

Науки о Земле

УДК 550.46(470.21): 556.114
DOI: 10.21209/2227-9245-2021-27-5-6-16

ФОРМЫ МИГРАЦИИ НИКЕЛЯ И МЕДИ В УЛЬТРАПРЕСНЫХ ВОДАХ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ КОЛЬСКОГО РЕГИОНА

NICKEL AND COPPER MIGRATION FORMS OF ULTRAFRESH WATERS IN THE KOLA REGION CENTRAL PART



Д. А. Воробьёва,
Национальный исследовательский
Томский политехнический
университет, г. Томск
vorobeyda18@gmail.com

D. Vorobeva,
National Research Tomsk
Polytechnic University, Tomsk



З. А. Евтюгина,
Апатитский филиал Мурманского
государственного технического
университета, г. Апатиты
zina_evt@mail.ru

Z. Evtyugina,
Murmansk State Technical
University, Apatity Branch, Apatity

Представлены результаты исследования вод, состав которых формируется в различных гидрохимических и экологических условиях. Все исследуемые воды ультрапресные: минерализация вод ручьёв и родника не превышает 30 мг/л, воды оз. Имандра в точках опробования – 40 и 73 мг/л. Все воды – кальциевые гидрокарбонатные, однако воды озера имеют повышенные содержания сульфат-иона, хлорид-иона и особенно натрия. Такой состав обусловлен влиянием сточных вод Кольской ГМК. Выявлено, что ручей «7 км» – это разгрузка, в основном, подземных вод; однако, судя по концентрациям тяжёлых металлов и алюминия, латеральный сток почвенных вод аэротехногенно трансформированного ландшафта также принимает участие в формировании состава вод ручья. Для всех исследуемых вод валовые концентрации Ni и Cu почти не изменяются после фильтрации через мембранный фильтр размером пор 0,45 мкм; то есть эти металлы мигрируют в растворённой форме (совокупность коллоидной и истинно растворённой форм). Показано сходство результатов определения миграционных форм Ni и Cu в ультрапресных водах экспериментальным и расчёты методами. Так, согласно оценке соотношения взвешенной, коллоидной и истинно растворённой форм меди и никеля по результатам эксперимента с использованием фильтрации и равновесного диялиза, в рассматриваемых водах истинно растворённая форма миграции Ni и Cu является преобладающей. Применение физико-химического моделирования с использованием программного комплекса *HydroGeo* позволило показать, что никель мигрирует преимущественно в виде иона Ni^{2+} , а медь – в соединении с органическими лигандами $\text{Cu}(\text{ФК})$ и $\text{Cu}(\text{ФК}_2)^2-$. Кроме того, выявлено, что с увеличением значения pH вод увеличивается доля комплексных соединений и уменьшается количество простых ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} .

Ключевые слова: формы миграции; никель; медь; химический состав; природные воды; Кольский регион; озеро Имандра; эксперимент; фильтрация; моделирование

The article presents the waters study results, the composition of which is formed in various hydrogeochemical and ecological conditions. All investigated waters are ultrafresh: TDS of streams and springs does not exceed 30 mg/l, water of Lake Imandra at sampling points is 40 and 73 mg/l. All waters are calcium bicarbonate, but the lake's waters have an increased content of sulfate ion, chloride ion, and especially sodium. This composition is due to the influence of wastewater from the Kola MMC. It is shown that the 7 km stream is mainly groundwater discharge; however, judging by the concentrations of heavy metals and aluminum, the lateral soil water runoff also takes part in the formation of the stream's water composition. For all studied waters, the gross concentrations of Ni and Cu hardly change after filtration through a membrane filter with a pore size of 0.45 μm, that is, these metals migrate in a dissolved form (a combination of colloidal and truly dissolved forms). The similarity of the results of determining the migratory forms of Ni and Cu in ultra-fresh waters by experimental and calculation methods is shown. Therefore, according to the assessment of the ratio of suspended, colloidal and truly dissolved forms of copper and nickel based on the results of an experiment using filtration and equilibrium dialysis,

in the waters under consideration, the truly dissolved form of migration of Ni and Cu is predominant. The application of physicochemical modeling using the HydroGeo software package made it possible to show that nickel migrates mainly in the form of the Ni^{2+} ion, and copper in combination with the organic ligands Cu(FA) and $\text{Cu(FA}_2\text{)}^{2-}$. In addition, it was found that with an increase in the pH value of waters, the proportion of complex compounds increases and the amount of simple ions Ni^{2+} and Cu^{2+} decreases

Key words: forms of migration; nickel, copper; chemical composition; natural waters; Kola region; Lake Imandra; experiment; filtration; modeling

Введение. Химические элементы в природных водах мигрируют во взвешенной, коллоидной и истинно растворённой формах. Миграционные формы химических элементов в природных водах устанавливают расчётными и экспериментальными методами. Расчётными методами, например, устанавливают растворённые формы миграции химических элементов на основе положения о том, что ион-комплексообразователь взаимодействует с лигандом и образует соединение [9]. Среди экспериментальных методов чаще применяются диализ и фильтрация, использование которых позволяет выделить взвешенную, коллоидную и истинно растворённую формы нахождения химических элементов в природных водах. К взвесям относят частицы, имеющие размер 0,45...0,5 мкм, частицы меньшего размера – коллоидные и растворённые формы. Границу между ними в большинстве случаев провести трудно, однако M. I. Nystrand, P. Österholm, H. Ren [17; 18] определяют ее как 0,001 мкм.

