

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ ФОРМ МИГРАЦИИ НИКЕЛЯ В СУЛЬФАТНЫХ ВОДАХ НОРИЛЬСКОГО МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

С. Л. ШВАРЦЕВ, Э. П. БАБУРОВА

(Представлена профессором П. А. Удодовым)

Более полное изучение микрокомпонентного состава подземных вод, проводимое в последние годы в связи с внедрением в практику гидрогеохимического метода поисков, показало, что многие микрокомпоненты в подземных водах мигрируют в виде сложных комплексных соединений, которые повышают рН выпадения гидроокисей этих элементов, способствуя тем самым устойчивости их водных растворов. В связи с этим большой интерес представляет экспериментальная проверка форм нахождения многих тяжелых металлов в водах.

Одним из элементов, имеющих важное значение при гидрогеохимических поисках медно-никелевых и других сульфидных руд, является никель. Исследования последних лет свидетельствуют о том, что никель в подземных водах мигрирует не только в катионной форме Ni^{2+} , как это принято считать, а образует сложные комплексы с органическим веществом [1]. В таких сложных многокомпонентных системах, как исследуемые природные воды, направление реакций образования тех или иных комплексов никеля регулируется не только величинами констант их устойчивости, но и соотношением концентраций аддендов, присутствующих в растворе. Элементарные термодинамические расчеты показывают, что в сульфатных водах должны существовать комплексные соединения типа $NiSO_4^{\circ}$, $Ni(SO_4)_2^{2-}$ и т. д. Неизученным остается вопрос и о возможностях миграции никеля в виде тонких коллоидов. Все это требует постановки соответствующих экспериментальных работ.

В данной работе нами была поставлена задача экспериментально проверить существование комплексных соединений никеля в кислых и нейтральных сульфатных водах. Для исследований были взяты подземные воды зоны окисления Норильского месторождения. Величина рН и состав этих вод приведены в табл. 1.

Кроме того, в этих водах в значительных количествах спектрально обнаружены Cu, Co, Cr, V, Ag, Ti и Mn. Более детальная характеристика состава этих вод приведена в работе одного из авторов [2].

Для определения никеля в природных водах использовалась реакция с диметилглиоксимом, позволяющая определять никель колориметрическим методом с большой чувствительностью (0,1 мкг/л). Благодаря растворимости комплексного соединения никеля с диметилглиоксимом в хлороформе никель отделяется от мешающих его определению компонентов. Этот метод применим для анализа пресных и соленых вод с минерализацией до 100—150 г/л. В начале исследований необходимо было устано-

Таблица 1.

Химический состав подземных вод
Норильского месторождения, мг/л

Элементы	Проба № 1	Проба № 2
Na ⁺	131,1	—
Ca ²⁺	102,0	330,66
Mg ²⁺	1,22	97,28
Fe ³⁺	—	4,188
Al ³⁺	—	2,94
Ni ²⁺	0,036	4300
HCO ₃ ⁻	67,1	61
Cl ⁻	127,8	95,25
SO ₄ ²⁻	297,6	3898,5
pH	6,33	2,62
Сумма солей	726,856	8789,818

вить, какая часть никеля в данных водах находится в коллоидном состоянии. Для этого были использованы два метода: фильтрация воды через керамический фильтр и диализ, которые позволяют отделять в растворах коллоидную форму от ионной. Для фильтрации был использован бактериологический фильтр фирмы Вигон (Франция), предназначенный для очистки питьевых вод от микробов и имеющий размер пор 0,1—0,2 мк. Для того, чтобы выяснить возможность сорбции никеля порами фильтра, через него пропускался стандартный раствор, содержащий 50 мг/л никеля. Анализ этого раствора при выходе из фильтра показал, что сорбция никеля стенками пор, если и существует, то только в пределах ошибки применяемого метода анализа и не может существенно повлиять на результаты исследований. Затем через фильтр были пропущены пробы природной воды. Результаты этого эксперимента приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты фильтрации воды через
керамический фильтр

Содержание никеля в 1 мл раствора, мкг		
№ пробы	до фильтрации	после фильтрации
1	0,031—0,036	0,031—0,035
2	4400 — 4500	4400 — 4600

Из данных этой таблицы можно заключить, что никель не задерживается керамическим фильтром и, следовательно, в исследуемых водах может находиться в виде простых ионов, сложных комплексных соединений или коллоидных частиц, размер которых не превышает 0,2 мк. С целью проверки этого последнего предположения были поставлены опыты по диализу никелевых растворов через целлофановые пленки.

Диализ проводился в простейшем по устройству диализаторе. В стакан, вместо дна у которого натянута целлофановая пленка с размером пор $2 \cdot 10^{-3}$ мк, наливалась исследуемая вода. Затем этот стакан помещался в сосуд с дистиллированной водой. Уровень воды в обоих сосудах поддерживался одинаковым. Два раза в день в нижний стакан заливалась свежая порция дистиллированной воды, анализ которой на содержание никеля производился до тех пор, пока его содержание в растворе не стало равным нулю.

