. Мончегорска (с известкованием). На состав талых вод влияют известкование и засоление (отмечено повышение концентрации Са, Mg, Na, Cl^-), но величина рН при этом близка к контролю; 3) В – участок техногенной пустоши, где для рекультивации применялся осадок сточных вод ОС Мончегорска (с известкованием), но состав талых вод и величина рН близки к контролю; 4) С – участок техногенной пустоши, где для рекультивации применялся торф (с известкованием), что привело к резкому повышению показателя кислотности талых вод ($\text{pH} > 8$).

В ходе ежегодных мониторинговых исследований определяется полный гидрохимический состав талых вод. В данной работе в качестве ключевых элементов выбраны Cu, Ni, Fe, Al как основные компоненты выбросов медно-никелевого комбината [6, 7]. Натрий добавлен в перечень как показатель засоления участков, Са и Mg – для оценки эффективности мелиоративных мер (внесение доломита). Кроме того, Na, Са и Mg – сопутствующие компоненты выбросов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка ионного баланса талых вод, полученного прямым аналитическим определением

Как свидетельствуют данные табл. 1, снижение техногенной нагрузки не оказало существенного влияния на ионный баланс, но кислотность талых вод изменялась в широких пределах ($\text{pH} 4.22\text{--}5.39$).

Известкование и засоление участков, расположенных вблизи трассы, способствовало значительному повышению минерализации талых вод, на что указывают суммарные

ТАБЛИЦА 1

Химический состав талых вод, выбранных для моделирования, мкг-экв/л

Год отбора	рН	Суммарное содержание	
		катионов	анионов
<i>Техногенная пустошь</i>			
1996	4.73	125	111
1998	4.83	84	77
2002	4.22	112	101
2004	5.05	83	72
2005	5.19	104	108
2006	4.61	86	85
2007	5.39	81	86
2009	4.84	76	87
2011	4.86	91	96
2012	5.39	90	92
<i>Участки рекультивации</i>			
Контроль (2005)	5.19	104	108
А (2005)	5.15	1254	1588
В (2005)	5.06	203	429
С (2005)	8.36	999	1068

значения катионной и анионной форм (см. табл. 1). Существенные различия отмечаются в отношении выпадений сульфат-ионов: нагрузка на участки в 8 раз выше по сравнению с контролем. Также значительны различия в концентрации Са и Mg в контроле и на участках рекультивации, что может быть связано с применением известкования и поступлением соединений этих элементов в снеговой покров за счет восходящих капиллярных потоков в периоды оттепелей.

Реконструкция химического состава талых вод методами физико-химического моделирования

В работах [8, 9] построены термодинамические модели природных вод, в основе которых лежит расчет равновесного состояния системы водный раствор – атмосфера. В этом случае при моделировании фиксируется (задается) содержание элементов катионной части раствора (Na, K, Ca, Mg, Fe) и некоторых элементов анионной части (P, Cl, N, S, Si), концентрации которых соответствуют аналитическим. Содержание других элементов в составе анионной части раствора,

(С, Н и О) определяется в процессе расчета термодинамической модели. Максимально возможное соответствие аналитически определенных и расчетных равновесных значений рН достигается варьированием содержанием CO_2 и O_2 как входных параметров модели. Таким образом, достигается не только полная сопоставимость расчетных и аналитических значений химических параметров природных вод, но и оценивается реальная степень насыщения природной воды газовыми компонентами атмосферного воздуха. Такой подход ранее [9–11] был успешно опробован нами в рамках системы Al–B–Br–Ar–He–Ne–C–Ca–Cl–F–K–Mg–Mn–N–Na–P–S–Si–Sr–Cu–Zn–H–O– e^- , где e^- – электрон. В работе использовалась модель, прошедшая верификацию на очень многих объектах. Кроме того, мы использовали возможности ПК “Селектор” для испытания решения задач по этой модели на достоверность и надежность в условиях неопределенности. Результаты таких исследований представлены в работах [10, 12].

Натрий, калий. Для s-элементов характерен ионный тип связи и слабо выраженная способность к комплексообразованию, поэтому они характеризуются максимальной долей истинно растворенной фракции в природных водах. Результаты моделирования талых вод показали, что Na и K присутствуют в растворе главным образом в виде свободных (гидратированных) ионов (более 99 % по всем исследованным водам).