Процессы миграции элементов и их распределение при взаимодействии воды и пород невозможно правильно интерпретировать и прогнозировать, не зная их миграционных форм в природных водах различного химического состава [8]. Разные миграционные формы одного и того же химического элемента имеют иногда различную степень токсического воздействия, что необходимо учитывать при исследованиях в области охраны окружающей среды [1; 4]. Оценить опасность загрязнения на основе определения только валового содержания невозможно. Ионы тяжёлых металлов, несвязанные в комплексы, являются в большинстве случаев токсичными. Катионные формы, например меди (Cu^{2+} , CuOH^+ , $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$), существенно опаснее её нейтральных или анионных форм. В то же время связывание меди в металлоганические соединения резко понижает их вредное воздействие. Этот факт является весьма важным при оценке экологого-геохими-

ческого состояния природных вод, особенно в зоне влияния сбросов и выбросов горнодобывающих и горно-перерабатывающих предприятий, как, например, в Кольском регионе (синоним – Мурманская область).

Экспериментальное определение форм миграции химических элементов в почвенных (лизиметрических) водах в Кольском регионе проводила Т. Т. Горбачева (с соавторами) [10]. Физико-химическое моделирование с использованием программного комплекса Селектор для определения миграционных форм химических элементов в некоторых водных объектах региона осуществлено С. И. Мазухиной [12]. Представленные в статье результаты определения форм меди и никеля в водах Кольского региона как экспериментальным, так и расчётным методами, получены впервые.

Целью работы является характеристика химического состава и определение миграционных форм никеля и меди в ультрапресных водах экспериментальным и расчётным методами.

Объекты и методы. Опробование природных вод проводилось в июле 2016 г. в различных зонах влияния Кольской ГМК (горно-металлургической компании) – бывшего комбината «Североникель» (площадка Мончегорск) (рис. 1).

Первый объект – родник «Горный» («Габбрский») находится примерно в 4,5 км от комбината. ТERRитория выше выхода подземных вод лишена древесного яруса, напочвенный покров и органогенный горизонт почв смыты дождевыми и талыми водами. Следующим объектом опробования является микроручей (ширина 0,3...0,5 м), названный нами «7 км», не имеющий чётко выраженного русла, поскольку меандрирует среди кочкарника, зарослей ивы и карликовых берёз пушицевого болота. Предполагалось, что ручей отчасти дренирует примыкающий к заболоченной долине ручья разрушающийся лесной ландшафт – техногенное редколесье – еловый сухостой с редкими берёзами.

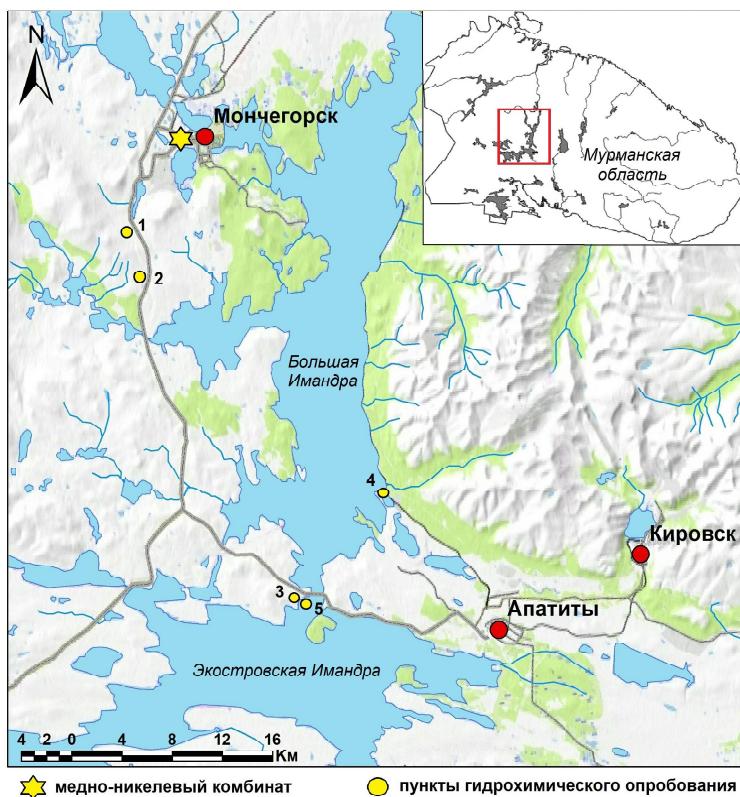


Рис. 1. Карта-схема пунктов гидрохимического опробования: 1 – родник «Горный» («Габбрский»); 2 – ручей «7 км»; 3 – ручей КМП; 4 – Большая Имандра (станция Хибины); 5 – Экостровская Имандра (КПМ) / Fig. 1. Schematic map of hydrochemical sampling points: 1 – «Gornyj» («Gabbrskyj») spring; 2 – «7 km» stream; 3 – CMP stream; 4 – Bol'shaya Imandra (Khibiny station); 5 – Ecostrovskaya Imandra (CMP)

Третий объект опробования – это воды ручья КМП (комплексного мониторингового полигона), примерно 36...38 км в южном-юго-западном направлении от промплощадки Мончегорск. Ручей впадает в Экостровскую Имандру у гостиничного комплекса «Тиетта». Видимых признаков техногенного воздействия на почвенно-растительный покров не выявлено. В целом, ручей (ширина 1...2 м) формируется в заболоченной депрессии. Приусьевой участок ручья представлен еловым лесом с примесью берёзы.

Из оз. Имандра отобраны две пробы – воды Большой Имандры (у железнодорожной станции Хибины, недалеко от дамбы хвостохранилища АНОФ-2 (апатит-нефелиновой обогатительной фабрики) и Экостровской Имандры (у пристани гостиничного комплекса «Тиетта», неподалеку от места опробования ручья КМП).

