

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ НЕДР  
ИМ. АКАДЕМИКА Н.В. МЕЛЬНИКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



**СТЕФУНЬКО МАРИЯ СЕРГЕЕВНА**

**ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДОВ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ И  
ЛИКВИДАЦИИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ  
ГОРНОПРОМЫШЛЕННОГО РЕГИОНА КАДМИЕМ**

Специальность 25.00.36- Геоэкология  
(горно-перерабатывающая промышленность)

Диссертация  
на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель—  
доктор технических наук, проф.  
**И.В. ШАДРУНОВА**

Москва, 2019

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 ИСТОЧНИКИ И МАСШТАБЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ КАДМИЕМ ПРИРОДНО-ГОРНОПРОМЫШЛЕННОЙ СИСТЕМЫ .....	11
1.1 Источники антропогенного воздействия кадмия на экосистемы горнопромышленного региона .....	11
1.2 Геохимия кадмия.....	16
1.3 Анализ влияния токсического воздействия кадмия и цинка на компоненты природной среды.....	19
1.4 Анализ методов предупреждения и ликвидации загрязнения горнопромышленного региона кадмием.....	23
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1 .....	25
ГЛАВА 2. ИЗУЧЕНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ КАДМИЯ В ДЕПОНИРОВАННЫХ СРЕДАХ ГОРНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ НА ПРИМЕРЕ УЧАЛИНСКОГО ГОК.....	27
2.1 Методика отбора и анализа проб илов и осадков сточных вод, природных вод, донных отложений.....	27
2.2 Определение загрязненности гидросферы горнопромышленного региона.....	29
2.3 Изучение загрязненности техноземов.....	35
2.4 Изучение загрязненности почв кадмием .....	41
2.5 Определение пределов толерантности и оценка устойчивости структурообразующих видов фитоценоза к избыточным содержаниям кадмия.....	47
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2 .....	50
ГЛАВА 3 АНАЛИЗ СОСТАВА ФАЗ КАДМИЯ И ЦИНКА В ПРИРОДНО-ТЕХНОГЕННЫХ ВОДАХ .....	54

3.1 Анализ особенностей формирования техногенных вод.....	54
3.2 Методики исследований.....	57
3.3 Определение концентраций и форм нахождения кадмия и цинка в техногенном растворе .....	59
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3 .....	64
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ОТ ИОНОВ КАДМИЯ СОРБЦИЕЙ .....	66
4.1 Научно-технические предпосылки использования полых стеклянных микросфер, керамических микросфер, микрокремнезёма и метакаолина для очистки промышленных вод .....	66
4.1.1 Полые стеклянные микросферы .....	66
4.1.2 Алюмосиликатные (керамические) полые микросферы.....	71
4.1.4 Микрокремнезём .....	76
4.2 Изучение адсорбции кадмия на алюмосиликатных сорбентах .....	79
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4 .....	83
ГЛАВА 5 РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРЕДУПРЕЖДЕНИЮ И ЛИКВИДАЦИИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ГОРНОПРОМЫШЛЕННОГО РЕГИОНА КАДМИЕМ.....	85
5.1 Мероприятия по снижению загрязнения кадмием водных объектов. 85	
5.2 Технологические решения доочистки вод с использованием сорбентов.....	91
5.3 Мероприятия по контролю и снижению загрязнения кадмием почвенного покрова .....	93
5.4 Решения по созданию искусственного геохимического барьера.....	96
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5 .....	100
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	102
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	105

СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ .....	105
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	108

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность**

За последний век преобладающим фактором загрязнения почв и природных водных объектов кадмием стало его поступление со сточными водами горных предприятий. Современная экология горно-перерабатывающих производств имеет больше экономическую направленность и сводится к минимизации затрат и штрафов за ущерб окружающей среде. Очистка сточных вод производится в несколько стадий и заключается в удалении основных загрязнителей. К кадмию, как к одному из самых токсичных тяжелых металлов, не проявляют повышенный интерес в силу его небольших объемов в общей массе загрязнений. Не проводимые мероприятия по извлечению кадмия из сточных вод, прежде всего, связаны с низкой экономической привлекательностью данного металла на рынке, а также небольших количеств в сточных водах. В то время как нормативы платы за сброс значительны. Это в свою очередь, связано с большой токсичностью кадмия, что обуславливает отнесение кадмия ко 2 классу опасности загрязняющих веществ. Кадмий – высокотоксичный металл, с ярко выраженной кумулятивной опасностью для фитоценозов и гидробионтов естественной биоты и способностью к распространению по пищевым цепям биологических систем. Опасность накопление высоких концентраций кадмия определяется его способностью замещения других химических элементов в разнообразных биоструктурах, что приводит к нарушениям обменных процессов, а иногда - и к полному подавлению многих важнейших функций живых организмов.

### **Степень разработанности темы**

Изучение вопроса образования и переработки вод, горных предприятий цветной металлургии показало, что в развитие теории и практики обезвреживания и переработки вод внесли значительный вклад: акад. В.А. Чантурия, В.А. Феофанов, Б.Д. Халезов, С.С. Набойченко, Ю.П. Морозов, И.В. Шадрюнова, А.М. Гольман, В.Е. Вигдергауз, П.М. Соложенкин, Н.Л. Медяник, С.И. Ануфриева, Н.Н. Орехова, Е.В. Зелинская, Б.С.Ксенофонтов, С.Б. Леонов, В.В. Морозов, С.А.

Эпштейн, Н.А. Волкова и др.; в исследование закономерностей воздействия техногенных факторов на окружающую среду и в геоэкологическую оценку их воздействия внесли значительный вклад отечественные и зарубежные ученые: акад. К.Н. Трубецкой, В.А. Алексеенко, Ю.П. Галченко, Г.В. Калабин, В.Н. Удачин, Э.Ф. Емлин, Н.Ф. Реймерс, Н.Н. Чаплыгин, К.D. Ferguson, D.K. Nordstrom, Т.И. Моисеенко, В.Н. Экзарян, В.П. Мязин, Л.В. Шумилова и др.

**Цель** - обосновать рекомендации по прогнозированию, предупреждению и ликвидации загрязнения кадмием поверхностных вод и почв горнопромышленного региона.

**Идея работы** – предупреждение и ликвидация загрязнения кадмием природной среды в зоне гипергенеза, эксплуатируемых медно-цинковых колчеданных месторождений, обеспечивается комбинацией мероприятий предупредительного и восстановительного характера на основе закономерностей транзита и депонирования кадмия в элементах абиоты.

### **Задачи**

\* провести анализ существующей теории и практики прогнозирования, предупреждения и ликвидации загрязнения территорий влияния горных предприятий тяжелыми металлами;

\* исследовать состояние природных поверхностных водных объектов на водосборных территориях в зоне влияния горного производства в сравнении с фоновыми территориями;

\* изучить закономерности распределения кадмия в депонирующих средах;

\* оценить устойчивость выбранных растений-индикаторов к избыточным содержаниям кадмия и цинка в техноземах, определить пределы толерантности и предложить способ биомониторинга;

\* изучить сорбционные свойства микросферосодержащих сорбентов, определить зависимости сорбции кадмия и обосновать метод очистки техногенных вод;

\* предложить мероприятия по предупреждению транзита и депонирования кадмия в элементы абиоты;

\*предложить метод цифровой оптимизации процедуры выбора методов очистки вод;

**Объекты исследования:**

- природные воды р.Карагайлы и р.Туяляс;
- донные отложения реки Карагайлы
- техногенные илы: осадок станции нейтрализации шахтных и подотвальных вод Учалинского ГОК (УГОК) , ил подотвальных вод УГОК, ил общего шахтного водосборника Сибайского Филиала Учалинского ГОК (СФ УГОК), осадок станции нейтрализации подотвальных вод месторождения Тарньерское, ил шахтных вод около станции нейтрализации, отвал хвостов Сибайской обогатительной фабрики (СОФ);
- клевер ползучий (лат. *Trifolium repens*);
- полые стеклянные микросферы, керамические микросфер, микрокремнезём и метакаолин.

**Методы исследований** основаны на методах научного познания и теоретического обобщения, численных методах решения дифференциальных уравнений, теории анализа сложных систем и принятия решений, вероятностно-статистических методах, фундаментальных положениях теории математического моделирования с применением компьютерных технологий, в частности программного комплекса (ПК) Nch. Эмпирической базой исследования явились данные экспериментальных исследований и данные, полученные с помощью геоинформационных систем. Отбор проб воды проводился по методике ГОСТ Р 51592-2000. Отбор проб илов в канавках сточных вод горно-обогатительных предприятий проводился в соответствии с ПНД Ф 12.1:2:2.2:2.3:3.2-03.Рентгенофазовые измерения (XRD) проводились дифрактометром Shimadzu Maxima X XRD-7000. Химический анализ проводился с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL Advant' X Thermo Techno. Водные пробы анализировались атомно-абсорбционным спектрофотометром AA-7000 (SHIMADZU). Методика проращивания и определения всхожести растений в

соответствии с ГОСТ 12038-84. Использовались также электронно-микроскопические исследования, рН-метрия, анализатор ZETA-check.

### **Защищаемые положения**

1. Мероприятия по локализации и ликвидации загрязнения кадмием определяются не только его концентрацией и механизмами депонирования в природной среде, но и возможностью его экспрессного обнаружения, ограничения миграции и изъятия его из депонирующей среды.

2. Экологическим индикатором повышения содержания концентрации кадмия в абиоте экосистем является высокое содержание цинка, коэффициент корреляции 0.998, однако соотношение концентраций цинка и кадмия в водах зоны гипергенеза не является постоянным, уменьшается в растворах при увеличении температуры образования рудничных вод и изменении рН в диапазоне от 5,2 до 6,7.

3. Снижение нагрузки на окружающую среду по кадмию должно осуществляться методом сорбции с использованием в качестве сорбентов полых стеклянных микросфер, высокий отрицательный заряд поверхности которых (более 50 mV) при времени контакта более 40 минут обеспечивает адсорбцию кадмия на уровне 0,12 ммоль/г.

### **Научная новизна**

1. Определено, что пролонгированный транзит кадмия в гидросферу осуществляется устойчиво метоморфизованными по анионно-катионному и микроэлементному составу сточными водами в реку Карагайлы.

2. Проведена оценка устойчивости и определены пределы толерантности основного структурообразующего вида фитоценоза *Trifolium repens* к избыточным содержаниям кадмия и цинка в технозомах.

3. Обоснован механизм загрязнения корнеобитаемого слоя почв кадмием с участием техногенных вод в контуре и за пределами депрессионной воронки.

4. Определены зависимости и преобладающего механизма сорбции кадмия микросферосодержащими сорбентами.

**Личный вклад автора** состоит в определении цели и задач исследования, разработке методик, организации и участии в выполнении экспериментов, анализе и обобщении полученных результатов, наблюдениях в лабораторных условиях, обосновании научных положений и выводов, подготовке публикаций.

**Практическая значимость** заключается в оценке состояния природных поверхностных водных объектов на водосборных территориях в зоне влияния горного производства в сравнении с фоновыми территориями, предложенном способе биомониторинга, заключающемся в определении путей распространения загрязнения кадмием в почвенном покрове по всхожести клевера, высаженного по определенной схеме, обосновании метода очистки техногенных вод и выборе эффективного сорбента, предложенных мероприятий по предупреждению миграции кадмия в депонирующих средах, и цифровизации процедуры выбора методов и технологической схемы очистки вод.

**Достоверность и обоснованность** научных положений и выводов, представленных в работе, обеспечивается представительностью исходных данных; использованием современных средств проведения исследований, использованием достоверных и аттестованных методик выполнения измерений. Подтверждается согласованностью выводов теоретического анализа и данных эксперимента, удовлетворительной сходимостью результатов экспериментальных исследований.

#### **Апробация работы**

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на: XXII, XXIII, XXIV, XXV, XXVI Международных научных симпозиумах «Неделя горняка» (Москва, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019 гг.); I, II, III Международных научных школах (конференциях) академика К.Н. Трубецкого «Проблемы и перспективы комплексного освоения и сохранения земных недр» (Москва, 2014, 2016, 2018 гг.); Международном совещании «Плаксинские чтения» (Алма-Ата, 2014г.); 11, 12, 13, Международных научных школах молодых ученых и специалистов «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых» (Москва, 2014, 2015, 2016 гг.); Международной научно-технической конференции

«Комбинированные процессы переработки минерального сырья: теория и практика» (Санкт-Петербург, 2015 г.); конференции «Информационные технологии в горном деле» в рамках VI-Уральского горнопромышленного форума (Екатеринбург, 2015 г.); Международной научно-практической конференции «Проблемы и решения в экологии горного дела» (Москва, 2017г.); Международной научно-практической конференции «50 лет Российской научной школе комплексного освоения недр Земли» (Москва, 2017г.); XXIII Международная научно-техническая конференция «Научные основы и практика переработки руды техногенного сырья» в рамках XVI Уральской горнопромышленной декады (Екатеринбург, 2018г.); Международной научно-технической конференции «Современные инновационные технологии в горном деле и при первичной переработке минерального сырья» (Москва, 2018 г.).

### **Публикации**

По теме диссертационной работы опубликовано 21 научная работа, из них: в рекомендованных ВАК РФ изданиях – 4, в прочих изданиях – 17; зарегистрирована 1 программа для ЭВМ.

### **Объем и структура диссертации**

Диссертация состоит из 5 глав, изложенных на 126 страницах машинописного текста, содержит 32 рисунка, 29 таблиц, библиографический список из 180 наименований.

## ГЛАВА 1 ИСТОЧНИКИ И МАСШТАБЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ КАДМИЕМ ПРИРОДНО-ГОРНОПРОМЫШЛЕННОЙ СИСТЕМЫ

### 1.1 Источники антропогенного воздействия кадмия на экосистемы горнопромышленного региона

Месторождения колчеданных руд составляют значительную часть сырьевой базы цветной металлургии Урала и являются потенциальным источником загрязнения природных водных объектов химическими элементами. По степени опасности для природных экосистем загрязняющие вещества делят на классы (Таблица 1).