Кальций, магний. Для соединений указанных элементов характерна слабо выраженная склонность к гидролизу в условиях природных вод. Расчеты сосуществующих форм Ca и Mg в поверхностных водах показали [2], что в отсутствие органических лигандов наибольший вклад в комплексообразование вносят карбонатные и гидрокарбонатные ионы, однако более 80 % обоих металлов находится в виде незакомплексованных ионов. Наши данные моделирования также показали абсолютное доминирование свободных ионов Ca и Mg в водах на всех исследуемых участках.

С повышением минерализации вод возрастает электростатическое взаимодействие между разнозарядными ионами, что приводит к образованию ионных пар или ассоциатов $[\text{CaHCO}_3]^+$, $[\text{MgHCO}_3]^+$, $[\text{MgCO}_3]^0$,

$[\text{CaSO}_4]^0$, $[\text{MgSO}_4]^0$ [13]. Такого рода ионные пары и ассоциаты мы отмечаем при моделировании талых вод с высокой минерализацией (участки рекультивации А и С), но их доля (за редким исключением) не превышает 1 % от общего содержания.

Алюминий. Как следует из данных табл. 2, для Al характерна высокая вариабельность форм его нахождения в составе талых вод. При анализе форм этого элемента в составе природных вод в первую очередь изучается его присутствие в форме Al^{3+} – наиболее токсичной для биоты. Наши результаты мо-

ТАБЛИЦА 2

Долевое распределение Al в талых водах по основным химическим формам, %

Параметры	Год отбора			
	1996	2002	2012 (1)	2012 (2)
рН	4.73	4.22	5.19	5.39
E_h , В	0.91	0.90	0.94	0.94
<i>Техногенная пустошь</i>				
AlO_2^-	*	*	0.2	0.8
HAIO_2^0	0.4	0.2	3.8	8.7
Al(OH)^{2+}	35.3	30.4	47.8	43.2
Al(OH)_2^+	4.4	3.0	17.1	24.5
Al(OH)_3^0	0.3	*	2.7	6.1
Al(OH)_4^-	*	*	0.2	0.6
AlSO_4^+	*	*	*	*
$\text{Al(SO}_4)_2^-$	*	*	*	*
Al^{3+}	59.5	66.2	28.1	16.1
<i>Участки рекультивации</i>				
	А	В	С	Контроль
рН	5.15	5.06	8.36	5.19
E_h , В	-0.09	-0.07	-0.21	0.91
Форма				
AlO_2^-	0.1	0.1	24.7	0.2
Al(OH)^{2+}	47.4	45.5	1.3	47.7
Al(OH)_2^+	14.6	11.2	7.6	16.9
Al(OH)_3^0	2.0	1.2	19.4	2.7
Al(OH)_4^-	0.1	*	19.4	0.3
AlSO_4^+	*	0.2	*	*
$\text{Al(SO}_4)_2^-$	*	*	*	*
Al^{3+}	32.8	40.0	*	28.5
$\text{AlCH}_3\text{COO}^{2+}$	–	–	*	–
HAIO_2^0	2.9	1.8	27.5	3.8

Примечание. Здесь и в табл. 3, 4: * – содержание элемента <0.01 %.

делирования показали значительную вариативность доли этой формы Al, причем перераспределение форм в немалой степени зависит от кислотности талых вод. Так, снижение азротехногенной нагрузки способствовало повышению показателя кислотности талых вод на территории техногенной пустоши с рН 4.22 в 2002 г. до рН 5.39 в 2012 г. Доля свободной ионной формы Al при этом снизилась с 66.2 до 16.06 %. Следует упомянуть, что относительно высокая доля ионной формы Al при рН < 5 обусловлена ограничением комплексообразования с функциональными группами слабых кислот из-за подавления диссоциации слабокислотных групп при повышенной кислотности.