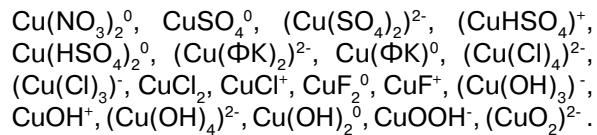
Пробы воды отбирались в полиэтиленовые бутыли объемом 0,5 л для определения ионного состава вод и в два флакона по 50 мл для исследования микрокомпонентного состава. Одна из проб отбиралась без фильтрации, вторая фильтровалась в полевых условиях через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм с использованием шприца. Для экспериментального определения миграционных форм химических элементов для проб, отобранных в 2014 г., в лабораторных условиях проведена процедура равновесного диализа. Для этого диализный мешок с размером пор 0,001 мкм, заполненный деионизированной водой, помещался в предварительно промытый сосуд для диализа. Сосуд заполнялся исследуемой водой и плотно закрывался крышкой. Далее проба выдерживалась в течение 24 ч, после чего проводилось определение химического со-

става внутренней (вода внутри диализного мешка) и внешней (вода вне диализного мешка) среды методом ICP-MS. Проведение таких полевых и лабораторных экспериментов позволило определить соотношение взвешенной ($> 0,45$ мкм), коллоидной фракций ($0,45\ldots 0,001$ мкм), а также истинно растворённой формы ($< 0,001$ мкм).

Химический анализ вод осуществлялся в проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрохимии Томского политехнического университета. Для определения макрокомпонентного состава вод использованы следующие методы анализов: титриметрия, фотоколориметрия, пламенная фотометрия, потенциометрия, турбидиметрия, жидкостная хроматография. Микрокомпонентный состав вод определялся масс-спектрометрическим методом с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS). Определения $C_{опр}$ выполняли методом высокотемпературного каталитического окисления соединений углерода до диоксида углерода на анализаторе *Liquid TOC* компании *Elementar* с детектором инфракрасного излучения. Химический состав пробы воды ручья «7 км» 1987 г., представленный в табл. 1, определялся по методикам, изложенным в Руководстве по химическому анализу поверхностных вод суши [13]; K, Na, Ca, Mg, Cu, Ni, Fe, Mn, Zn, Al – методом атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектрометрии¹.

Для расчёта растворённых форм миграций применено физико-химическое моделирование с использованием программного комплекса *HydroGeo* М.Б. Букаты [2]. Для оценки форм миграции Ni и Cu созданы две модели, в которые включены следующие ионы: H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Al^{3+} , OH^- , Cl^- , $(SO_4)^{2-}$, $(FK)^{2-}$, $(HCO_3)^-$, F^- , $(NO_3)^-$, H_2O^0 , SiO_2^0 . Учитывая исследования Г. М. Варшал, Т. К. Велюхановой, И. Я. Кощеевой [3], полагаем, что основная масса органического вещества в ультрапресных водах Кольского региона представлена фульвокислотами (ФК). Содержания ФК рассчитывались из концентраций органического углерода ($C_{опр}$) по специальной методике [5, 13].

Для моделирования форм миграции Cu в модель включили 24 ассоциата: $(CuHCO_3)^+$, $Cu(HCO_3)_2^0$, $CuCO_3^0$, $(Cu(CO_3)_2)^{2-}$, $(CuNO_3)^+$,



Для моделирования форм миграции Ni включили 28 ассоциатов: $(NiHCO_3)^+$, $Ni(HCO_3)_2^0$, $NiCO_3^0$, $(Ni(CO_3)_2)^{2-}$, $(NiNH_3)_2^{2+}$, $(Ni(NH_3)_2)^{2+}$, $(Ni(NH_3)_6)^{2+}$, $(Ni(NH_3)_5)^{2+}$, $(Ni(NH_3)_4)^{2+}$, $(Ni(NH_3)_3)^{2+}$, $(NiNO_3)^+$, $Ni(NO_3)_2^0$, $NiSO_4^0$, $(Ni(SO_4)_2)^{2-}$, $(NiHSO_4)^+$, $Ni(HSO_4)_2^0$, $(Ni(FK)_2)^{2-}$, $NiFK^0$, $NiCl_2$, $NiCl^+$, NiF^+ , NiF_2 , $NiOH^+$, $(Ni(OH)_3)^-$, $Ni(OH)_2^0$, $(Ni(OH)_4)^{2-}$, $(Ni_2OH)^{3+}$, $(Ni_4OH)_4^{4+}$.

Результаты исследования и их обсуждение. Химический состав ультрапресных вод центральной части Кольского региона и концентрации микрокомпонентов до и после фильтрации через мембранный фильтр 0,45 мкм представлены в табл. 1. Для всех исследуемых вод концентрации Ni и Cu почти не изменяются после фильтрации через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм, то есть, эти металлы мигрируют в растворённой форме (совокупность коллоидной и истинно растворённой форм). К металлам, содержащим которых в водах родника и двух ручьёв почти не изменяется, после фильтрации через мембранный фильтр присоединяется Al, а для ручья «7 км» – Fe, Mn. Концентрации Al, Fe, Mn в водах оз. Имандря после фильтрации значительно изменяются, что свидетельствует о том, что указанные элементы в рассматриваемых водах мигрируют преимущественно во взвешенной форме. Доля взвешенных форм в водах Большой Имандря и Экостровской Имандря составила соответственно: для Fe 76 и 68%; Mn – 53 и 95%; Al – 72 и 45%.