Таблица 1 – Классы опасности загрязняющих веществ

<b>Класс опасности отхода для окружающей природной среды</b>	<b>Загрязняющие вещества</b>	<b>Критерии отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды</b>
I класс (чрезвычайно опасные)	ртуть, плутоний, полоний, таллий, теллур и др.	Экологическая система необратимо нарушена. Период восстановления отсутствует.
II класс (высокоопасные)	<b>кадмий</b> , кобальт, литий, молибден, мышьяк, свинец, селен, стронций и др.	Экологическая система сильно нарушена. Период восстановления не менее 30 лет после полного устранения источника вредного воздействия.
III класс (умеренно опасные)	медь, марганец, никель, алюминий, цинк, железо	Экологическая система нарушена. Период восстановления не менее 10 лет после снижения вредного воздействия от существующего источника.
IV класс (малоопасные)	европий, хлориды, сульфаты	Экологическая система нарушена. Период самовосстановления не менее 3 лет.

Важнейшими факторами, формирующими антропогенную среду медноколчеданных месторождений, являются:

- рудные тела типичных колчеданных месторождений имеют сложную конфигурацию. В основном разработка ведется комбинированным способом, причем отличается большой глубиной карьера. Грандиозное по масштабам перемещение горной массы и формирование техногенных форм рельефа - карьеров и отвалов;
- длительные сроки освоения месторождений. Высокая степень преобразования межкомпонентных и внутрисистемных взаимодействий приводит к усложнению структуры антропогенной среды;
- дисгармоничность колчеданных руд с высоким содержанием сульфидов и тяжелых металлов по отношению к вмещающим геосистемам;
- месторождения сопровождаются ореолом гидротермально измененных пород серицит-хлоритового состава. Наблюдается развитие геохимических полей концентрации токсичных тяжелых металлов. [1]

Источники загрязнения гидросферы при освоении колчеданных месторождений можно разделить на 3 группы:

*1 - Геохимические ореолы колчеданных месторождений.*

Геохимические ореолы вокруг медно колчеданных месторождений формируются как за счет техногенных процессов, так и в результате воздействия природных факторов. В формировании элементного состава эндогенных геохимических ореолов колчеданных месторождений участвует по меньшей мере 47 химических элементов. [2]

*2 - Высокая аэротехногенная нагрузка.*

Загрязнение водных объектов от осаждающихся химических веществ газопылевых выбросов горно-обогатительных предприятий, а также процессов выветривания с отвалов и хвостохранилищ. Ежегодно объем валового выброса загрязняющих веществ в атмосферу от объектов ОАО «Учалинский горно-обогатительный комбинат» составляет около 0,8-0,9 тыс.т; Сибайского филиала ОАО «Учалинский ГОК» около 0,5-0,6 тыс.т [3-8].

*3 - Техногенные сточные воды.*

При разработке колчеданных месторождений на всех этапах технологического процесса образуются сточные воды различные по своему химическому составу и концентрации загрязняющих веществ [9]. Карьерные, шахтные и подотвальные воды, образующиеся при отработке месторождений, являются источниками загрязнения водных объектов и причиной нарушения экологического равновесия, приводящего к ухудшения качества пресных вод для флоры и фауны. Влияние антропогенного воздействия сточных вод на малые реки является очень важным элементом при оценке состояния речной системы в целом. В природных водотоках, подверженных антропогенному загрязнению, наряду с низкой водообильностью, континентальным засолением почв, происходит накопление меди, цинка, железа, марганца, кадмия и других металлов 2 -го и 3-го классов опасности и ухудшению состояния водных объектов, как среды обитания для биоты.

Одними из основных факторами нерационального использования водных ресурсов являются [10]:

- применение устаревших водоемких производственных технологий;
- недостаточная степень оснащённости водозаборных сооружений системами учета;
- отсутствие эффективных экономических механизмов, стимулирующих бизнес к активному внедрению прогрессивных водосберегающих технологий производства, систем оборотного и повторно-последовательного водоснабжения и сокращению непроизводительных потерь воды.

Сложившийся уровень антропогенного загрязнения является одной из основных причин, вызывающих деградацию рек, водохранилищ, озерных систем, накопления в донных отложениях, водной растительности и водных организмах загрязняющих веществ, в том числе токсичных и ухудшения качества вод поверхностных водных объектов, используемых в качестве источников питьевого

и хозяйственно-бытового водоснабжения, являющихся средой обитания водных биологических ресурсов (Таблица 2).

Таблица 2 – Сброс основных загрязняющих веществ со сточными водами по Республике Башкортостан (в водные объекты) за 2013–2016 гг.[3-8]

Наименование ингредиентов	Масса, тонн 2013 г.	Масса, тонн 2014 г.	Масса, тонн 2015 г.	Масса, тонн 2016 г.
Кадмий	0,076	0,073	0,055	0,062

Техногенные потоки горных производств приносят в природные водные объекты бассейнов рек металлы в ионной форме, в виде комплексов с органическими и неорганическими соединениями [11]. Ежегодно в природные водные объекты бассейна реки Урал сбрасываются миллионы кубических метров «загрязненных, недостаточно – очищенных сточных вод», с высоким содержанием тяжелых металлов 2-го и 3-го класса опасности, превышающих ПДК в десятки раз (Таблица 3) [12].

Таблица 3 – Сброс сточных вод горными предприятиями [3-8]

Предприятие	2011 г., млн м <sup>3</sup>	2012 г., млн м <sup>3</sup>	2013 г., млн м <sup>3</sup>	2014 г., млн м <sup>3</sup>	2015 г., млн м <sup>3</sup>	2016 г., млн м <sup>3</sup>
ОАО «Учалинский ГОК»	Н/д	7,9	6,80	7,1	4,5	5,64
ОАО «Сибайский филиал УГОК»	0,86	0,81	2,60	2,03	2,33	1,95
ООО «Башкирская медь»	0,77	0,59	1,74	1,46	1,53	0,34

Весь объем стоков относится к категории «загрязненные – недостаточно очищенные сточные воды». Данные экологического мониторинга главной водной артерии региона реки Урал по уровню загрязнения тяжелыми металлами в точках поступления техногенных вод горных предприятий показали превышение ПДК по меди в среднем в 3-5 раза и железу в 1-2 раза. Источником загрязнения являются техногенные воды, поступающие по рекам Кидыш, Туяляз, Таналык с территории Республики Башкортостан, где находятся горнообогатительные предприятия.

Река Кидыш является правобережным притоком реки Уй. Химический состав р. Кидыш формируется под влиянием сточных вод Учалинского горно-обогатительного комбината, содержащих минеральные соли, биогенные и органические соединения и тяжелые металлы. Река Худолаз - правый приток р. Урала. Химический состав воды формируется под влиянием сточных вод Башкирского медно-серного комбината и Сибайского филиала ОАО «Учалинский ГОК», загрязненных ионами тяжелых металлов, взвешенными веществами, сульфатами, хлоридами и хозяйственно-бытовыми сточными водами городских очистных сооружений г. Сибая, загрязненных биогенными и органическими веществами, поступающими в реку по пересохшему руслу р. Карагайлы - притоку р. Туяляс[13]. Качество воды в р. Кидыш и р. Туяляс стабильно соответствует 7 классу качества – «чрезвычайно грязная». Установлено, что наиболее загрязнены цинком донные отложения реки Туяляс, после впадения сточных вод города Сибай. Содержание этого металла составляет 6909 мг/кг. Происходит накопление загрязняющих веществ в донных отложениях водных объектов, которые впоследствии становятся вторичными источниками загрязнения металлами.

Разработка медно-колчеданных месторождений сопровождается образованием кислых поликомпонентных сточных вод с высоким градиентом сезонных изменений концентраций металлов. При разработке колчеданных месторождений на всех этапах технологического процесса образуются сточные воды различные по своему химическому составу и концентрации загрязняющих веществ. Образующиеся воды, при инфильтрации атмосферных осадков через тело отвалов с высоким содержанием тяжелых металлов, представляют наибольшую экологическую опасность.

Воды являются поликомпонентными, с различным соотношением металлов в водах. Техногенные воды характеризуются нестабильностью физико-химического состава во времени и пространстве в связи с развитием горных работ. Прослеживается четкая тенденция изменения концентрации тяжелых металлов в сточных водах, как по сезонам, так и в связи с климатическими факторами. Наиболее значимым климатическим фактором являются атмосферные

осадки, так как напрямую влияют на концентрацию загрязняющих веществ в техногенных водах. Под воздействием климатических факторов, таких как температура, влажность воздуха, воздействие кислорода, интенсивно протекают процессы выветривания и выщелачивания, накапливаются высокие концентрации токсичных элементов. Наряду с этим активно протекают биохимические процессы. Бактерии *Thiobacillusthiooxidans* и *Thiobacillusferrooxidans* способны окислять сульфиды тяжелых металлов или значительно ускорять их окисление [14, 15].

## 1.2 Геохимия кадмия

Кадмий и цинк являются генетически связанными между собой минералами. Цинк входит в состав многих сульфидных комплексных руд. Из 60 известных цинковых минералов промышленное значение имеют только сфалерит, смитсонит и каламин (Таблица 4). Наиболее распространенным цинкосодержащим минералом является цинковая обманка (сфалерит) —  $ZnS$ .

Таблица 4– Кадмийсодержащие руды и минералы

Объект анализа	Основные компоненты	Основные примеси	Содержание цинка, %
Колчеданные руды	Zn, Cu, Pb	<b>Cd</b> , Ag, Au, Bi, In	3, 8—10
Медные руды	Cu, Fe, Zn	<b>Cd</b> , Ag, Au, Bi, In	5—8иболее
Сфалерит	$ZnS$	<b>Cd</b> , In, Fe, Mn, Al, Cr	До 67,1
Смитсонит	$ZnCO_3$	<b>Cd</b> , Ca, Mg, Ti, Cu	До 52,0
Каламин-галмей	$Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$	Ca, Mg, Fe, Mn	До 53,0

Распределение кадмия в земной коре в основных чертах повторяет закономерности распределения цинка [16]. Кадмий не образует самостоятельных рудных месторождений промышленного значения (Таблица 5), но содержится всегда в минералах цинка.

Таблица 5 – Кларковое содержание кадмия

А.Е.Ферсман	Goldschmidt	А.П.Виноградов	А.А. Беус и др.	D.M. Shaw et al.	S.R. Taylor, S.M. McLennan	К.Н. Wedepohl	S. Gao	R.L. Rudnick, S. Gao	Z. Hu, S. Gao	Н.А. Григорьев
1933-1939	1937	1962	1976	1976	1985	1995	1998	2003	2008	2009
5	0,18	0,13	0,16	0,075	0,098	0,102	0,079	0,09	0,06	0,64

Средняя концентрация кадмия в сфалерите не превышает 0,4–0,6 %. В свинцовых и медных рудах концентрация кадмия не превышает сотых долей процента (Таблица 6) [17].

Таблица 6 – Содержание кадмия в медно-колчеданных месторождениях Южного Урала

Месторождение	Предприятие	Содержание Cd, %
Учалинское	ОАО «Учалинский ГОК»	0,0059
Октябрьское	ЗАО «Бурибаевский ГОК»	0,0069
Сибайское	ОАО «Башкирский МСК»	0,0071
Майское	ОАО «Башкирское шахто-проходческое управление»	0,218
Восточно-семеновское	ООО «Семеновский рудник»	0,187
Юбилейное	ООО «Башкирская медь»	0,0031

Основной минерал кадмия — гринокит  $CdS$  (77,6% Cd), встречается обычно в виде землистой корочки на цинковых минералах, особенно на сфалерите. Сульфид ( $CdS$ , молекулярный вес 144,7) является одним из важных соединений кадмия. Он растворяется в концентрированных растворах соляной и азотной кислот, в кипящей разбавленной серной кислоте и в растворах

трехвалентного железа; на холоде в кислотах растворяется плохо, а в разбавленной серной кислоте нерастворим. Другие минералы кадмия встречаются крайне редко: монтепонит —  $\text{CdO}$  (87,5% Cd), отавит —  $\text{CdCO}_3$  (65,3% Cd) и кадмоселит —  $\text{CdSe}$  (47,00% Cd). Кадмий расположен в одной группе периодической системы с цинком и ртутью, занимая промежуточное место между ними, по этой причине ряд химических свойств всех этих элементов сходен. Сравнительная характеристика кадмия и цинка представлена в таблице 7.

Таблица 7 – Сравнительная характеристика кадмия и цинка

Характеристика	<b>Zn</b>		<b>Cd</b>	
Порядковый номер	30		48	
Атомный вес	65,37		112,41	
Атомный радиус, нм	0,139		0,156	
Ионный радиус, нм	0,83		0,099	
t плавления, °С	419,6		321,1	
t кипения, °С	906		766,5	
Произведения растворимости	$\text{Zn}(\text{CN})_2$	$2.6 \cdot 10^{-13}$	$\text{Cd}(\text{CN})_2$	$1.0 \cdot 10^{-8}$
	$\text{ZnCO}_3$	$1.45 \cdot 10^{-11}$	$\text{CdCO}_3$	$1.0 \cdot 10^{-12}$
	$\text{ZnC}_2\text{O}_4$	$2.75 \cdot 10^{-8}$	$\text{CdC}_2\text{O}_4$	$1.5 \cdot 10^{-8}$
	$\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	$2.1 \cdot 10^{-16}$	$\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$	$4.2 \cdot 10^{-18}$
	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$1.2 \cdot 10^{-17}$	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$2.2 \cdot 10^{-14}$
	$\text{ZnS}$	$1.6 \cdot 10^{-24}$	$\text{CdS}$	$1.4 \cdot 10^{-28}$

Характерной особенностью элементов подгруппы цинка, сближающей их с элементами подгруппы меди, является их склонность к комплексообразованию. У атомов элементов побочной подгруппы второй группы (цинк, кадмий, ртуть), как и у атомов элементов подгруппы меди, d-подуровень второго снаружи электронного слоя целиком заполнен, поэтому в химических соединениях они проявляют валентность 2. Из-за меньшего радиуса иона кадмий более подвижен, чем цинк. [18] При этом он более опасен для природной среды, независимо от агрегатного состояния.