Более выраженное снижение доли свободной ионной формы Al предполагается при повышении рН талых вод в результате известкования, например, на участке С – до 0.05 %, где кислотность возрастает до рН 8.36. При повышении рН вод степень связывания металлов в комплексы увеличивается, однако при этом может проявляться конкурирующее действие процессов гидролиза, особенно в случае многозарядных катионов [2]. Наши результаты моделирования подтверждают это предположение, в частности, относительно перераспределения форм в сторону повышения доли Al в молекулярной форме (Al(OH)₃, Al₂O₃). При повышении щелочности вод в ходе известкования содержание анионных форм Al (AlO₂⁻, Al(OH)₄⁻) также возрастает.

Медь. Для Cu характерна высокая комплексообразующая способность, но конкурирующее влияние оказывают другие комплексообразователи, такие как Al и Fe, а также анионный состав раствора. Зона растворенной в воде меди, представленной преимущественно в виде ионов Cu²⁺, характерна для кислой среды, что наблюдается в случае талых вод пустоши. При этом фиксируется интересное перераспределение форм Cu в талых водах после применения рекультивационных мер. Так, если на участках нетронутой техногенной пустоши во все годы доминирует Cu²⁺, то на участках рекультивации прогнозируется преобладание восстановленной формы Cu⁺ (табл. 3). Можно предположить, что в талых водах содержатся соединения с вы-

ТАБЛИЦА 3

Долевое распределение Cu и Ni в талых водах по основным химическим формам на участках рекультивации, %

Формы	Участки			
	А	В	С	Контроль
Медь				
Cu ⁺	63.6	98.1	77.8	*
Cu ²⁺	*	*	*	99.8
CuOH ⁺	*	*	*	0.2
HCuO ₂ ⁻	–	*	*	*
CuCH ₃ COO ⁰	–	–	*	–
CuCl ⁰	16.8	1.7	12.5	*
CuCl ₂ ⁻	19.6	0.1	9.7	–
CuCl ₃ ²⁻	*	*	*	–
CuCl ⁺	*	*	*	*
CuCl ₂ ⁰	*	*	*	*
CuCl ₃ ⁻	*	–	–	–
Никель				
Ni ²⁺	>99.9	>99.9	>99.9	>99.9
NiOH ⁺	*	*	*	*
NiO ⁰	*	*	*	*
HNiO ₂ ⁻	*	*	*	*

Примечание. Обозн. см. табл. 2.

раженными восстановительными свойствами, например аммиак, сероводород, метан, а источником их выделения служит насыпной грунт, применяемый для рекультивации. Восстановительными свойствами обладает также сернистый ангидрид – один из основных компонентов выбросов. На наличие восстановителей указывают и полученные при моделировании значения E_h (окислительно-восстановительного потенциала) системы, а именно их сдвиг в отрицательную область для талых вод на участках рекультивации.

На территориях, подверженных засолению, предполагается миграция меди с талыми водами в виде хлоридных комплексов. Так, доля меди в виде анионного комплекса CuCl₂⁻ на участке А может превышать 19 %, а более 16 % Cu может быть связано в молекулярную форму CuCl⁰. Степень закомплексованности Cu в талых водах выше по сравнению с Ca, Mg или Ni, но существенно ниже, чем для Al или Fe, по-видимому, из-за конкурирующего влияния последних.