Все рассматриваемые воды ультрапресные, минерализация вод ручьёв и родника не превышает 30 мг/л, а для вод оз. Имандря составляет 40 и 73 мг/л. По катионному составу воды кальциевые, кроме вод оз. Имандря, где в составе преобладает ион натрия. По анионному составу все воды гидрокарбонатные. Однако в водах оз. Имандря отмечаются повышенные содержания сульфат-иона, хлорид-иона и особенно натрия. Такой состав обусловлен влиянием сточных вод Кольской ГМК (площадка Мончегорск), поскольку известно, что ещё в 2013 г. ГМК приступила к

¹ Евтюгина З. А., Копылова Ю. Г., Гусева Н. В. О формировании потоков веществ в аэробиогенном трансформированном лесном ландшафте // Вестник МГТУ. – 2018. – Т. 21, № 2. – С. 185–198.

реализации проекта «Утилизация солевого стока никелевого рафинирования», предполагающего прекращение сброса сульфатов и хлоридов натрия, бора в борной кислоте со сточными водами [7]. Концентрация бора в водах озера в июле 2016 г. в 25 и 30 раз пре-

вышала содержание в ручьях (ручей «7 км» – 0,0010 и ручей КМП – 0,0014 мг/л). Это показывает, что бор в водах оз. Имандра в основном техногенного происхождения, причём поступает не с территории водосбора, а со стоками медно-никелевого комбината.

Таблица 1 / Table 1

*Химический состав ультрапресных вод центральной части Кольского региона, мг/л /
Chemical composition of ultrafresh waters in the central part of the Kola region, mg/l*

Дата отбора / Date of sampling	Июль / July 1987	Июль / July 2016				
		Ручей «7 км» / Stream «7 km»	Родник «Гор- ный» / Spring «Gornyj»	Ручей КМП / Stream CMP	Озеро Б. Имандра (ст. Хибины) / B. Imandra lake (Khibiny station)	Озеро Э. Имандра (КМП) / E. Imandra lake (CMP)
pH	6,57	6,9	7,1	6,95	7,05	7,1
HCO ₃ ⁻	12,2	11,8	11,8	13,2	21	23,7
SO ₄ ²⁻	16,2	7,3	8,2	3,6	15	19,6
Cl ⁻	3,85	1	0,8	1,3	4	5,4
NO ₃ ⁻	0,55	<0,1**	1,2	<0,1**	<0,1**	<0,1**
F ⁻	н.д. / n.d.	0,003	0,003	0,05	0,29	0,33
Ca ²⁺	5,92	5,4	5,5	4,8	3	4,5
Mg ²⁺	1,23	1,1	0,61	0,85	0,61	0,89
Na ⁺	2,05	1,9	1,5	2,5	12,2	15,4
K ⁺	0,16	0,07	0,25	0,6	2,3	2,6
Fe*	н.д. / n.d.	0,02 / 0,016	0,005 / 0,0005	0,19 / 0,16	0,04 / 0,009	0,03 / 0,009
Mn*	0,005	0,0007 / 0,0002	0,0001 / 0,00003	0,01 / 0,004	0,01 / 0,006	0,01 / 0,0006
Al*	н.д. / n.d.	0,017 / 0,0167	0,0035 / 0,003	0,10 / 0,09	0,17 / 0,05	0,03 / 0,02
Ni*	0,054	0,045 / 0,042	0,0037 / 0,0037	0,0043 / 0,004	0,0035 / 0,0032	0,0041 / 0,0037
Cu*	0,016	0,017 / 0,016	0,0003 / 0,0002	0,0041 / 0,0038	0,0024 / 0,0024	0,0030 / 0,0026
Si*	2,18	4,74 / 4,59	4,37 / 4,14	6,38 / 6,22	1,13 / 1,09	0,16 / 0,16
C _{opr} / C _{org}	1,87	3,92	1,82	12	3,61	4,04
ФК / Fulvic acid (FA)	4,11	8,62	4,00	26,40	7,94	8,88

* – валовая концентрация / содержание после фильтрации через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм / gross concentration / content after filtration through a membrane filter with a 0.45 µm pore size;

** – в расчёты (в дальнейшем) на базе программного комплекса HydroGeo принимается половина предела обнаружения соединения; н.д. – нет данных / half of the connection detection limit is taken into calculations (hereinafter) based on the HydroGeo software package; n.d. – no data

Предприятия Кольской ГМК (площадка Мончегорск) снизили выбросы сернистого газа, меди и никеля по сравнению с 1990 г. в 5, 3 и 6 раз соответственно [6]. Для выяв-

ления изменения состава природных вод в связи со снижением техногенной нагрузки на трансформированные ландшафты сопоставлены данные опробования вод ручья в июле

1987 и в июле 2016 гг. Сравнение химического состава вод ручья 1987 и 2016 гг. (табл. 1) не позволяет сомневаться, что по сравнению с периодом наибольших объёмов пылегазовых выбросов в водах ручья «7 км» произошло снижение содержаний сульфат-иона, хлорид-ионов и калия, увеличилась концентрация кремния. Снижение содержания калия в водах ручья, возможно, связано с разрушением древесного яруса и увеличением площади не покрытой напочвенным покровом, что отмечено визуально одним из авторов статьи, которая проводила исследования в этом районе в 1987–1990 гг. Содержания Cu в водах ручья 1987 и 2016 гг. почти совпадают (0,016 и 0,017 мг/л), аналогично – Ni (0,054 и 0,045 мг/л). Содержания Al, Fe, Mn в этом ручье (опробование в летние периоды 1987–1990 гг.), так же как концентрации Ni и Cu, не изменились (согласно критерию Манна – Уитни различия не достоверны)². Отсутствие достоверных различий содержаний тяжёлых металлов в ручье в период наибольших объёмов выбросов и при снижении техногенной нагрузки связано с вымыванием этих металлов из почв в периоды интенсивных дождей (неопубликованные данные).