### **1.3 Анализ влияния токсического воздействия кадмия и цинка на компоненты природной среды**

Отличительной чертой кадмия является высокая биохимическая и физиологическая активность, способность не только аккумулироваться в различных средах, растениях и живых организмах, но и распространяться по пищевым цепочкам. Сброс недостаточно очищенных сточных вод, газопылевые выбросы горно-обогатительных предприятий, процессы выветривание с отвалов и хвостохранилищ, а также природное присутствие токсикантов в геохимических ореолах месторождений являются основными причинами присутствия тяжелых металлов в природных водных объектах. Аккумулируясь в донных отложениях тяжелые металлы, ухудшают санитарное состояние водных объектов, вода становится непригодной для использования в качестве питьевой [19]. Донные отложения становятся вторичными источниками загрязнения. Гидрогеологические и геохимические процессы, происходящие в водных объектах, значительно влияют на способность металлов аккумулироваться в донных отложениях и определяют скорость переноса вещества. В водных объектах происходят процессы рассеивания, диффузии и фракционирования стока. Изменения условий водной среды способствует переходу токсичных элементов в легкодоступное состояние для растений. В почву кадмий поступает в составе отходов, образующихся при разработке цинковых, медно-цинковых, свинцово-цинковых руд. Проведенные исследования Е.И.Новоселовой, С.А.Башкатова [20] показали высокую чувствительность почвы к низким концентрациям кадмия (5-40 мг/кг). Внесение кадмия в почву изменяло, происходящие в ней биохимические процессы, затормаживался процесс образования гумуса. Впоследствии это приводит к накоплению тяжелых металлов в растениях, в том числе и в сельскохозяйственных культурах, что представляет опасность для животных и человека. Л.М.Саптаровой [21] были проведены исследования направленные на изучение тяжелых металлов в системе «вода -

почва - растения». На примере загрязнённых вод р. Таналык, испытывающих мощное негативное воздействие от прилегающих горно-перерабатывающих предприятий, выявлена по цинку, меди и кадмию тесная корреляционная связь  $r=0,72\div 0,86$  между содержанием в воде и в почве. Между содержанием в почве и в корнях и стеблях плодовых культур по цинку, марганцу, меди и кадмию выявлена также тесная корреляционная связь  $r=0,63\div 0,94$  [22].

Накопление высоких концентраций тяжелых металлов оказывает токсическое воздействие на биоту за счет замещения других элементов в разнообразных биоструктурах, нарушения обменных процессов и полном подавлении многих важнейших функций живых организмов. [23] Кадмий и цинк концентрируются преимущественно в корнях растений, при этом кадмий накапливается также и в листьях растений. Органические вещества способны связывать цинк в устойчивые формы, вследствие чего наблюдается его аккумуляция. Большинство растительных видов достаточно устойчивы к избыточным количествам цинка. Цинк характеризуется слабой фитотоксичностью: замедление роста и угнетенность при более 300 мг/кг (чувствительны злаковые, толерантны крестоцветные и гвоздичные). Фитотоксичность проявляется в следующем: межжилковый хлороз молодых листьев, хлороз и некроз концов листьев, поврежденные корни, похожие на колючую проволоку, задержка роста растения в целом. Фитотоксичность кадмия проявляется в следующем:

- изменение проницаемости клеточных мембран;
- хлороз листьев, красноватые черешки и жилки, бурые недоразвитые корни и края листьев, скрученные листья [24];
- кадмий замещает цинк в растениях, что приводит к цинковой недостаточности. В виду того, что цинк отвечает за метаболизм углеводов и белков, это приводит к угнетению и гибели растений.

Геохимия кадмия и цинка в целом схожи, однако Cd имеет большую подвижность в кислых средах [25]. Взаимодействие цинка и кадмия вопрос спорный, так как есть данные и о синергизме, и антогонизме этих катионов и контролируется соотношением кадмия к цинку в среде обитания растения. Но в

целом прослеживается общая тенденция, цинк ослабляет поглощение кадмия корнями и листьями, при соотношении  $Cd/Zn < 0,01$ , содержание кадмия снижается.

Ведущим процессом в связывании кадмия почвой является его адсорбция глинами, а также взаимодействие металла с присутствующими в почвенном субстрате гидроксильными группами различных соединений, оксидами железа и органическим веществом [26,27,28,29].

Важно отметить и факт высокой его подвижности в почве. Это выражается в активном переходе металла из твердой фазы в жидкую и обратно, что затрудняет прогнозирование его поступления в растения [30]. В связи с особенностями метаболизма, растения используются для диагностики загрязнения атмосферного воздуха, однако их можно также использовать для диагностики загрязнения почв [31]. Видимыми симптомами, вызванными повышением содержания кадмия в растениях, являются задержка роста, повреждения корневой системы, хлороз листьев, а также красно-бурая окраска края листа [32,33]. Известно, что наличие этого металла в почвенном растворе влияет на прорастание семян, хотя и в меньшей степени, чем на рост проростков [34]. Этот эффект обусловлен низкой проницаемостью семенной кожуры для кадмия.

Кадмий относится к высокотоксичным элементам и относится ко второму классу опасности. Кадмий присутствует практически во всех живых организмах. Установлено, что в организме всех позвоночных животных, он влияет на углеродный обмен, активность ряда ферментов и синтез гиппуровой кислоты в печени. Избыточное содержание кадмия в растениях характеризуется задержкой роста, повреждением корневой системы, хлорозом листьев, красно-бурым окрасом краев листьев и прожилок, угнетением фотосинтеза. В продуктах питания и кормов является кумулятивным ядом. У млекопитающих накапливается в печени, почках, костях, шерсти. Кадмий химически очень близок к цинку и способен замещать его в биохимических реакциях.

Соединения кадмия ядовиты, что связано, в частности, с его способностью связывать серосодержащие ферменты и аминокислоты. Кадмий является канцерогеном и кумулятивным ядом (способен накапливаться в организме). Растворимые соединения кадмия после всасывания в кровь поражают центральную нервную систему, печень и почки, нарушают фосфорно-кальциевый обмен [35]. В связи с близостью ионных радиусов кальция и кадмия, кадмий способен замещать кальций в костной ткани. Хроническое отравление приводит к анемии и разрушению костей. Кадмий легко накапливается в быстроразмножающихся клетках (например, в опухолевых или половых). Он связывается с цитоплазматическим и ядерным материалом клеток и повреждает их. Кадмий способен связывать сульфгидрильные (-SH) группы и соответственно изменять активность многих гормонов и ферментов. Обмен кадмия в организме характеризуется следующими основными особенностями: отсутствием эффективного механизма гомеостатического контроля; длительным удержанием (кумуляцией) в организме с очень долгим периодом полувыведения (в среднем 25 лет); преимущественным накоплением в печени и почках. Эффект воздействия кадмия может быть отдаленным и проявляется в наследственных болезнях и умственных расстройствах. Также доказано влияние кадмия на образование всех форм рака.

Для уменьшения поглощаемости растениями кадмия возможно применение следующих мер:

- использование щелочного карбонатного геохимического барьера.
- применение хелатообразующих реагентов. При этом металлы переходят в лабильную форму и опускаются в почву на уровень ниже корневой системы. Но использование комплексообразующих реагентов приводит к загрязнению подземных вод.
- удаление загрязненного слоя
- для снижения биодоступности кадмия возможна насыпка поверх зараженной почвы слоя незараженной почвы толщиной 30 см.

Кадмий наносит существенный вред растениям и экосистемам в целом, в частности здоровью человека, распространяясь по пищевым цепочкам, в связи с чем извлечение и нейтрализация кадмия является приоритетной экологической задачей в районах функционирования горно-перерабатывающих производств.

#### **1.4 Анализ методов предупреждения и ликвидации загрязнения горнопромышленного региона кадмием**

Изучение вопроса образования и переработки вод, горных предприятий цветной металлургии показало, что в развитие теории и практики обезвреживания и переработки вод внесли значительный вклад: акад. В.А. Чантурия [36], В.А. Феофанов [37], Б.Д. Халезов [38], С.С. Набойченко. [39], И.В. Шадрунова [40], А.М. Гольман [41], Н.Л. Медяник [42], С.И. Ануфриева [43], В.Е. Вигдергауз [44], П.М. Соложенкин [45], Ю.П. Морозов, Н.Н. Орехова [46] Е.В. Зелинская, Б.С.Ксенофонтов, С.Б. Леонов, В.В. Морозов, С.А. Эпштейн, Н.А. Волкова и др [47-51] ; в исследование закономерностей воздействия техногенных факторов на окружающую среду и в геоэкологическую оценку их воздействия внесли значительный вклад отечественные и зарубежные ученые: акад. К.Н. Трубецкой [52], В.А. Алексеенко [28], Ю.П. Галченко [53], Г.В. Калабин [54], В.Н. Удачин [55], Э.Ф. Емлин [14], Н.Ф. Реймерс [56], Н.Н. Чаплыгин [57], К.Д. Ferguson, D.K. Nordstrom [58], Т.И. Моисеенко [59], В.Н. Экзарян, В.П. Мязин, Л.В. Шумилова и др.

Для удаления ионов металлов из растворов традиционно используют такие методы, как реагентная обработка [60], ионный обмен [61] и мембранные методы [62]. При добыче медных и медно-цинковых руд образуются сернокислые воды. Основным реализуемым методом очистки вод является метод нейтрализации реагентным осаждением недорогими и повсеместно распространенными карбонатными минералами кальция и магния, а также их производными [63-67]. Из-за низкой стоимости, по сравнению с другими реагентами, наиболее широко

используется гидроксид кальция ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), который осаждает ионы металлов в виде малорастворимых в воде гидроксидов [68-71].

Физико-химические методы очистки сточных вод основаны на использовании гидрофобности, растворимости, адсорбционной способности, электро-химических, электрофизических, магнитных свойств загрязняющих компонентов для их изъятия из воды. К основным методам физико-химической очистки относятся флотация, экстракция, сорбция (неионообменная и ионообменная), мембранные методы (ультрафильтрация, гиперфильтрация, обратный осмос, диализ), электрохимические методы (электрокоагуляция, гальванокоагуляция, электрофлотация и т.д), термические методы (эвапорация, выпаривание, вымораживание).

Сорбция – один из наиболее эффективных методов глубокой очистки сточных вод. Сорбентами служат мелкодисперсные вещества, обладающие развитой поверхностью. Используют многие материалы как природного, так и искусственного происхождения: угли [72], суглинки, лессы и глины различного минерального и гранулометрического составов [73], опока [74], ракушечник [75] бентонит [76], вермикулит [77], торф [78-81], синтетические сорбенты, силикагели [81], а также производственные отходы: золу [82], шлаки [83, 84]. В качестве дешевых сорбентов используются различные продукты растительного происхождения [85]: опилки [86,87], лигнин[88], кора, щепа, целлюлоза[89,90], плодовые косточки, соевые шроты [91], шелуха орехов [92], скорлупа, пустые стручки сельскохозяйственных культур [93-95], хитинсодержащие материалы, полученные при комплексной переработке сырья биогенного происхождения (криль, креветка, крабы и др.) [96]. Используют специально приготовленные сорбенты – активированные угли [97], а также цеолиты [98].

Для очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов: цинка, кадмия и свинца, используют микробиологические штаммы *Rhodococcus ruber* [99]. Применяется метод флотации ионов кадмия из разбавленных водных растворов с биомассы микроорганизмов – грамположительные актиномицеты *Actinomycetes* АК 61 и J L322 [100].

## ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

1. Кадмий и цинк являются генетически связанными между собой элементами, в связи с чем, разработка медно-цинково-колчеданных месторождений приводит к загрязнению окружающей среды кадмием. Основной формой кадмия в месторождениях является сульфидная.

2. Несмотря на то, что сульфид кадмия практически нерастворим в разбавленной серной кислоте, он переходит в окружающую среду транспортируемый техногенными водами в количествах превышающих ПДК. Из-за меньшего радиуса иона кадмий более подвижен, чем цинк. При этом он более опасен для природной среды, независимо от агрегатного состояния.

3. Отличительной чертой кадмия является высокая биохимическая и физиологическая активность, он может распространяться по пищевым цепочкам. Почвы имеют высокую чувствительность к низким концентрациям кадмия (5-40 мг/кг), что выражается в затормаживании процесса образования гумуса. Кадмий цинк и концентрируются преимущественно в корнях растений, при этом кадмий накапливается также и в листьях растений.

4. Ведущим процессом в связывании кадмия почвой является его адсорбция глинами. Кадмий аккумулируется и в результате взаимодействия с присутствующими в почвенном субстрате гидроксильными группами различных соединений, оксидами железа и органическим веществом. Имеет высокую подвижность в почве, что выражается в активном переходе металла из твердой фазы в жидкую и обратно. Что позволяет прогнозировать быстрое его распространение по территории.

5. Для снижения загрязнения педосферы и гидросферы кадмием необходимы мероприятия предохранительного и восстановительного характера.

6. Существующие на сегодняшний день технологии, обеспечивающие экологически безопасное качество сточных вод, не находят широкого применения по различным причинам, основным является экономическая нецелесообразность. Возникает необходимость разработки и внедрения автоматизированных

разветвлённых технологических схем на базе существующих, внедряемых и перспективных способов очистки.

7. Для сохранения водных экосистем и сокращения объемов сброса загрязненных сточных вод стационарными источниками, необходима модернизация очистных сооружений с использованием новейших технологий очистки и оборудования.

8. Для восстановления и охраны, а также обустройства малых рек в качестве первоочередных мероприятий, необходимо сократить антропогенное воздействие сточных вод, восстановить самоочищающую способность рек, реализовать комплекс мероприятий по экологической реабилитации малых рек в городах и сельских поселениях.

На основании вышесказанного сформулированы задачи исследования.

**Задачи:**

\* провести анализ существующей теории и практики прогнозирования, предупреждения и ликвидации загрязнения территорий влияния горных предприятий тяжелыми металлами.

\* исследовать состояние природных поверхностных водных объектов на водосборных территориях в зоне влияния горного производства в сравнении с фоновыми территориями

\* изучить закономерности распределения кадмия и цинка в депонированных средах

\* оценить устойчивость выбранных растений-индикаторов к избыточным содержаниям кадмия и цинка в технозомах, определить пределы толерантности и предложить способ биомониторинга.