Затем в исследуемых водах было определено количество никеля, которое осталось в природном растворе, т. е. та часть никеля, которая не

профильтовалась через целлофановую пленку и, следовательно, находилась в форме соединений размером от $2 \cdot 10^{-3}$ до 0,2 мк. Как видно из полученных результатов (табл. 3), подавляющая часть никеля диффундировала через целлофановую пленку, в то время как значительно меньшая его часть осталась в верхнем стакане. Наиболее вероятно, что эта последняя часть никеля находится в растворе в виде мельчайших коллоидных образований. Этот вывод хорошо согласуется с результатами по-

Таблица 3
Результаты диализа подземных вод через
целлофановую пленку

№ пробы	Содержание никеля в пробах в мкг		Количество никеля, пере- шедшего в дистиллирован- ную воду в %
	до диализа	после диализа	
1	1,472	0,395	73,2
2	103500	2,346	97,7

левых наблюдений. Дело в том, что проба № 2 с низкой величиной рН была отобрана в подземном руднике «Заполярный» в заброшенном штреке, где вода находится практически в неподвижном состоянии, без какого-либо перемешивания. Длительное взаимодействие с рудными минералами способствовало резкому понижению величины рН, а следовательно, и разрушению коллоидных образований. Последние должны быть либо разрушены в кислой среде, либо за длительное время должны выпасть из раствора. Поэтому логично, что только 2,3% никеля в этой пробе находится в растворе в виде мельчайших коллоидов.

Иная картина наблюдается в пробе воды № 1, отобранной из родника с расходом 0,2 л/сек, приуроченного к забою одного из штреков того же рудника. Почти нейтральная среда воды и ее непрерывное движение по порам горных пород являются более благоприятной средой для миграции никеля наряду с истиннорастворенной формой также в форме тонких коллоидных частиц или комплексных соединений значительных размеров, образованных с органическим веществом. Возможность существования последних в подземных водах была показана Ю. Ю. Бугельским в уже упоминавшейся ранее работе. По полученным нами данным (табл. 3), почти 30% никеля в этих условиях мигрирует в виде тонких коллоидных частиц.

Следующим этапом работы было определение знака заряда ионов никеля в исследуемых пробах методом электродиализа. Для работы использовался трехкамерный электродиализатор с двумя мембранами (на основе катионита и анионита) с платиновыми катодом и анодом. В катодную и анодную камеры заливалось по 40 мл дистиллированной воды и добавлялось несколько кристалликов KCl для повышения ионной силы раствора. В среднюю камеру заливалась исследуемая проба воды объемом 140 мл. В течение всего периода эксперимента в средней камере необходимо поддерживать постоянную величину рН. С этой целью в катодной и анодной камерах обычно создается постоянный проток воды. Конструкция используемого нами прибора не позволяла осуществлять постоянного протока. Поэтому раз в сутки в катодную и анодную камеры заливалась свежая порция дистиллированной воды, которая затем анализировалась на содержание никеля. Полученные результаты работы сведены в табл. 4. Электродиализ проводился при напряжении 200—250 в и силе тока не выше 100 ма.

Результаты электродиализа подземных вод

Характеристика раствора	№ пробы	До электродиализа			После электродиализа		
		Средняя камера	Катодная камера	Анодная камера	Средняя камера	Катодная камера	Анодная камера
Величина pH	1	6,3	6,8	6,8	5,2	8,3	4,4
	2	2,6	6,9	6,9	1,9	9,6	3,2
Количество никеля, мг	1	0,0051	—	—	0,0005	0,0019	0,0028
	2	660,8	—	—	18,9	629,1	12,84
Количество никеля, %	1	100	—	—	8,4	36,9	55,5
	2	100	—	—	2,96	95,1	1,94

Результаты электродиализа показывают, что из кислых вод (проба № 2) большая часть никеля мигрировала в катодную камеру, а из нейтральных — в анодную. Это на первый взгляд не совсем понятное обстоятельство объясняется тем фактором, что в нейтральных водах большая часть никеля, по-видимому, связана с органическим веществом в сложное комплексное соединение, несущее отрицательный заряд. Этот факт хорошо согласуется с результатами диализа, рассмотренными выше. Что касается кислых вод, то в них большая часть никеля, как это следует из константы нестойкости комплексного соединения типа NiSO_4° , равной $4,0 \cdot 10^{-3}$ [3], должна существовать в растворе в виде указанной ионной пары. Однако при электродиализе это ионное соединение распадается, и в результате мы наблюдаем, что в католит переходит более 95 % никеля.

Таким образом, результаты проведенных экспериментов позволяют заключить, что в подземных водах никель мигрирует в виде различных соединений. В кислых водах преобладают ионные соединения никеля типа NiSO_4° и Ni^{2+} , тогда как в нейтральных водах большая часть никеля связана в сложные комплексные соединения, несущие отрицательный поверхностный заряд. Наиболее вероятно, что эти соединения являются органоминеральными. В отдельных случаях размер этих соединений настолько велик, что они приближаются к субколлоидам. Размер последних, видимо, может достигать 3 мк. Наряду с этим некоторая часть никеля мигрирует в виде обычных положительно заряженных ионов типа Ni^{2+} , NiOH^+ и др. Соотношения между указанными формами зависят от конкретных геохимических и геологических условий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Ю. Бугельский И. О возможности миграции никеля в комплексных соединениях с низкомолекулярными органическими кислотами. Кора выветривания. Вып. 10, 1968.
2. С. Л. Шварцев. Некоторые особенности формирования химического состава подземных вод в условиях развития многолетних мерзлых пород. Тр. научно-техн. сов. по гидрогеол. и инж. геол., вып. III. Геох. подз. вод. «Недра», 1970.
3. К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев. Константы нестойкости комплексных соединений. Изд. АН СССР, 1959.