Единовременное (в один день) опробование в июле 2016 г. родниковых и ручьевых вод и последующие химические анализы показывают почти полное совпадение макрокомпонентного состава этих вод, за исключ-

ением нитрат-иона и калия. Это позволяет предполагать, что ручей «7 км», в основном, сформирован подземными водами, хотя ранее полагали, что ручей представляет собой сток, в основном, почвенных вод, поскольку абсолютные и относительные концентрации катионов (%-экв) в ручье и в почвенных (лизиметрических) водах подзолистой почвы, отбираемых на уровне почвообразующих пород (почвенный горизонт С) почти совпадали (Ca 59 – Mg 21 – Na 17 – NH_4^+ 2 – K 1 и Ca 55 – Mg 23 – Na 15 – K 6 – NH_4^+ 1 соответственно). Соотношение макрокатионов в современных водах ручья сходно с соотношением катионов в период наибольших объёмов выбросов³.

Судя по концентрациям тяжёлых металлов и алюминия в водах ручья, превышающих содержания этих микрокомпонентов в родниковых водах (Al – в 4,9 раз, Fe – 3,6, Mn – 7, Ni – 11 и Cu – в 80 раз в 2016 г.), латеральный сток почвенных вод также принимает участие в формировании состава вод ручья.

На примере родника «Горный» и ручья «7 км» в табл. 2 показано соотношение взвешенной, коллоидной и истинно растворённой форм меди и никеля в водах по результатам эксперимента с использованием фильтрации и равновесного диализа, а также общее содержание этих элементов, определенное из исходной (валовой) пробы и по сумме трех фракций.

Таблица 2 / Table 2

Распределение форм миграции никеля и меди в воде по результатам эксперимента с использованием фильтрации и равновесного диализа (мг/л) / Distribution of nickel and copper migration forms in water according to the results of the experiment (mg/l)

Элемент / Element	Формы миграции / Migration forms				
	Общая концентрация (валовая проба) / Gross (total sample)	Общая концентрация (сумма) / Gross (amount)	Взвешенная / Weighted	Коллоидная / Colloidal	Истинно растворённая / Truly dissolved
Родник «Горный» / Spring «Gorny»					
Ni	0,00332	0,00498	0,00032	0,00197	0,00269
Cu	0,00016	н.д. / n.d.	н.д. / n.d.	н.д. / n.d.	н.д. / n.d.
Ручей «7 км» / Stream «7 km»					
Ni	0,0462	0,0684	0,0030	0,0264	0,0390
Cu	0,0179	0,0176	0,0018	0,0044	0,0114

² Евтугина З. А., Копылова Ю. Г., Гусева Н. В. О формировании потоков веществ в аэрохимогенно трансформированном лесном ландшафте // Вестник МГТУ. – 2018. – Т. 21, № 2. – С. 185–198.

³ Там же.

В рассматриваемых водах растворённая форма миграции никеля и меди (совокупность коллоидной и истинно растворённой форм) преобладает над взвешенной фракцией и составляет 94...97 % для Ni и 90 % для Cu. Доминирующую роль среди растворённых фракций играет истинно растворённая форма: 58...60 % для Ni; 72 % для Cu. Находясь в растворённом состоянии, химические элементы могут мигрировать в форме простых ионов и комплексных соединений, что определяет, в том числе, и токсическое воздействие этих элементов на экосистему [8].

В табл. 3 представлены основные формы миграции никеля и меди в воде (%), рассчитанные по программе *HydroGeo*. Показано, что среди рассматриваемых соединений никеля (см. *Объекты и методы*: ассоциаты, выбранные для моделирования форм миграции) преобладающей формой миграции является ионная Ni^{2+} , её доля в исследуемых водах достигает 85 мольных % от суммы первого вида ионов в ассоциате – далее %. Только в водах ручья КМП, где наблюдается наибольшая (среди исследуемых вод) концентрация органического углерода (12 мг/л), преобладает органическая форма миграции $\text{Ni}(\text{ФК})$ – 52,1 %. На долю прочих соединений никеля: $(\text{NiHCO}_3)^+$, NiCO_3^- , NiSO_4^- , $(\text{Ni}(\text{ФК}))_2^{2-}$, $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2^-$ приходится 0,02...5,1 %.

В целом, в рассматриваемых водах преобладающими для меди являются соединения с органическими лигандами $\text{Cu}(\text{ФК})$ и $\text{Cu}(\text{ФК})_2^{2-}$, совокупная доля которых составляет 96,9...99,9 % в водах ручья КПМ. Доля неорганических форм миграции меди (Cu^{2+} , CuCO_3^- , $(\text{CuHCO}_3)^+$, CuOH^+ , CuSO_4) крайне низкая и составляет не более 2,1 %.