\* изучить сорбционные свойства микросферосодержащих сорбентов, определить зависимости и закономерности сорбции кадмия и обосновать метод очистки техногенных вод.

\* предложить мероприятия по предупреждению транзита и депонирования кадмия в элементы абиоты.

## **ГЛАВА 2. ИЗУЧЕНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ КАДМИЯ В ДЕПОНИРОВАННЫХ СРЕДАХ ГОРНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ НА ПРИМЕРЕ УЧАЛИНСКОГО ГОК**

### **2.1 Методика отбора и анализа проб илов и осадков сточных вод, природных вод, донных отложений**

С учетом рекогносцировки местности на временной мониторинговой сети были установлены пункты отбора проб воды в соответствии с нормативными документами. Фоновый участок включал в себя поверхностные воды, не подверженные техногенному воздействию. В фоновый участок реки исключено поступление производственных стоков.

Отбор проб воды проводился по методике ГОСТ Р 51592-2000. Пробоотборники отвечали требованиям для отбора воды из поверхностного слоя до 0,5 м (ГОСТ 17.1.5.04). Подготовка емкостей для отбора проб, предназначенных для определения химических показателей осуществлялась следующим образом: пластмассовые емкости (ведра) ополаскивались ацетоном, тщательно промывались водой, ополаскивались дистиллированной водой и высушивались струей воздуха. Пробы воды для анализа на содержание тяжелых металлов отбирались в пластиковые бутылки объемом 1,5 л. Для подготовки проб к хранению осуществлялась консервация на месте отбора перегнанной соляной кислотой, с целью недопущения выпадения в осадок анализируемых компонентов.

Подготовка проб для дальнейшего исследования в лаборатории заключалась в фильтровании с помощью фильтровальной бумаги и проверке качества воды методами атомно-абсорбционного анализа и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Использованные фильтры высушивались в сушильном шкафу и далее также подвергались анализу. Подготовка проб донных отложений для дальнейшего исследования в лаборатории заключалась в отделении жидкой и твердой фаз методом фильтрования. Твердая фаза высушивалась в сушильном

шкафу и усреднялась для дальнейшего определения методом рентгенофлуоресцентного анализа. Использованные фильтры высушивались и далее также анализировались.

Отбор проб илов в канавках сточных вод горно-обогатительных предприятий проводился в соответствии с методическими рекомендациями отбора проб почв, грунтов, донных отложений, илов, осадков сточных вод, шламов промышленных сточных вод, отходов производства и потребления ПНД Ф 12.1:2:2.2:2.3:3.2-03. Пробы отбирались в количестве 0,5 кг без консервации и высушивались. Подготовка проб для дальнейшего исследования в лаборатории заключалась в измельчении и усреднении проб, приготовлении прессованных таблеток с помощью пресса HerzogTP 40 при давлении 400 кН для РФА. В качестве вспомогательного оборудования использовались:

- сушильный шкаф BINDER E 28. Предназначен для проведения аналитических работ с различными материалами и термообработки в воздушной среде до температуры 230°C;

- электропечь муфельная лабораторная СНОЛ с микропроцессорным программатором температуры с цифровой индикацией. Предназначена для проведения аналитических работ с различными материалами и термообработки (нагрев, закалка, обжиг) в воздушной среде до температуры 1150°C;

- весы аналитические Acculab AtilonATL-220d4-I. Пределы взвешивания от 0,01 до 220 г, Дискретность отсчета (d) - 0,1мг, класс точности по ГОСТ 24104-2001 - I (специальный);

- система очистки кислот BSB-939-IR, Berghof. PTFE сосуд, предназначенный для перегонки соляной, азотной и плавиковой кислот;

- микроволновая система MARS 6. Система MARS 6 предназначена для экстракции и кислотного разложения, с целью перевода в раствор определяемых компонентов объектов с органической и неорганической матрицей, используется для подготовки проб к инструментальному анализу. Контроль температуры и давления в реакционном сосуде осуществляется с помощью специальных датчиков, оснащенных обратной связью с магнетроном.

Рентгенофазовые измерения (XRD) проводились дифрактометром Shimadzu Maxima X XRD-7000. Тип гониометра - вертикальный, Тета-Тета, минимальный шаг гониометра по углу 0.0001 град., радиус гониометра переменный 200-275 мм, диапазон измерения углов 2Тета - 6 / +132 град.;

Химический анализ проводился с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL Advant'x Thermo Techno. Мощность прибора 4 кВт, рентгеновская трубка 4GN с Rh анодом. Предел обнаружения 10 ppm для большого числа элементовэлементы от В до U.

Водные пробы анализировались атомно-абсорбционным спектрофотометром AA-7000 (SHIMADZU). Прибор двухлучевой для пламенного и электротермического атомно-абсорбционного анализа (ААС). Спектральный диапазон 185 ~ 900 нм. Спектральная ширина щели 0,2; 0,7; 1,3; 2,0 нм (4-х шаговое автоматическое переключение по ширине и высоте). В двухлучевом спектрофотометре первичный пучок резонансного излучения делится на два, один из которых далее проходит через атомизатор, а второй — в обход его. Затем оба пучка попеременно направляются на входную щель монохроматора и поочередно (благодаря сдвигу по фазе) детектируются, усиливаются и сравниваются друг с другом. На выходе такого прибора отсчитывается непосредственно значение оптической плотности.

## **2.2 Определение загрязненности гидросферы горнопромышленного региона**

Наиболее значимые факторы, определяющие качество воды малых рек, рассмотрим на примере р. Карагайлы, являющейся приёмником шахтных и подотвальных вод Сибайского филиала УГОК, а также ливневых стоков с промплощадки Сибайской обогатительной фабрики (СОФ).

Определяющее значение для формирования качества воды в реке Карагайлы имеет впадение на верхнем участке ручьев, а ниже сброс шахтных вод Сибайского рудника, откачиваемых на поверхность и инфильтрационных вод,

проходящих через породные отвалы. По данным государственного водного реестра река Карагайлы входит в речной бассейн реки Урал.

Высокое содержание ТМ и сульфатов в воде р. Карагайлы предопределяют её опасность для гидробионтов и скота, пасущегося в прибрежных зонах. На основе вышеуказанных факторов нами была разработана схема отбора проб воды и донных отложений водных объектов, в районе техногенного воздействия Сибайского филиала УГОКа, которая включала в себя следующие точки (Рисунок1):

- р. Карагайлы, фоновая за чертой города (1);
- р. Карагайлы, фоновая в черте города Сибай (2);
- река Камышбюзьяк, влияние карьера Камаган (4);
- р. Карагайлы после сброса сточных вод СФ УГОК (14);
- р. Карагайлы , 500м после сброса сточных вод СФ УГОК (10);
- р. Карагайлы, ,1км после сброса сточных вод (11);
- р. Карагайлы ,Зилаирская ш. 1.5 км после сброса сточных вод (12);
- р. Карагайлы , недалеко от хвостохранилища СОФ (5);
- р. Карагайлы, рядом с п. Калинино, 2 км от хвостохранилища (6);
- устье р.Карагайлы (7);
- р. Туяляс до впадения р. Карагайлы (13);
- р. Туяляс после впадения р.Карагайлы (8);

Также были отобраны пробы со следующих объектов:

- Талые воды в черте города Сибай (9);
- Самопроизвольное место скопления подотвальных вод (3);
- Водные хвосты, сбрасываемые в хвостохранилище (16);
- Шахтная вода с центрального водоотлива СФ УГОК(17);

Схема отбора проб представлена на Рисунке 1.

Оценка качества воды и донных отложений отобранных проб проводилась путём сравнения полученных результатов с ПДК, результаты представлены в Таблице 8.



Таблица 8 – Превышение предельно – допустимых концентраций металлов  
в отобранных пробах воды

Проба, кратность ПДК	Cu	Mn	Zn	Cd	Co	Ni	Sr
р. Карагайлы, фоновая за чертой города (1)	14	12,5	5,8	<b>0,07</b>	0,11	0,53	0,41
р. Карагайлы, фоновая в черте г. Сибай (2)	35	12,8	7,7	<b>0,03</b>	0,11	0,89	0,56
Талые воды в черте г.Сибай (4)	28	6,1	15,9	<b>0,12</b>	0,07	0,3	0,16
р. Камышгюзьяк, влияние карьера Камаган (14)	379	35,9	66,9	<b>0,38</b>	0,68	0,89	1,25
р. Карагайлы после сброса сточных вод СФ УГОК (10)	1585	515	1470	<b>7,22</b>	19,01	3,14	5,2
р. Карагайлы, ,1км после сброса сточных вод (11)	1760	414	1511	<b>7,6</b>	10,8	3,9	7,6
р. Карагайлы , Зилаирская ш. 1.5 км после сброса ст. вод (12)	2079	513	1832	<b>8,9</b>	13,7	4,41	6,9
Водные хвосты сбрасываемые в хвостохр. (16)	14	0,02	17,6	<b>0,16</b>	0,38	5,57	18,96
р. Карагайлы , рядом с хвостохр.СОФ(5)	787	329	887,3	<b>4,2</b>	6,6	2,18	4,34
р. Карагайлы, рядом с п. Калинино, 2 км от хвостохр. (6)	1149	578	1628	<b>7,7</b>	12,6	4,5	7,48
Устье р. Карагайлы (7)	786	460	1070	<b>5,45</b>	8,6	3,44	7,68
р. Туяляс до впадения р. Карагайлы (13)	8	0,06	0,4	<b>0,01</b>	0,12	1,89	1,62
р.Туяляс после впадения р. Карагайлы (8)	602	319	914	<b>4,18</b>	6,98	2,6	5,6
Самопроизвольное место скопления подоотвальных вод (3)	43950	4374	12090	<b>77</b>	167,4	42,4	3,49

На основе проведенного химического анализа отобранных вод следует отметить следующее:

- Практически во всех пробах, в том числе и в фоновых створах обнаружено превышение ПДК по меди, цинку и марганцу. Исключение составляет шахтная вода с центрального водоотлива СФ УГОК, в которой металлы находятся в незначительном количестве и не превышают ПДК, и р. Туяляс до впадения р. Карагайлы, где превышение только по меди в 8 раз, никелю 1,9 раз, стронцию в 1,6 раз.
- В фоновых точках ( р. Карагайлы, фоновая за чертой города, р. Карагайлы, фоновая в черте г. Сибай) превышение по марганцу.
- После сброса сточных вод СФ УГОК наблюдается сильное превышение Cu, Mn, Zn Cd и др. металлов и далее по течению превышение нарастает, что говорит о накоплении концентраций.
- Рядом с хвостохранилищем содержание металлов снижается. Далее снова наблюдается повышение концентраций.
- В устье реки незначительное снижение концентрации, скорее всего это связано с изломами русла реки осадением металлов в донные отложения.
- При впадении в р. Туяляс происходит снижение концентрации загрязненных веществ в 1,2-1.4 раза за счет процесса смешения вод.
- Среднее превышение ПДК по кадмию в р. Карагайлы после сброса сточных вод СФ УГОК колеблется от 4-кратного до 9 кратного ПДК.
- Сбрасываемые воды в хвостохранилище характеризуются низким содержанием металлов, однако есть превышения в 14 раз по меди, в 17,6 раз по цинку, в 19 раз по стронцию, в 5,6 раз по никелю. Стоит также отметить значительное превышение ПДК молибдена (2 класс опасности) в 268 раз.
- Шахтные воды характеризуются низким содержанием металлов
- Содержание металлов в самопроизвольном скоплении подотвальных вод в сотни раз превышает концентрации в сбрасываемых водах горных предприятий, при этом по меди в 43 950 раз, по цинку 12090 раз, по марганцу 4374 раз, по

кобальту 167 раз, по кадмию в 77раз, по никелю в 42 раза. Подотвальные воды представляют собой наибольшую экологическую опасность в связи с высоким содержанием металлов и возможностью дренажа этих вод в почву и самопроизвольным стеканием в природные воды [101] .

Проведен статистический анализ проб вод, который показал наличие ряда корреляционных связей химических элементов. Корреляционные связи кадмия с другими химическими элементами представлены на рисунке 2. Обнаружено наличие прямых строгих связей с такими элементами как, бериллий (0,996), марганец (0,998), кобальт (0,998), никель (0,99), медь (0,993), цинк (0,998). Также корреляционный анализ показал наличие обратных связей кадмия с такими элементами как стронций, молибден, сурьма, барий, свинец, бериллий (Рисунок 2).

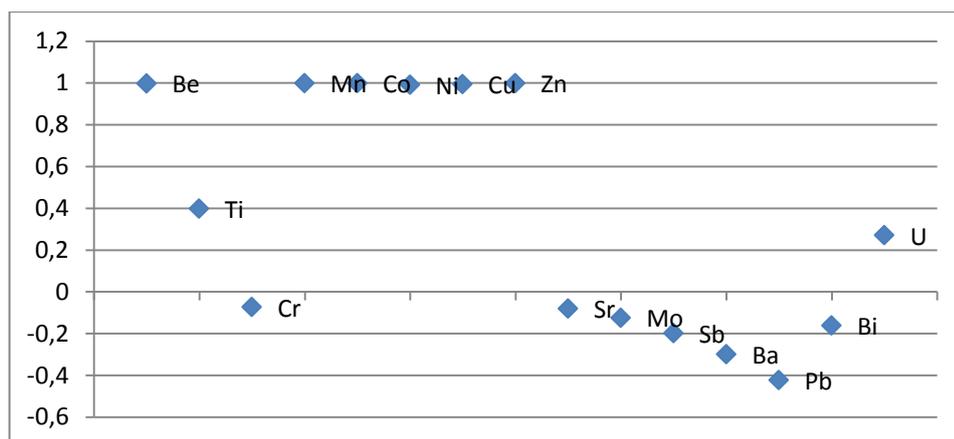


Рисунок 2 – Корреляция концентрации кадмия с концентрацией других химических элементов в пробах вод

Изучение кислотно-щелочной характеристики воды показал, что на верхнем (фоновом) участке реки (проба 1 значения рН воды составляют 7,8. После прохождения реки под отвалами и последующего сброса в неё очищенных известкованием вод, точка 14 рН составляет 5,6-6. В промышленной зоне города в среднем течении реки рН постепенно растет до 6,1- 6,15 (пробы 10, 11, 12), в районе хвостохранилища показатель рН составляет 6,4. Отмечено, что, несмотря на рост показателя в нижнем течении в пос. Калининское до 6,45÷7,10 (пробы 6) в реке возрастает концентрация. До впадения в р. Худолаз (пробы 7) рН стабилизируется, так и не достигнув природных показателей (более 7,5).