ТАБЛИЦА 4

Долевое распределение Fe в талых водах по основным химическим формам, %

Формы	Год отбора			
	1996	2002	2012 (1)	2012 (2)
<i>Техногенная пустошь</i>				
Fe ²⁺	*	*	*	*
FeSO ₄ ⁰	*	*	*	*
Fe(OH) ₃ ⁰	0.2	0.2	0.6	0.9
FeSO ₄ ⁺	*	*	*	*
Fe(OH) ₄ ⁻	*	*	*	*
Fe ³⁺	*	*	*	*
FeOH ²⁺	4.8	6.2	1.7	1.0
FeOH ⁺	*	*	*	*
FeO ⁺	92.8	91.9	91.6	88.7
HFeO ₂ ⁰	2.2	1.7	6.2	9.4
FeO ₂ ⁻	*	*	*	*
FeCl ⁺	*	*	*	*
FeCl ²⁺	*	*	*	*
<i>Участки рекультивации</i>				
	A	B	C	Контроль
Fe ²⁺	99.9	99.1	99.8	*
FeSO ₄ ⁰	0.1	0.9	*	*
Fe(OH) ₃ ⁰	*	*	*	0.6
FeSO ₄ ⁺	—	—	—	*
Fe(OH) ₄ ⁻	—	—	*	*
Fe ³⁺	*	—	—	*
FeOH ²⁺	*	*	*	1.7
FeOH ⁺	*	*	0.1	*
FeO ⁺	*	*	*	91.6
FeO ⁰	*	*	*	—
HFeO ₂ ⁰	*	*	*	6.1
FeO ₂ ⁻	0.1	—	*	*
FeCl ⁺	*	*	0.1	*
FeCl ²⁺	—	—	—	*
FeCl ₂ ⁰	*	—	*	—
FeCHO ₂ ⁺	*	*	*	—

Примечание. Обозн. см. табл. 2.

Железо, никель. Данная подгруппа включает триаду *d*-элементов, входящих в семейство железа (Fe, Co, Ni). В ряду Fe–Co–Ni с возрастанием заряда ядра атомов уменьшается число непарных электронов в *d*-подуровне, что обуславливает снижение в целом химической активности и комплексоб-

разующей способности в частности. По всем исследованным пробам мы прогнозируем абсолютное преобладание ионной формы Ni²⁺ (см. табл. 3). В работе [2] определено, что зона устойчивого состояния Ni²⁺ в природных водах распространяется вплоть до рН ~ 9. Значения данного показателя для исследуемых нами талых вод укладываются в этот диапазон.

Железо в талых водах характеризуется разнообразием форм. Как и в отношении Cu, предполагается перераспределение его форм в сторону преобладания восстановленной формы после принятия рекультивационных мер (табл. 4). Если на участках техногенной пустоши доминирует окисленная форма FeO⁺ (до 93 %), то на участках рекультивации – восстановленная форма Fe²⁺ (до 99.9 %). Часть Fe представлена в виде гидроксокомплексов, сульфидных и хлоридных комплексов, однако их концентрация пренебрежительно мала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Снижение аэротехногенной нагрузки и минерализация талых вод в результате применения рекультивационных мер существенно влияют на формы миграции ТМ и АІ с тенденцией перераспределения форм в сторону уменьшения доли простых катионных форм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Florence T. M. // Talanta. 1982. Vol. 5. P. 345–364.
- 2 Линник П. Н., Набиванец Б. И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеоиздат. 1986. 271 с.
- 3 Kashulina G., Caritat P., Reimann C. // Atmosph. Environ. 2014. Vol. 89. P. 672–682.
- 4 Чудненко К. В. Теория и программное обеспечение метода минимизации термодинамических потенциалов для решения геохимических задач: Автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. Иркутск, 2007.
- 5 Чудненко К. В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Гео, 2010. 287 с.
- 6 Gregurek D., Reimann C., Stumpfl E. F. // Sci. Total Environ. 1998. Vol. 221. P. 189–200.
- 7 Касиков А. Г., Арешина Н. С., Мальц И. Э. // Хим. технол. 2010. № 2. С. 110–116.
- 8 Крайнов С. Р., Шваров Ю. В., Гричук Д. В., Добровольский Е. В., Соломин Г. А., Борисов М. В., Рыженко Б. Н., Матвеева Л. И., Лялько В. И., Швец В. Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии. М.: Недра, 1988. 254 с.

- 9 Мазухина С. И., Маслобоев В. А., Чудненко К. В., Бычинский В. А., Сандимиров С. С. // Химия уст. разв. 2009. Т. 17, № 1. С. 51–59.
- 10 Мазухина С.И. Формирование поверхностных и подземных вод Хибинского горного массива. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2012. 173 с.
- 11 Горбачева Т. Т., Мазухина С. И. // Метеорология и гидрология. 2014. № 2. С. 69–77.
- 12 Мазухина С. И., Маслобоев, В. А. // Формирование основ современной стратегии природопользования в Евро-Арктическом регионе. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2005. С. 383–395.
- 13 Алекин О. А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеиздат. 1970. 444 с.