Таблица 3 / Table 3

Основные формы миграции никеля и меди в воде (%) по результатам расчётов по *HydroGeo* /
Main forms of nickel and copper migration in water (%) according to the results of the *HydroGeo* calculation

Дата отбора / Date of sampling	1987, июль / July			2016, июль / July		
	Форма миграции / Migration forms	Ручей «7 км» / Stream «7 km»	Родник «Горный» / Spring «Gorny»	Ручей «7 км» / Stream «7 km»	Ручей КМП / Stream СМР	Озеро Б. Имандра (ст. Хибины) / B. Imandra lake (Khiviny station)
Ni^{2+}	85,0	78,3	72,1	41,1	67,2	64,7
$\text{Ni}(\text{ФК}) / \text{Ni}(\text{FA})$	9,6	14,9	22,6	52,1	23,1	24,1
$(\text{NiHCO}_3)^+$	2,9	2,64	2,44	1,57	3,9	4,18
NiCO_3^-	1,04	3,25	1,89	1,37	4,3	5,08
NiSO_4^-	1,36	0,67	0,55	0,158	0,99	1,21
$(\text{Ni}(\text{ФК}))_2^{2-} / (\text{Ni}(\text{FA}))_2^{2-}$	0,066	0,16	0,40	3,71	0,48	0,57
$\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2^-$	0,030	0,027	0,025	0,018	0,071	0,085
$(\text{Cu}(\text{ФК}))_2^{2-} / (\text{Cu}(\text{FA}))_2^{2-}$	32,5	43,7	56,4	83,9	60,1	62,8
$\text{Cu}(\text{ФК}) / \text{Cu}(\text{FA})$	64,4	54,0	42,7	16,0	38,8	36,2
Cu^{2+}	2,31	1,14	0,55	0,051	0,46	0,39
CuCO_3^-	0,55	0,93	0,29	0,033	0,57	0,61
$(\text{CuHCO}_3)^+$	0,12	0,057	0,028	0,003	0,039	0,037
CuOH^+	0,074	0,13	0,039	0,004	0,044	0,042
CuSO_4	0,045	0,012	0,005	0,0002	0,008	0,009

Результат сравнения экспериментального (см. табл. 2) и расчётного (см. табл. 3) методов определения форм нахождения в водах Ni и Cu можно назвать рекогносцировочным. Для никеля сходство является приемлемым. Если принять во внимание, что в почти бесцветных водах фульвокислоты находятся в истинно растворённом состоянии [14] (воды родника и ручья «7 км» бесцветные и прозрачные), то результат сравнения экспериментального и расчётного методов определения форм нахождения в водах меди также является приемлемым.

Основные формы миграции элементов зависят не только от свойств самого элемента, но и от внешних факторов миграции (pH - Eh среды, активных концентраций лигандов). Кислотно-щелочные условия природных вод оказывают большое значение на миграцию элементов, особенно при наличии соответствующих лигандов. Так, с увеличением содержания pH в водах отмечается увеличение доли комплексных соединений и уменьшение количества простых ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} (рис. 2).

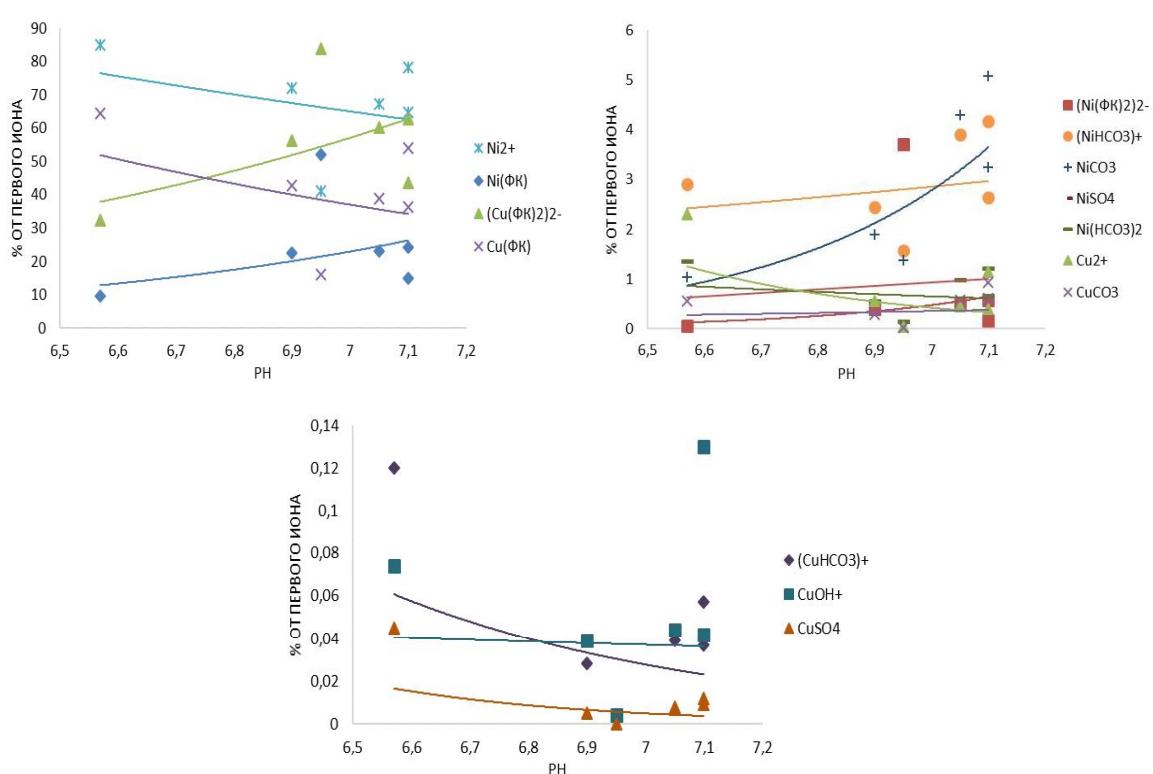


Рис. 2. Зависимость основных форм миграций никеля и меди в воде (%) от pH / Fig.2. Dependence of the nickel and copper migration forms in water (%) on pH

Заключение. Несмотря на то, что все рассмотренные водные объекты относятся к одному макрорегиону, химический состав вод формируется в различных локальных гидрохимических и экологических условиях. Все воды по составу кальциевые гидрокарбонатные, однако воды оз. Имандря имеют повышенные содержания сульфат-иона, хлорид-иона и натрия. Такой состав обусловлен влиянием сточных вод Кольской ГМК. От-

мечается существенное различие микрокомпонентного состава вод. Показано, что ручей «7 км» – это разгрузка, в основном, подземных вод, однако, судя по концентрациям тяжёлых металлов и алюминия, латеральный сток почвенных вод принимает участие в формировании состава вод ручья. Для всех исследуемых вод концентрации Ni и Cu почти не изменяются после фильтрации через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм, то

есть, эти металлы мигрируют в растворённой форме (совокупность коллоидной и истинно растворённой форм). К металлам, содержание которых в водах родника и двух ручьёв почти не изменяется, после фильтрации через мембранный фильтр присоединяется Al, а для ручья «7 км» – Fe, Mn.