### 2.3 Изучение загрязненности техноземов

Как показано в предыдущем параграфе, кадмий из твердого раствора (изоморфное замещение цинка в сфалерите) переходит в природные растворы более интенсивно, чем цинк, следовательно, распространяется по территории горнопромышленного природного комплекса. В связи с этим, представлялось необходимым изучить распространение кадмия в природных и техногенных средах, дать общую оценку существующего уровня загрязнения окружающей среды кадмием, выявить особенности его миграции в различных средах в условиях техногенеза. Основными средами накопления являются, как известно почва, илы и живая материя. Анализом отобранных илов (донных отложений) ниже сброса сточных вод установлено повышенное содержание цинка, меди, марганца и кадмия. Для определения генезиса этих металлов в илах реки Карагайлы изучено распределение их валовых концентраций в различных гранулометрических фракциях донных отложений.

Установили связь между концентрацией элементов и гранулометрическим составом отложений. Тесная корреляция Cd с процентным содержанием фракций в илах характерна для очень тонких фракций менее 10 мкм. Коэффициент корреляции при  $r < 0,05$  составляет 0,67. Для меди и цинка наиболее сильная корреляция выявлена для фракций более 200 мкм. Коэффициент корреляции соответственно 0,54 и 0,71. Явной корреляции марганца и содержания фракций не выявлено. Данные результаты трактованы, как подтверждения преимущественного нахождения кадмия в форме сорбата на тонких железистых и алюмосиликатных новообразованиях в илах. Медь и цинк в илах в большей степени содержатся в форме тонких минеральных частиц, то есть в минеральной взвеси исходных сточных вод. И новообразования и минеральная взвесь имеют преимущественно техногенное происхождение. Содержание металлов в донных осадках реки Карагайлы представлено на Рисунке 3.

Определение содержания неподвижных и подвижных форм металлов (кислотные вытяжки  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , pH 4,8, T=85 градусов Цельсия) позволило установить, что наиболее высока доля подвижных форм кадмия 45,5% и цинка 59,4%. Доля подвижных форм меди вдвое меньше и не превышает 26,4%.

В непосредственной близости от точки сброса шахтных и подотвальных вод в реку Карагайлы и на протяжении 2,5 км ниже по течению вода имеет мутновато-желтоватый оттенок. На дне реки наблюдаются илы светло коричневого, местами белёсого окраса. По мере удаления от места сброса сточных вод, окраска донных отложений приобретает более серый оттенок. Визуально илы напоминают глинистые массы. В донных осадках р. Карагайлы установлено высокое содержание пелитовой фракции, в среднем 41,3 %. Доля алевролитовой и песчанной фракций соответственно до 48,2 и 15,2%, остальное приходится на органику. Эти илы отличаются от илов, скапливающихся на дне застойных луж подотвальных вод. В них они представлены преимущественно тонкодисперсными голубовато-белым фракциями «порошка». Так же для таких водных объектов характерен голубовато-белый налет на поверхности гравийно-галечного дна. Это является следствием образования в застойных водах купоросов меди, цинка, а также сульфата кадмия при повышении pH, например, в результате разбавления дождевой водой.

Результаты позволяют сделать вывод о том, что при образовании новых железосодержащих и алюминийсодержащих фаз в результате смешения щелочной сточной воды после станции нейтрализации шахтных и подотвальных вод, кислых техногенных вод без очистки и речной воды, только часть кадмия из водной фазы сорбируется ими с образованием малорастворимых соединений, выводящих его из миграционного цикла. Наряду с этим наблюдается образование акватированных купоросов, которые при колебаниях pH потока или снижении концентрации металлов в ионной форме легко «отдают» связанный ион металла в водную фазу. Содержание металлов в донных осадках реки Карагайлы представлено на Рисунке 3.

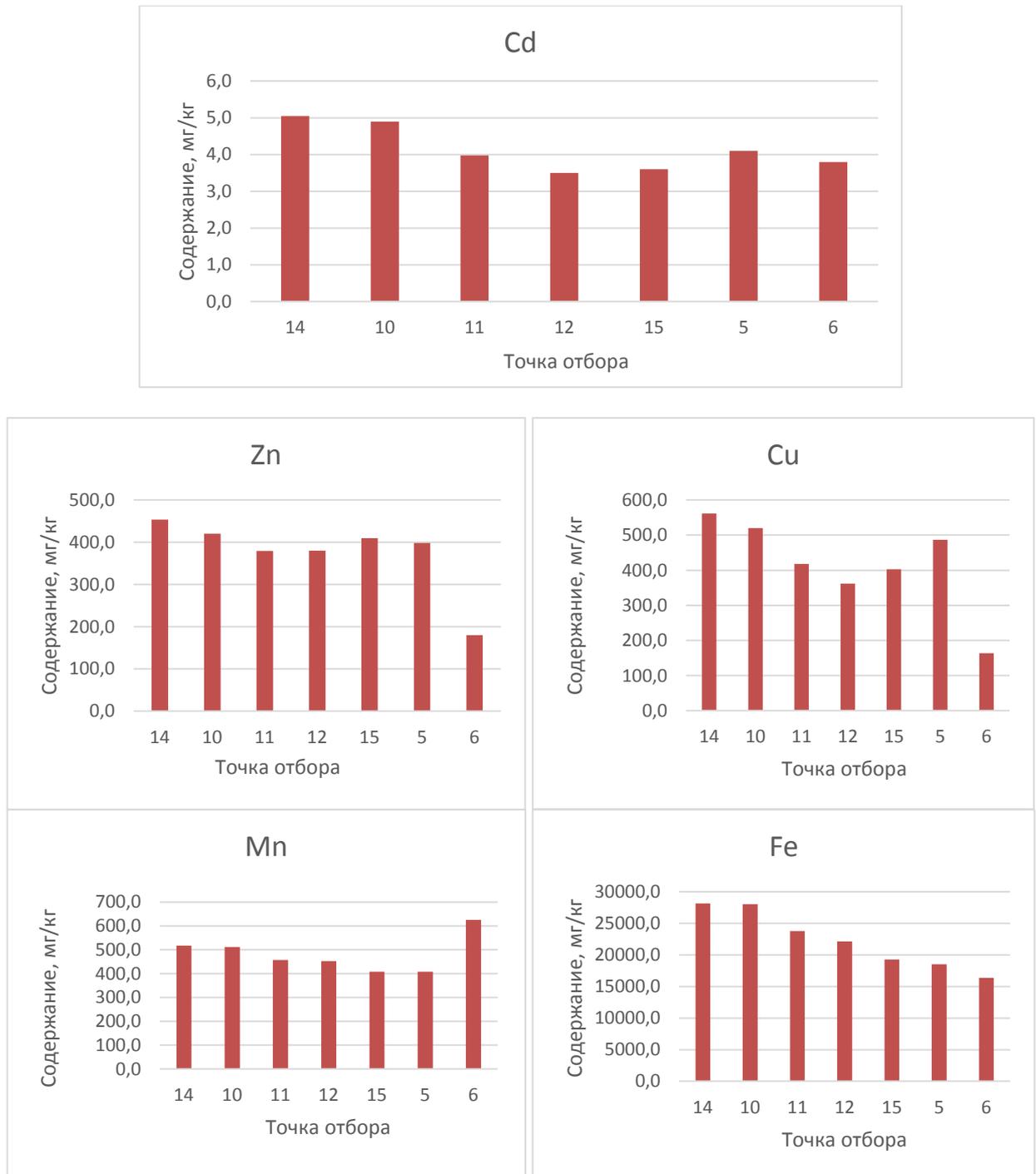


Рисунок 3 – Содержание металлов в донных осадках реки Карагайлы (точки указаны на стр.30-31)

Следует отметить увеличение содержания кадмия в илах ниже по течению места расположения хвостохранилища, точки 5 и 6.

Представляется, что после откачки рудничных вод первым накопителем кадмия являются илы каналов и водосборников. Техногенные илы исследованы

методом ИСП-МС (Таблица 9) , а также был проведен фазовый анализ (Таблица 10) и рентгеннофлуорисцентный анализ (Таблица 11)

*Условные обозначения, используемые в Таблицах 9,10,11*

(1)- осадок станции нейтрализации шахтных и подоотвальных вод УГОК

(2)- ил подоотвальных вод УГОК

(3)- ил общего шахтного водосборника СФ УГОК

(4)- осадок станции нейтрализации подоотвальных вод Тарньерское

(5)- ил шахтных вод около станции нейтрализации УГОК

(6)- пробы из отвала хвостов СОФ

Таблица 9 – Химический состав техногенных илов, проанализированных методом ИСП-МС

Компонент	(1),г/т	(2)г/т	(3)г/т	(4)г/т	(5)г/т	(6), г/т
<b>Be</b>	1,2	1,1	0,5	0,4	1,1	0,1
<b>Cr</b>	34	69	74	6	76	14
<b>Mn</b>	669	5 665	1 126	203	6 058	786
<b>Co</b>	71	153	80	17	163	257
<b>Ni</b>	297	123	164	36	110	123
<b>Cu</b>	6 943	7 194	7 065	1 321	7 633	2 662
<b>Zn</b>	<b>16 370</b>	<b>32 700</b>	<b>2 487</b>	<b>3 749</b>	<b>35 240</b>	<b>1 275</b>
<b>Cd</b>	<b>22,6</b>	<b>87,3</b>	<b>5,4</b>	<b>14,0</b>	<b>93,8</b>	<b>2,9</b>
<b>Sr</b>	91	117	107	296	134	26
<b>Mo</b>	4,3	2,5	7,1	0,9	2,6	9,1
<b>Sn</b>	6,5	17,6	6,6	12,4	22,3	88,8
<b>Sb</b>	5,3	15,5	8,1	<0,1	11,1	13,8
<b>Ba</b>	1243	2261	276	<5	1155	38
<b>Tl</b>	1,2	1,3	1,0	0,1	1,4	1,0
<b>Pb</b>	106	188	66	3	204	83
<b>Bi</b>	0,5	0,8	4,8	0,1	1,0	10,1
<b>Th</b>	1,7	0,5	1,3	1,5	1,8	1,0
<b>U</b>	3,7	2,0	3,7	2,6	4,8	2,2

Таблица 10 – Фазовый состав техногенных илов

№ пробы	Рентгеннограмма	Основные фазы, примеси
(1)		<p>гипс (<math>\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math>), примеси – кварц (<math>\text{SiO}_2</math>)</p>
(2)		<p>гипс (<math>\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math>) , кварц (<math>\text{SiO}_2</math>) кальцит (<math>\text{CaCO}_3</math>) примеси – Пирит(<math>\text{FeS}_2</math>) , Хлорит (<math>\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{Mg}_3(\text{OH})_6</math>)</p>
(3)		<p>кварц (<math>\text{SiO}_2</math>), хлорит (<math>\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{Mg}_3(\text{OH})_6</math>), пирит(<math>\text{FeS}_2</math>), кальцит (<math>\text{CaCO}_3</math>), полево й шпат (<math>\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]</math>).</p>

## Продолжение Таблица 10 – Фазовый состав техногенных илов

№ про-бы	Рентгенограмма	Основные фазы, примеси
(4)	<p>Файл - НН963 степ4.tst, Съемка - 20.02.2016 14.04.26, Cu (Alfa1)</p> <p>Нач угол = 3,00; Кон угол = 70,00; Шаг = 0,020; Экспоз. = 1,0; Скорость = 16; Макс. число имп = 2956;</p>	Основная фаза- гипс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )
(5)	<p>Файл - НН964 степ5.tst, Съемка - 20.02.2016 14.07.20, Cu (Alfa1)</p> <p>Нач угол = 3,00; Кон угол = 70,00; Шаг = 0,020; Экспоз. = 1,0; Скорость = 16; Макс. число имп = 1196;</p>	гипс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ) кварц ( $\text{SiO}_2$ ) пирит( $\text{FeS}_2$ ) примеси – Хлорит ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{Mg}_3(\text{OH})_6$ )
(6)	<p>Файл - НН965 степ6.tst, Съемка - 20.02.2016 13.16.14, Cu (Alfa1)</p> <p>Нач угол = 3,00; Кон угол = 70,00; Шаг = 0,020; Экспоз. = 1,0; Скорость = 16; Макс. число имп = 888;</p>	пирит( $\text{FeS}_2$ ), кварц ( $\text{SiO}_2$ ), сидерит( $\text{FeCO}_3$ ), хлорит ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{Mg}_3(\text{OH})_6$ ), примеси – гипс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), полевоы шпат ( $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ )

Таблица 11 – Химический состав техногенных илов

Оксид	(1),%	(2),%	(3),%	(4),%	(5),%	(6),%
SiO <sub>2</sub>	8,82	12,37	<b>35,07</b>	0,65	12,00	20,79
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,17	13,38	16,76	2,87	12,57	7,57
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,25	11,53	<b>25,27</b>	6,86	11,59	<b>46,98</b>
CaO	<b>23,39</b>	<b>19,63</b>	7,57	<b>45,12</b>	<b>20,12</b>	4,17
MgO	2,08	12,37	6,54	0,5	12,16	3,68
SO <sub>3</sub>	<b>27,96</b>	<b>20,20</b>	12,28	<b>41,91</b>	<b>20,44</b>	<b>38,01</b>
Na <sub>2</sub> O	0,09	0,70	0,88	0,06	0,34	0,46
K <sub>2</sub> O	0,27	0,51	0,96	0,06	0,54	0,23
TiO <sub>2</sub>	0,14	0,15	0,29	0,02	0,15	0,11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,06	0,04	0,04	-	0,04	-
MnO	-	-	-	-	0,69	-

Минеральный состав ила общего шахтного водосборника СФ УГОК соответствует минералам вмещающей породы, которые попутно извлекается при добыче руды, отобранный ил преимущественно состоит из оксидов кремния, алюминия, железа и кремния [102]. Их суммарное содержание в иле составляет более 88%. Высокое содержание металлов в иле шахтного водосборника наряду с низким содержанием металлов в шахтной воде, свидетельствует о процессах осаждения и аккумуляции металлов. Химический состав отвалов хвостов Сибайской обогатительной фабрики характеризуется существенным превышением кларков соответствующих элементов.

#### 2.4 Изучение загрязненности почв кадмием

В районах горнорудного техногенеза загрязнение почв осуществляется преимущественно аэрогенным путем, за счет массовых взрывных работ в карьерах, в меньшей степени – дефляции с отвалов, в процессе транспортировки

руд и их переработки. В непосредственной близости от отвалов почвы дополнительно загрязняются инфильтрацией [103]. Просачиваясь сквозь дамбы и ложе сооружений, фильтрационные воды поступают в почву (Рисунок 4).



Рисунок 4 – Транзит кадмия в природно-технической системе

Образующиеся при инфильтрации атмосферных осадков через тело отвалов воды с высоким содержанием тяжелых металлов представляют наибольшую экологическую опасность. Ливневые стоки с промплощадок, отличающиеся высокой степенью загрязненности и самопроизвольным стеканием за пределы горного отвода также загрязняют почву и поверхностные и грунтовые воды.

Высокое содержание тяжелых металлов в почвах определяют её опасность для растений и скота, пасущегося в прибрежных зонах. Наравне с природными геохимическими ореолами колчеданных месторождений, техногенное загрязнение почвы кадмием становится критическим.

Значительную опасность представляют загрязнённые кадмием почвы. Поскольку кадмий поглощается растениями чрезвычайно легко, у цинка же степень биоаккумуляции растениями относительно почвы средняя. Растения поглощают из почвы до 70% кадмия и до 30% — из воздуха [104]. Грибы представляют в этом отношении наибольшую опасность, так как имеют совершенно иной механизм питания и часто могут накапливать кадмий и цинк в высоких концентрациях. В почвах тяжелые металлы присутствуют в водорастворимой, ионообменной и непрочно адсорбированной формах. Тяжелые металлы являются протоплазматическими ядами. По мере увеличения атомной массы их токсичность возрастает (Cd 112,41 а.е.м., Zn 65,39 а.е.м.) Поэтому степень негативного воздействия на биоту у кадмия значительно выше, чем у цинка и обуславливает его токсичностью уже при низких концентрациях. Цинк относится к III классу опасности загрязняющих веществ, кадмий же ко II классу опасности и является кумулятивным ядом.

Кадмий (Cd) и Цинк (Zn) - микроэлементы группы II б, в связи, с чем ряд химических свойств этих элементов сходен [105]. Эти элементы обладают высокой электроотрицательностью и легко образуют ковалентные связи с неметаллами, нерастворимы в воде, в химических соединениях они проявляют валентность 2. Соединения кадмия и цинка быстро гидрализуются. Цинк легко адсорбируется минералами и органическими компонентами, чаще всего цинк накапливается в поверхностных горизонтах почв. Наиболее подвижная форма  $Zn^{2+}$ . В кислой среде адсорбция связана с катионным обменом, в щелочной с хемосорбцией и сильно зависит от присутствия органических лигандов. Адсорбция  $Zn^{2+}$  ослабляется при pH меньше 7. С изменением pH существенно изменяется роль почвенных компонентов в сорбции тяжелых металлов. Особенностью кадмия является то, что он практически не связывается гумусовыми веществами почв. В любой почве активность кадмия сильно зависит от pH, наиболее легко подвижен при pH 4,5-5,5. Для снижения концентрации подвижных форм тяжелых металлов наиболее эффективным является известкование кислых почв для увеличения pH. В связывании кадмия ведущим

процессом является конкурирующая адсорбция на глинах [106], именно адсорбция, а не осаждение контролирует концентрацию кадмия в почвенных растворах выше величины рН 7,5. Нейтральные или содержащие карбонаты почвы поглощают тяжелые металлы из растворов в большей степени, чем кислые почвы. Карбонатные, богатые кальцием почвы лучше сорбируют тяжелые металлы, при этом ион кадмия образует малоустойчивые комплексы. При рН =6 и отсутствии таких связывающих анионов, как фосфат или сульфид  $Cd^{2+}$  полностью растворяется в водной среде. Образование  $Cd(OH)^2$  начинается при рН=9, достигая максимума при 11. При концентрации хлорид-иона  $> 100,4$  моль/л и рН =8,5 преобладают комплексы  $CdCl_3$ ,  $CdCl_4$ . [56]. Цинк преимущественно сорбируется в кислой среде, а в щелочной кадмий. Почва удерживает тем больше тяжелых металлов, чем выше емкость катионного обмена, соответственно поступает меньше поллютантов в растения и живые организмы. Избыток влаги способствует переходу в низшие степени окисления и в более растворимые формы, повышает доступность тяжелых металлов растениям. Проведенный анализ показывает, что почва в отдельных точках изучаемой территории (Рисунок 5) загрязнена кадмием до 12-ти и более ПДК.



Рисунок 5 – Ореол превышения значения ПДК по кадмию в почве

По данным [107], емкость почв, характерных для Башкирии по металлам в зависимости от глубины залегания почвенного горизонта составляет от 18 до 34 моль экв/кг. В среднем 26 моль экв/кг. Произведем несложные вычисления. Примем плотность почвогрунта  $1,5 \text{ г/дм}^3$  ( $1,4...1,6 \text{ г/см}^3$  - типичная плотность почв подпахотного горизонта). Следовательно в  $1 \text{ дм}^3$  почвы одновременно может аккумулироваться в среднем 39 моль экв. катионов, то есть в пересчете на ион железа (II) 1092 мг, или 1,1 гр. В минерализованных водах, такое количество токсичных тяжелых металлов приходится на  $1-100 \text{ дм}^3$  соответственно подотвальных и рудничных вод. То есть при глубине почвенного горизонта 20 см почва на  $1 \text{ м}^2$  площади исчерпает свой буферный ресурс при инфильтрации через этот слой от  $0,1$  до  $10 \text{ м}^3$  загрязненных вод. После чего следующие порции фильтрующейся воды будут вымывать эти металлы, перенося их ниже или дальше по направлению от отвалов. В зоне депрессионной воронки загрязненная вода будет фильтроваться через стенки земляных водоотводных канав, транспортируя токсичные металлы на значительное расстояние в обе стороны от потока. Вышесказанное наглядно иллюстрирует анализ спутниковых снимков (*Яндекс – карты*), представленные на Рисунках 6-8



Рисунок 6 – Области промплощадки Сибайского и Камаганского карьеров, на которых почвенный покров наиболее подвержен влиянию минерализованных вод



Рисунок 8 – Область 3 видимого экстремально сильного изменения почв за перехватывающей подотвальными водами траншеей



Рисунок 7 – Область 2 видимого экстремально сильного изменения почв по обе стороны от канавы, транспортирующей шахтные воды на очистные сооружения



Рисунок 9 – Область 4 - наносы иловой фракции возле реки Карагайлы в месте сброса в неё рудничных вод

Таким образом, проведенные исследования показали, что почвы, прилегающие к отвалам Сибайского карьера имеют ограниченную возможность по дезактивации поступающих с минерализованными водами тяжелых металлов. Воздействие минерализованных вод на почвенный покров прилегающей к месторождению местности может привести к его полной деградации.

## **2.5 Определение пределов толерантности и оценка устойчивости структурообразующих видов фитоценоза к избыточным содержаниям кадмия**

Для определения влияния кадмия и цинка на растения проращивали семена клевера ползучего (лат. *Trifolium repens*) — растения из рода Клевер, семейства Бобовые, подсемейства Мотыльковые. Является многолетним травянистым растением. К почвам нетребователен, влаго- и светолюбив, морозостоек. Прекрасное кормовое пастбищное растение, распространенное повсеместно. Характерной особенностью клевера является его хорошая адаптация к большому диапазону абиотических условий, что способствует его широкому распространению на нарушенных территориях [108].

Проращивали семена в соответствии с ГОСТ 12038-84 (Таблица 12), раскладывая их на увлажненной фильтровальной бумаге растворами с 5-, 10-, 15-, 20-, 25- кратными превышениями ПДК по кадмию и цинку соответственно, в чашках Петри, по 100 семян на каждую чашку.

Таблица 12 – Условия проращивания семян сельскохозяйственных культур по ГОСТ 12038-84

Культура	Ложе	Температура	Освещенность	Всхожесть	Дополнительное условие
Клевер ползучий <i>Trifolium repens</i>	фильтро-вальная бумага	20°С	Темнота	5-7 сут	Предварительное охлаждение;

Через 5 дней после закладки на проращивание подсчитывают число проросших семян, через следующие 5 дней подсчет повторяли, удаляя при этом каждый раз все проросшие семена вместе с их проростками. При последнем подсчете (через 15 дней проращивания) суммируют число проросших семян и определяют процент их прорастания. Для сравнения в одной из чашек Петри были посажены семена без добавления кадмия или цинка. Использовали семена клевера ползучего белого (ГОСТ 52325-2005, всхожесть 94%). Чашки Петри, перед употреблением дезинфицированы 95%-ным этиловым спиртом по ГОСТ 5963; использовалась фильтровальная бумага по ГОСТ 12026; дистиллированная вода по ГОСТ 6709. Результаты представлены в Таблице 13.

Таблица 13 – Всхожесть *Trifolium repens*

	ФОНОВЫЙ	5 ПДК Cd	5 ПДК Zn	10 ПДК Cd	10 ПДК Zn	15 ПДК Cd	15 ПДК Zn
5день	83	21	22	10	16	-	3
10день	13	25	26	16	8	-	5
ИТОГ	96	46	48	26	24	-	8

По результатам эксперимента отмечены следующие особенности: при 20- и 25- кратном превышении ПДК произрастание не происходит; по сравнению с фоновым отмечается снижение всхожести при 5 кратном превышении Cd и Zn почти в 2 раза, при 10 кратном почти в 4 раз; у кадмия более низкий порог при котором прорастание не происходит; несмотря на близкие значения по всхожести отмечается существенное различие в развитии растений; проросшие семена клевера с превышением ПДК Cd отличаются удлинением стебля. Проросшие семена клевера с превышением ПДК Zn характеризуются замедлением роста.

Таким образом при постоянном факторе нагрузки кадмия на корнеобразующий слой почвы численность популяции клевера *Trifolium repens* будет снижаться. Уменьшение воспроизводства одного из структурообразующего вида фитоценоза приводит к деградации растительного сообщества данного региона, ведет к опустыниванию и является экологическим ущербом.

Для определения пределов толерантности и оценки устойчивости биоты к избыточным содержаниям металлов, характерных для горнодобывающего района, были отобраны и проанализированы пробы различных типов техногенных илов и отвалы хвостов обогатительной фабрики (характеристика техногенных илов представлена в параграфе 2.3 Изучение загрязненности техноземов). Результаты всхожести семян *Trifolium repens* на техногенных илах представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Результаты всхожести семян *Trifolium repens* на техногенных илах

День	Техногенный грунт						
	1	2	3	4	5	6	7
[Cd], г/т	22,6	87,3	5,4	14,0	93,8	2,9	0
5	0	0	13	0	0	24	76
8	0	1	9	0	0	20	16
12	1	7	16	0	2	2	0
15	0	0	0	0	0	0	0
Итого	1	8	38	0	2	46	92



1 2 3 4 5 6

Рисунок 10 – Прорастание *Trifolium repens* на техногенных илах на 12 день

1. Осадок станции нейтрализации шахтных и подотвальных вод УГОК
2. Ил подотвальных вод УГОК
3. Ил общего шахтного водосборника СФ УГОК
4. Осадок станции нейтрализации подотвальных вод Тарньерское
5. Ил шахтных вод около станции. нейтрализации УГОК
6. Хвосты из отвала СОФ
7. Фоновая почва

Наибольшая жизнеспособность *Trifolium repens* наблюдалась в пробах 3 и 6. Следует отметить, что содержание цинка и кадмия в иле общего шахтного водосборника СФ УГОК и хвостов из отвала СОФ существенно ниже, чем в остальных пробах. Илы общего шахтного водосборника СФ УГОК

характеризуются силикатным составом и загрязнены взвешенными минеральными, глинистыми и пылевидными частицами.

Ил шахтных вод около станции нейтрализации УГОК (5) отличается самым высоким содержанием меди, цинка, марганца, кадмия по сравнению с другими пробами. Наблюдается очень слабая жизнеспособность (произросло 2 семени) и задержка роста взошедших растений в целом.

Осадки станции нейтрализации являются критической средой, в которой семена клевера не жизнеспособны. Эти осадки представляют наибольшую экологическую опасность для биоты и требует отдельной утилизации.

Илы подотвальных вод, образующихся при инфильтрации атмосферных осадков через тело отвалов более опасны для природной среды, чем непосредственно сами отвалы хвостов, поскольку под воздействием температуры, влажности воздуха и кислорода интенсивно протекают процессы выветривания и выщелачивания, накапливаются токсичные элементы в высоких концентрациях.

## **ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2**

1. Совокупность природных и техногенных процессов протекающих при освоении месторождений обеспечивает перераспределение кадмия. Процессы взаимодействия проходят через фазы превращений на физическом (перемешивание, осаждение), химическом, биологическом (бактериологическом) уровнях.

2. При разработке месторождения транзит кадмия в педосферу по периметру горного отвода происходит преимущественно аэрогенным путем за счет массовых взрывных работ в карьерах, в меньшей степени – дефляции с отвалов, в процессе транспортировки руд и их переработки. В близи отвалов, на расстоянии до 100 м с потоками нелокализованных подотвальных вод, концентрация кадмия в которых многократно превышает концентрации в

сбрасываемых водах горных предприятий и доходит до 77 ПДК за счет превышения нагрузки на буферную способность почвогрунта по кадмию (при глубине почвенного горизонта 20 см почва на 1 м<sup>2</sup> площади исчерпает свой буферный ресурс при инфильтрации через этот слой от 0,1 до 10 м<sup>3</sup> загрязненных вод) и высокой подвижности кадмия в грунте.