По результатам эксперимента с использованием фильтрации и равновесного диализа, в водах родника и ручья в зоне интенсивного воздействия выбросов Кольской ГМК истинно растворённая форма миграции меди и никеля является преобладающей.

Расчёты растворённых форм миграции никеля и меди показывают, что никель мигрирует преимущественно в виде иона Ni^{2+} ,

а медь в соединении с органическими лигандами $\text{Cu}(\text{ФК})$ и $\text{Cu}(\text{ФК}_2)^{2-}$. При этом, с увеличением pH в водах отмечается увеличение доли комплексных соединений и уменьшение количества простых ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} .

Сравнение результатов экспериментального и расчётного методов определения форм нахождения в водах Ni и Cu можно назвать рекогносцировочным. Для никеля сходство является приемлемым. Поскольку фульвокислоты в бесцветных и прозрачных водах находятся в истинно растворённом состоянии, результат сравнения экспериментального и расчётного методов определения форм нахождения в водах меди также является приемлемым.

Благодарности

Авторы благодарят канд. геол.-минерал. наук Ю. Г. Копылову, главного инженера проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрохимии ТПУ, д-ра геол.-минерал. наук Н. В. Гусеву, директора Инженерной школы природных ресурсов ТПУ, а также сотрудников проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрохимии ТПУ за помощь в проведении химических анализов и полезные консультации

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-35-90077 (The reported study was funded by the RFBR, project number 19-35-90077)

Список литературы

1. Будников Г. К. Тяжелые металлы в экологическом мониторинге водных систем // Соросовский образовательный журнал. 1998. №5. С. 23–29.
2. Букаты М. Б. Геоинформационные системы и математическое моделирование. Томск: Изд. ТПУ, 2002. 75 с.
3. Варшал Г. М., Велоханова Т. К., Кощеева И. Я. Геохимическая роль гумусовых кислот в миграции элементов // Гуминовые вещества в биосфере / отв. ред. Д. С. Орлов. М.: Наука. 1993. С. 97–117.
4. Давыдова О. А., Климов Е. С., Ваганова Е. С., Ваганов А. С. Влияние физико-химических факторов на содержание тяжелых металлов в водных экосистемах / под науч. ред. Е. С. Климова. Ульяновск: УлГТУ, 2014. 167 с.
5. Зарубина Р. Ф., Копылова Ю. Г. Анализ и улучшение качества природных вод: в 2 ч. Ч. 1. Анализ и оценка качества природных вод. Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2007. 168 с.
6. Кольская ГМК. Деятельность в области охраны окружающей среды. URL: <https://www.kolagmk.ru/ecology/aspects> (дата обращения: 26.04.2021). Текст: электронный.
7. Кольская ГМК. Развитие производства. URL: <https://www.kolagmk.ru/pages/778-razvitiye-proizvodstva.html> (дата обращения: 26.04.2021). Текст: электронный.
8. Крайнов С. Р., Рыженко Б. Н., Швец В. М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. Изд. 2-е, доп. / отв. ред. Н. П. Лаверов. М.: ЦентрЛитНефтегаз, 2012. 672 с.
9. Линник П. Н., Набиванец Б. И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах Л.: Гидрометеоиздат, 1986. 273 с.
10. Лукина Н. В., Горбачева Т. Т., Никонов В. В., Стайннес Е. Почвенные воды // Рассеянные элементы в boreальных лесах М.: Наука, 2004. С. 113–150.
11. Лурье Ю. Ю. Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия, 1973. 376 с.
12. Мазухина С. И., Максимова В. В., Чудненко К. В., Маслобоев В. А., Сандимиров С. С., Дрого бужская С. В., Терещенко П. С., Пожиленко В. И., Гудков А. В. Качество вод Арктической зоны Российской Федерации: физикохимическое моделирование формирования вод, формы миграции элементов, влияние на организм человека: монография. Апатиты: Изд-во ФИЦ КНЦ РАН, 2020. 158 с.

13. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / под ред. А. Д. Семенова. Л.: Гидрометеоиздат, 1977. 541 с.
14. Фомина В. Ф. Состав водного гумуса реки Вычегды в створе водозабора г. Сыктывкара // Водоснабжение и санитарная техника. 2011. № 8. С. 42-47.
15. Nystrand M. I., Österholm P. Metal species in a Boreal river system affected by acid sulfate soils // Applied Geochemistry, 2013, vol. 31, pp. 133–141.
16. Ren H., Liu H., Qu J., Berg M., Qi W., Xu W. The influence of colloids on the geochemical behavior of metals in polluted water using as an example Yongdingxin River, Tianjin, China // Chemosphere. 2010. № 78. P. 360–367.