3. Пролонгированный транзит кадмия в гидросферу осуществляется устойчиво метоморфизованными по анионно-катионному и микроэлементному составу сточными водами в реку Карагайлы. Среднее превышение ПДК по кадмию в р.Карагайлы после сброса сточных вод СФ УГОК колеблется от 4-кратного до 9 кратного ПДК. Прогноз изменения загрязненности поверхностных вод реки – водоприемника Карагайлы кадмием может базироваться на устойчивой прямой корреляции его с такими элементами как, цинк (0,998), марганец (0,998), кобальт (0,998), никель (0,99), медь (0,993), бериллий (0,996).

4. Миграция кадмия усугубляется тем, что при образовании новых железосодержащих и алюминийсодержащих фаз в результате смешения щелочной сточной воды после станции нейтрализации шахтных и подотвальных вод, кислых техногенных вод без очистки и речной воды, только часть металлов из водной фазы сорбируется ими с образованием малорастворимых соединений, выводящих кадмий из миграционного цикла. Донные отложения реки на изученном отрезке от сброса рудничных вод до устья характеризуются высокой долей подвижных форм кадмия 45,5% и цинка 59,4%. Наблюдается образование акватированных купоросов металлов, легко отдающих связанный ион металла в водную фазу при колебаниях рН потока или снижении концентрации металлов в нем.

5. Механизмы депонирования кадмия, как загрязнителя абиоты предопределяет различные технологии нейтрализации его экологических последствий. Для уменьшения попадания кадмия в гидросферу необходимо выполнять требование очистки в динамических условиях: осуществлять очистку кислых рудничных вод и доочистку сточных вод после известкования. Для

доочистки наиболее целесообразным является метод сорбции. Для ограничения миграции кадмия в почву и восстановления плодородного слоя необходимо выполнять требования возможности внесения на большую площадь и устранение возможности участия в биохимических процессах биоты. В качестве ключевого звена в системе снижения загрязненности почв кадмием целесообразно создание геохимических барьеров.

6. В почвах сформировался техногенный вторичный ореол рассеяния кадмия в радиусе 4-7 км от Сибайского карьера. В почвенном слое характер депонирования кадмия обусловлен его накоплением в поровом пространстве почв. Кадмий из почвы в отличие от цинка чрезвычайно легко поглощается растениями. Растения поглощают из почвы до 70%, содержащихся в них кадмия.

Клевер (*Trifolium repens*), как основной структурообразующий вид фитоценоза, может быть индикатором техногенного загрязнения кадмием и использоваться при экологическом мониторинге и определении приоритетного направления миграции кадмия на территориях, подверженных влиянию горных предприятий. При 5 кратном превышении Cd и Zn по сравнению с фоновым отмечается снижение всхожести клевера почти в 2 раза, при 10 кратном почти в 4 раз; у кадмия более низкий порог при котором прорастание не происходит; Несмотря на близкие значение по всхожести отмечается существенное различие в развитии растений; проросшие семена клевера с превышении ПДК по Cd отличаются удлинением стебля. Проросшие семена клевера с превышении ПДК Zn характеризуются замедлением роста. При постоянном факторе нагрузки кадмия на корнеобразующий слой почвы численность популяции клевера *Trifolium repens* будет снижаться. Уменьшение воспроизводства одного из структурообразующего вида фитоценоза приводит к деградации растительного сообщества данного региона, ведет к опустыниванию и является экологическим ущербом.

7. Мероприятия по локализации и ликвидации загрязнения кадмием должны учитывать высокую подвижность кадмия в депонированных средах, и

должны быть направлены на снижение подвижности в педосфере (предохранительные мероприятия) и максимальном ограничении попадания в гидросферу (предохранительные и восстановительные мероприятия). Необходимая эффективность мероприятий должна базироваться на буферных свойствах почвы и возможности ограничения миграции другими природными геохимическими барьерами. Приоритетность предохранительных или восстановительных природоохранных мероприятий должна базироваться на возможности изъятия кадмия из депонированной среды и результатах экспрессного обнаружения загрязнения кадмием.

Таким образом, подтверждается научное положение:

**Мероприятия по локализации и ликвидации загрязнения кадмием определяются не только его концентрацией и механизмами депонирования в природной среде, но и возможностью его экспрессного обнаружения, ограничения миграции и изъятия его из депонирующей среды.**

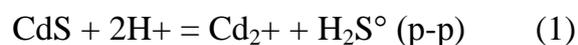
## ГЛАВА 3 АНАЛИЗ СОСТАВА ФАЗ КАДМИЯ И ЦИНКА В ПРИРОДНО-ТЕХНОГЕННЫХ ВОДАХ

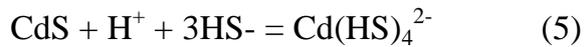
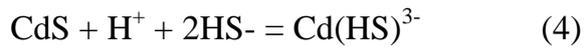
### 3.1 Анализ особенностей формирования техногенных вод

При кислотности среды (рН) в типичном диапазоне поверхностных вод 6,0-9,0с учетом концентраций ионов кадмия и цинка в них и основных анионов, характерных для поверхностных вод можно предположить, что основная масса кадмия и цинка будет находиться в связанном состоянии в виде нерастворимых карбонатов, фосфатов и гидроксидов [109,110]. Довольно прочно ионы  $Cd^{2+}$  связываются с гуминовыми и фульвокислотами. Многолетние гидрологические наблюдения на водных объектах показывают, что растворимые формы этих металлов особенно кадмия находятся на уровне мкг и ниже минимально определяемых концентраций используемых стандартных методик.

Для кислых вод горных предприятий уместно говорить о наличии ионных форм этих металлов за счет процессов растворения техногенно метаморфизованных сульфидов кадмия и цинка. Важнейшую роль в переносе кадмия из техногенно метаморфизованных руд, находящихся в прибортовых зонах карьера, в шахтных целиках, минерализованных отвалах, концентрировании в техногенных водах и в отложении в почве играют гидротермальные процессы.

В основе переноса лежит растворимость рудных фаз кадмия, первичных – сульфидов и окисленных форм. Экспериментальные определения устойчивости гидросульфидных комплексов кадмия в водных растворах ограничены температурным диапазоном комнатных температур 18-25 градусов Цельсия. Согласно расчету, по последним экспериментальным данным [111] при 25°С растворимость гринокита сильно зависит, как от концентрации сульфидной серы, так и значения рН. Реакции растворения записываются следующим образом:





Среднее отношение Cd/Zn в сфалерите месторождений разных типов составляет  $4,02 \cdot 10^{-3}$  (колчеданно-полиметаллические— $3,04 \cdot 10^{-3}$ ; Pb – Zn жильные —  $3,65 \cdot 10^{-3}$ ; Pb–Zn стратиформные —  $4,17 \cdot 10^{-3}$ ; Pb–Zn скарновые —  $7,03 \cdot 10^{-3}$  ит.д.) [112,113].

В работе [114] отмечена вертикальная зональность распределения Cd и Zn в рудах полиметаллических жильных месторождений, что связано с изменением соотношения Cd/Zn в сфалерите, что на уровне гипотезы объясняется тем, что в условиях вулканических эксгаляций у кадмия появляется высокотемпературная форма переноса —  $\text{Cd}^0$ , отсутствующая у цинка [112, 114]. Это приводит к более интенсивному переносу Cd магматогенными флюидами. Расчет мольной доли CdS в сфалерите выполненные Е.Ф. Базаркиной [115] свидетельствует о противоположных влияниях температуры и давления на состав твердого раствора ZnS-CdS. Температура оказывает гораздо более существенное влияние, чем давление [116, 117]. Очевидно, что состав твердого раствора ZnS-CdS будет влиять и на соотношение концентраций цинка и кадмия в рудничных водах.

Для прогноза концентрации цинка и кадмия в сточных водах и форм их нахождения использовали анализ диаграмм Пурбе и физико-химическое моделирование.

Диаграммы Пурбе простых систем не совсем корректно применять для описания сложных по ионному составу стоков. Однако анализ диаграмм простых систем способствует определенному пониманию, происходящих в сложных сточных и природно-техногенных водах процессов.

Проанализируем широко известные диаграммы Пурбе для систем «металл (кадмий или цинк) -вода». Для чистой системы «кадмий-вода» диаграмма Пурбе является несколько более сложной, чем для системы «цинк-вода». (Рисунок 11, 12)

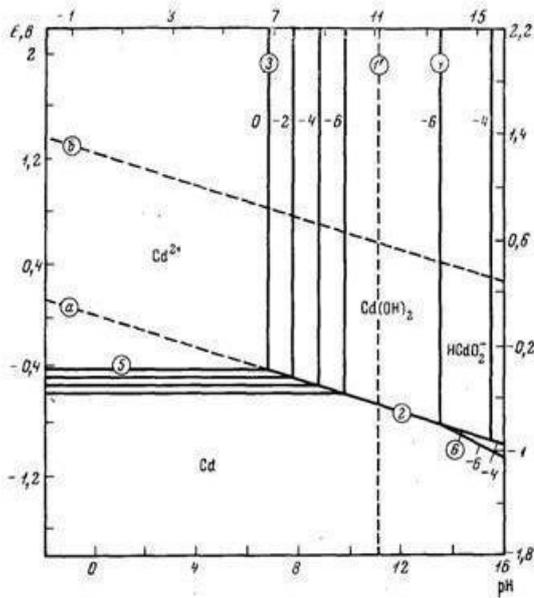
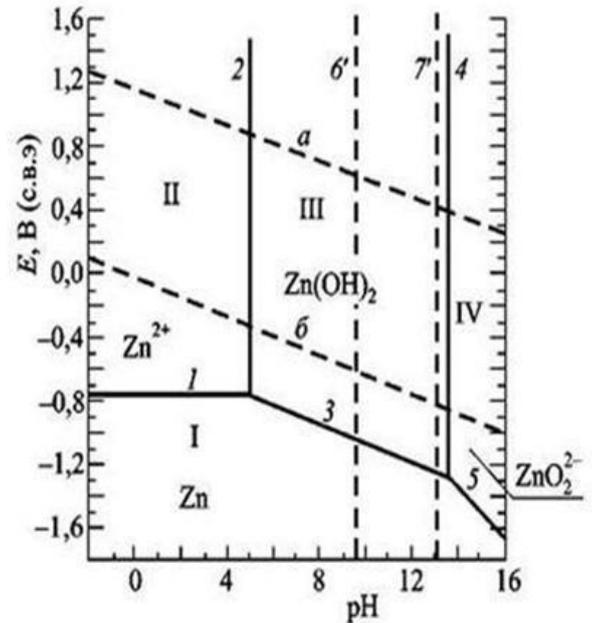


Диаграмма Пурбэ для системы кадмий — вода при 25°С  
 Область между пунктирами а и б — устойчивое состояние воды; выше а она окисляется, выше б — окисляется.  
 1 —  $\text{Cd}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HCdO}_3^- + 3\text{H}^+$ ,  $\lg \frac{[\text{HCdO}_3^-]}{[\text{Cd}^{2+}]} = -33,34 + 3\text{pH}$ ;  
 2 —  $\text{Cd}^{2+}/\text{HCdO}_3^-$ ,  $\text{pH } 11,17$ ;  
 3 —  $\text{Cd} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ ,  $E = 0,005 - 0,0591\text{pH}$ ;  
 4 —  $\text{Cd}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$ ,  $\lg([\text{Cd}^{2+}]) = 13,31 - 2\text{pH}$ ;  
 5 —  $\text{Cd}(\text{OH})_2 = \text{HCdO}_3^- + \text{H}^+$ ,  $\lg([\text{HCdO}_3^-]) = -19,54 + \text{pH}$ ;  
 6 —  $\text{Cd} = \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$ ,  $E = -0,403 + 0,0295 \lg([\text{Cd}^{2+}])$ ;  
 7 —  $\text{Cd} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HCdO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ ,  $E = 0,583 - 0,0886 \text{pH} + 0,0295 \lg([\text{HCdO}_3^-])$ ;  
 8 —  $\text{CdH} = \text{Cd} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ ,  $E = -2,417 - 0,0591 \text{pH} - 0,0591 \lg P_{\text{CdH}}$

Рисунок 11 – Диаграмма Пурбэ для системы кадмий вода при 25°С



1-  $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$   
 2-  $\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$   
 3-  $\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$   
 4-  $\text{Zn}(\text{OH})_2 = \text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}^+$   
 5-  $\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{ZnO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

Рисунок 12 – Диаграмма Пурбэ для системы цинк- вода при 25°С

В этой системе выделено две области образования гидроксида кадмия в зоне устойчивого состояния воды при положительных значениях Eh. Первая область образования гидроксида кадмия по реакции  $\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cd}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$  находится вблизи линии pH 6,7. Вторая область образования гидроксида кадмия по реакции  $\text{Cd} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cd}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 + 2\text{e}^-$  находится между значениями pH 6,7 и 8,0. До pH 6,7 в области устойчивого состояния воды кадмий находится в форме иона  $\text{Cd}^{2+}$ . В системе «цинк-вода» образование гидроксида цинка при положительных значениях Eh начинается с pH 5,2. На основании этих данных можно считать, что в сточных водах с pH от 5,2 до 6,7 кадмий будет находиться в ионной форме, а цинк уже переходить в гидроксидную, что следует учитывать при обосновании параметров очистки от ионов кадмия. Эти предсказанные результаты подтверждаются изменением соотношения концентраций кадмия и цинка при изменения pH в данном диапазоне вдоль русла реки водосборника. После сброса в реку Карагайлы pH 6,32 и соотношение концентраций цинка и кадмия равно 407 ,

а через 500 м от сброса рН 6,44 и соотношение концентраций цинка и кадмия равно 402 , а после 1000 м от сброса рН 6,56 и соотношение концентраций цинка и кадмия равно 397 .