References

1. Budnikov G. K. *Sorosovskiy obrazovatelny zhurnal* (Soros Educational Journal), 1998, Issue 5, pp. 23–29.
2. Bukaty M. B. *Geoinformatsionnye sistemy i matematicheskoe modelirovanie* (Geoinformation systems and mathematical modeling). Tomsk: TPU Publ., 2002, 75 p.
3. Varshal G. M., Velyukhanova T. K., Koscheeva I. Ya. *Guminovye veshhestva v biosfere* (Humic substances in the biosphere). Moscow: Nauka, 1993, pp. 97–117.
4. Davydova O. A., Klimov E. S., Vaganova E. S., Vaganov A. S. *Vliyanie fiziko-himicheskikh faktorov na soderzhanie tyazhelyh metallov v vodnyh ekosistemah* (Influence of physicochemical factors on the content of heavy metals in aquatic ecosystems). Ulyanovsk: UISTU Publ., 2014, 167 p.
5. Zarubina R. F., Kopylova Yu. G. *Analiz i uluchshenie kachestva prirodnyh vod. V 2-h chastyah. Chast 1. Analiz i otsenka kachestva prirodnyh vod: Uchebnoe posobie* (Analysis and improvement of natural water quality. In 2 parts. Part 1. Analysis and assessment of the quality of natural waters: Textbook.). Tomsk: TPU Publ., 2007, 168 p.
6. Kolskaya GMK. *Deyatelnost v oblasti ohrany okruzhayushhey sredy* (Kola MMC. Activities in the field of environmental protection) Available at: <https://www.kolagmk.ru/ecology/aspects> (accessed 26 April 2021)
7. Kolskaya GMK. *Razvitiye proizvodstva* (Kola MMC. Production development). Available at: <https://www.kolagmk.ru/pages/778-razvitie-proizvodstva.html> (accessed 26 April 2021). Text: electronic.
8. Krainov S. R., Ryzhenko B. N., Shvets V. M. *Geohimiya podzemnyh vod. Teoreticheskie, prikladnye i ekologicheskie aspekty* (Geochemistry of groundwater. Theoretical, applied and environmental aspects. Second edition, supplemented). Moscow: TsentrLitNefteGaz, 2012, 672 p.
9. Linnik P. N., Nabivanec B. I. *Formy migratsii metallov v presnyh poverhnostnyh vodah* (Forms of metal migration in fresh surface waters). Leningrad: Gidrometeoizdat, 1986, 273 p.
10. Lukina N. V., Gorbacheva T.T., Nikonor V. V., Staynnes E. *Rasseyannye elementy v borealnyh leash* (Scattered elements in boreal forests). Moscow: Nauka, 2004, pp.113-150
11. Lurie Yu. Yu. *Unifitsirovannye metody analiza vod* (Unified methods of water analysis). Moscow: Chemistry. 1973
12. Mazuhina S. I., Maksimova V. V., Chudnenko K. V., Masloboev V. A., Sandimirov S. S., Drogobuzhskaya S. V., Tereshchenko P. C., Pozhilenko V. I., Gudkov A. V. *Kachestvo vod Arkticheskoy zony Rossiyskoy Federatsii: fizikohimicheskoe modelirovanie formirovaniya vod, formy migratsii elementov, vliyanie na organizm cheloveka: monografiya* (Water quality in the Arctic zone of the Russian Federation: physicochemical modeling of water formation, forms of migration of elements, impact on the human body: monograph) Apatity: FRC KSC RAS Publ., 2020, 158 p.
13. *Rukovodstvo po himicheskemu analizu poverhnostnyh vod sushi* (Guidelines for the chemical analysis of land surface waters) / ed. A.D. Semenova. Leningrad: Gidrometeoizdat, 1977, 541 p.
14. Fomina V. F. *Vodosnabzhenie i sanitarnaya tehnika* (Water supply and sanitary equipment), 2011, № 8, pp. 42-47.
15. Nystrand M. I., Österholm P. Applied Geochemistry, 2013, vol. 31, pp. 133–141.
16. Ren H., Liu H., Qu J., Berg M., Qi W., Xu W. Chemosphere, 2010, vol. 78, pp. 360–367.

Информация об авторе

Воробьёва Дарья Андреевна, инженер-исследователь, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия. Область научных интересов: гидрохимия, миграция химических элементов, биотестирование, геохимия ландшафтов
vorobeyda18@gmail.com

Евтугина Зинаида Анатольевна, канд. биол. наук, науч. сотрудник, Кольский филиал ФИЦ «Единая геофизическая служба РАН»; доцент, Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия. Область научных интересов: промышленная экология, формирование химического состава природных вод при техногенезе
zina_evt@mail.ru

Information about the author

Daria Vorobeva, research engineer, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia. Scientific interests: hydrochemistry, migration of chemical elements, biotesting, landscape geochemistry

Zinaida Evtyugina, candidate of biological science, researcher, Kola Branch of Geophysical Survey RAS; associate professor, Murmansk State Technical University, Apatity Branch, Apatity, Murmansk region, Russia. Scientific interests: industrial ecology, the natural waters chemical composition formation during technogenesis

Для цитирования

Воробьёва Д. А., Евтугина З. А. Формы миграции никеля и меди в ультрапресных водах центральной части Кольского региона // Вестник Забайкальского государственного университета. 2021. Т. 27, № 5. С. 6–16. DOI: 10.21209/2227-9245-2021-27-5-6-16.

Vorobeva D., Evtyugina Z. Nickel and copper migration forms of ultrafresh waters in the Kola region central part // Transbaikal State University Journal, 2021, vol. 27, no. 5, pp. 6–16. DOI: 10.21209/2227-9245-2021-27-5-6-16.

Статья поступила в редакцию: 24.05.2021 г.
Статья принята к публикации: 07.06.2021 г.