### 3.2 Методики исследований

Расчеты проводились с помощью программного комплекса Hch [118]. Создана физико-химическая модель растворов, образованных при контакте дождевой воды с техногенно-метаморфизованными минералами сульфидов кадмия, цинка, железа, которые характерны для руд и отходов добычи и переработки медно-цинковых колчеданных руд в присутствии известняка и кварца. Физико-химическое моделирование представляло расчет химического равновесного состояния систем. Использовано 9 независимых компонентов: Ca, Si, Fe, S, C, H, O, Cd, Zn. Горная масса для упрощения модели задана как смесь минералов: кварца, кальцита, пирита, сфалерита, гринокита. Обзор данных о термодинамических свойствах гринокита представлен в Таблице 15. В расчётах использованы данные Mills, 1995 (Таблица 15).

Таблица 15 – Термодинамические свойства гринокита

$fG^{298}$ кДж/моль	$fH^{298}$ кДж/моль	$S^{298}$ , (моль·К)	$C_p^{298}$ , (моль·К)	Источник	Фаза
-147.4	-152.0	68.2	50.0	Наумов и др., 1971	CdS
-149.4		69.0	48	1974 -. Robie, Hemingway,	
-146.1	-149.6	-72.2		Mills, 1995	
-150.2±0.2	-147.8			Wang, Tessier, 1999	(Кристаллический CdS)
- 146.4±0.				Wang, Tessier, 1999[100]	(Свежеосажденный CdS)
	-148.79 ± 4.13			Deore S. 2006.	greenockite (hexagonal CdS)

Для всех систем использовался одинаковый набор зависимых компонентов из термодинамических баз данных Uniterm, дополненной нами современными данными о термодинамических параметрах соединений кадмия и цинка в

соответствии с источниками: водные компоненты, газы, индивидуальные твердые фазы. Общее число зависимых (вероятных) компонентов 55, включая  $H_2O$  как растворитель.

Подвижными компонентами в открытых моделях являются растворенные газы с относительно малыми концентрациями в растворе. Рассмотрены варианты образования техногенных вод при контакте пород с современной атмосферой. Из возможных вариантов диапазоном параметров моделируются варианты 1 и 2 (Рисунок 13).



Рисунок 13 – Образование природно-техногенных вод при разработке месторождения

Диапазоны содержания компонентов и минералов задано исходя из следующих данных. Колчеданные руды Сибайского месторождения в среднем содержат (%): (учитывались в системе) медь — 1,14, цинк — 2,8, серу — 41,1, кадмий — 0,0009; (не учитывались в системе) кобальт — 0,0067, селен — 0,0083, теллур — 0,0047, германий — 0,0003, галлий — 0,0006, индий — 0,00045. Руды залегают на базальтовом основании внутри контрастного базальт-риолитового комплекса. Вмещающие породы состоят из вторичных минералов, в основном

серицита, кварца, хлорита, карбонатов и пирита в различных соотношениях, в лежачем боку достигает сотен метров [119]. Материал отвалов Сибайского рудника (517 млн. т) содержит (%): (учитывались в системе)  $Cu - 0,01 (0,005)$ ;  $Zn - 0,4 (0,006)$ ;  $Cd - 0,003 (0,00002)$ ; (не учитывались в системе)  $Pb - 0,01 (0,001)$ ;  $Se - 0,005 (0,000005)$ ;  $Hg - 0,00072 (0,000003)$ ,  $As - 0,024 (0,002)$ . В скобках для сравнения приведены значения средних содержаний данных элементов в породах земной коры Урала.

### 3.3 Определение концентраций и форм нахождения кадмия и цинка в техногенном растворе

В работе использованы следующие методы расчета равновесий: а) расчет состава растворов в открытой системе ( $CO_2$  — газ,  $O_2$  — газ) при заданных отношениях вода—порода; б) расчет индивидуальной растворимости сфалерита и гринокита, с целью выяснения концентрации и форм нахождения этих элементов в растворе;

Для моделирования по методу а) приняты следующие количества минеральных фаз в «породе» и состав водной фазы (Рисунок 14)

	1	2
* * * Total system compositions * * *		
H2O	1.000000E+00 kg	0.000000E+00 kg
O2,aq /	1.400000E-02 mg	0.000000E+00 mg
Greenockite	0.000000E+00 kg	1.800000E-04 kg
Sphalerite	0.000000E+00 kg	4.000000E-02 kg
Pyrite	0.000000E+00 kg	5.560200E-01 kg
Quartz	0.000000E+00 kg	2.908000E-01 kg
Calcite	0.000000E+00 kg	1.000000E-01 kg
CO2,rg	1.450000E+00 mg	0.000000E+00 mg
Comp.title	вода	порода

Рисунок 14 – Протокол задания (массовая доля пирита 56%)

Моделирование проводилось из расчета 1 кг дисперсной горной породы (прототип отвалы, хвосты) при разных соотношениях порода: вода (%): 95:5, 90:10, 85:15 и 80:20 и разных содержаниях сульфидной серы (пирита от 52 до 80%) с шагом 4%. При увеличении массовой доли пирита массовые доли кальцита и кварца уменьшались пропорционально. Массовые доли сфалерита и

гринокита были постоянными. Для каждого соотношения порода/ вода было создано 8 моделей в интервале температур соответствующих климатическим условиям и температурам в массиве на глубине 600 м от 5 до +45 °С, с шагом в 5 градусов °С. Достоверность результатов моделирования оценивалась по соответствию рН среды, концентрации загрязнений и составу фаз параметрам реальных рудничных вод.

При изменении соотношений твердой и жидкой фаз, имитирующих увеличение времени взаимодействия растворов с породой, и увеличении доли кальцита при снижении доли пирита формируются кислые, слабокислые и околонейтральные (рН 3,12 – 6,37) растворы, с величиной Eh – 97 – 168 мВ (Рисунок 15).

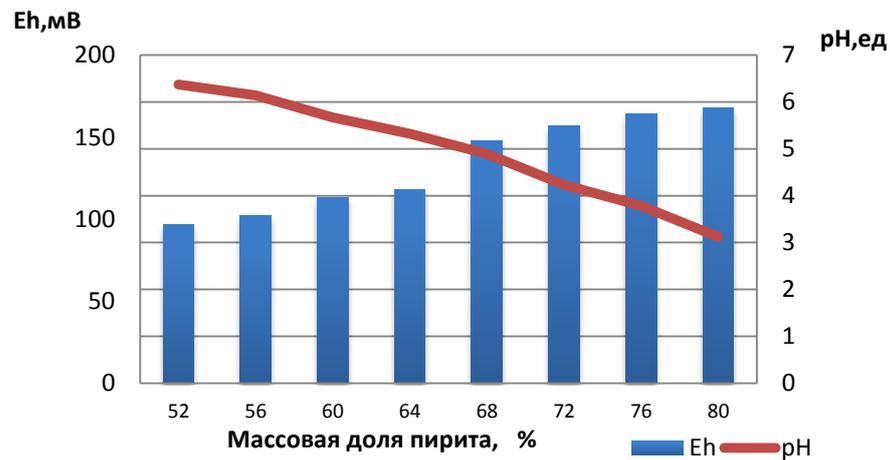


Рисунок 15 – Изменение параметров в модельной системе при увеличении массовой доли пирита

В растворах при этом находятся следующие ионы - производные элементов модельной сульфидно-карбонатной системы (Рисунок 16):

- как результат взаимодействия вмещающих пород с сульфидными минералами  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)^+$ ,  $\text{CaHSiO}_3^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaOH}^+$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HSiO}_3^-$ ,  $\text{SiO}_2$ ,

- как результат растворения рудных минералов  $\text{HFeO}_2$ ,  $\text{FeO}^+$ ,  $\text{FeO}_2^-$ ,  $\text{FeOH}_2^+$ ,  $\text{ZnO}_2^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ,  $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{ZnCO}_3$ ,  $\text{ZnHCO}_3^+$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnOH}^+$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{CdCO}_3$ ,  $\text{CdHCO}_3^+$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{CdOH}^+$ ,  $\text{HCdO}^{2-}$ ,  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{CdHS}^+$

```

Wave: 0          T(C): 45.00
Step: 4          P(bar): 0.00
===== Individual phases =====
 11.  4.992959E+02 Quartz
 13.  1.985103E-02 Hematite
 18.  4.584401E+02 Pyrite
 27.  9.982904E+01 Calcite
===== кадмий в сфалерите =====
 1.  9.996965E-01* Sphalerite
 2.  3.034524E-04* Greenockite
Total 4.105662E+01 (mol)
===== Aqueous solution (kg/kg)
 0.  9.992122E-01* H2O
 1.  1.270403E-06 H+
 2.  5.924277E-08 OH-
 3.  1.584377E-02 CO2,aq
 4.  1.050953E-06 CO3--
 5.  2.529108E-04 SiO2 (aq)
 6.  8.695451E-08 H3SiO4-
 7.  2.525125E-04 H4SiO4 (aq)
 8.  3.291217E-63 O2,aq
 9.  7.878597E-12 H2,aq
10.  9.768029E-10 H2S (aq)
11.  6.471150E-21 S2--
12.  7.988048E-14 S2O3--
13.  2.697217E-17 SO2 (aq)
14.  1.813859E-14 SO3--
15.  2.689079E-13 HS03-
16.  1.022070E-02 SO4--
17.  1.221579E-06 HS04-
18.  9.529071E-03 Ca++
19.  6.726926E-09 CaOH+
20.  7.859240E-06 CaCO3 (aq)
21.  9.150173E-04 CaHCO3+
22.  6.315758E-03 CaSO4 (aq)
23.  6.865212E-08 Zn++
24.  8.275774E-09 ZnOH+
25.  5.537716E-12 Zn(OH)2 (aq)
26.  1.070022E-08 ZnHCO3+
27.  3.493277E-19 Zn(HS)2 (aq)
28.  3.727213E-14 Cd++
29.  2.350203E-04 Fe++
30.  2.326609E-07 FeOH+
31.  9.504857E-12 Fe(OH)2 (aq)
32.  1.820586E-17 Fe(OH)3-
33.  1.859868E-04 FeSO4 (aq)
34.  2.372723E-18 Fe+++
35.  1.758253E-14 FeOH++
36.  9.603749E-12 Fe(OH)2+
37.  7.250166E-10 Fe(OH)3 (aq)
38.  7.496178E-15 Fe(OH)4-
39.  1.148571E-21 CdOH+
40.  2.178432E-21 CdO,ag
41.  1.674712E-29 Hcd02
42.  1.124757E-34 CdO2--
43.  4.056861E-18 CdSO4
44.  7.009667E-14 ZnSO4,ag
45.  9.603749E-12 CdHS+

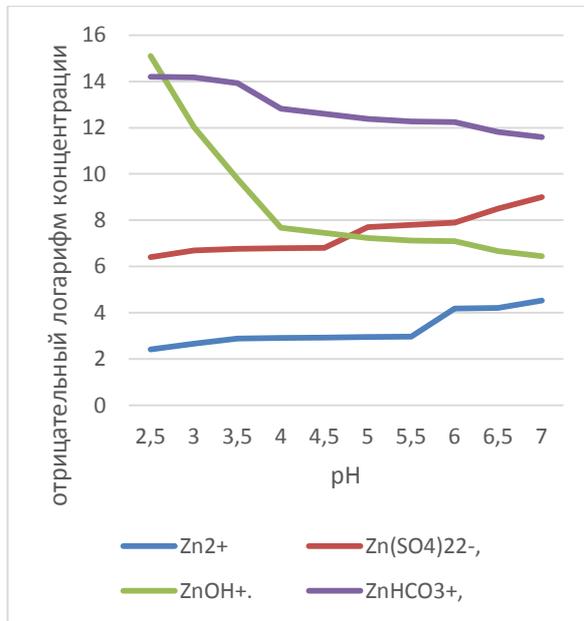
I = 0.040
pH = 5.962
Eh = -0.127
----- Bulk composition -----
Water 55.507471717 (mol)
C 1.676742E-02
Ca 1.676742E-02
Cd 7.785089E-14
Fe 4.212333E-04
H 1.928109E-03
O 1.028691E-01
S 1.672345E-02
Si 5.055015E-04
Zn 1.577276E-07

```

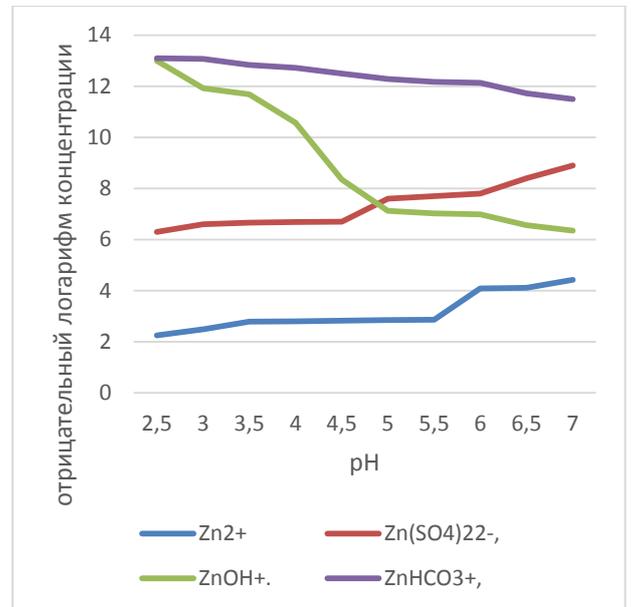
Рисунок 16 – Протокол с результатами расчета модельного состава системы для соотношения вода: порода 80:20, массовая доля пирита 58%

Установлено, что содержание ионов - производных вмещающих пород закономерно растет с увеличением массовой доли породы, (мг/кг H<sub>2</sub>O). С увеличением доли пирита возрастает кислотность раствора и также наблюдается рост концентраций и микрокомпонентов. В кислых растворах основной формой миграции элементов являются простые катионные формы, а высокие концентрации SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> иона обуславливают значительную долю миграции элементов в виде комплексов-ассоциатов с его участием. Карбонатные соединения кадмия и цинка, образуются в очень малых количествах, вероятно в непосредственной близости от поверхности и карбонатных минералов.

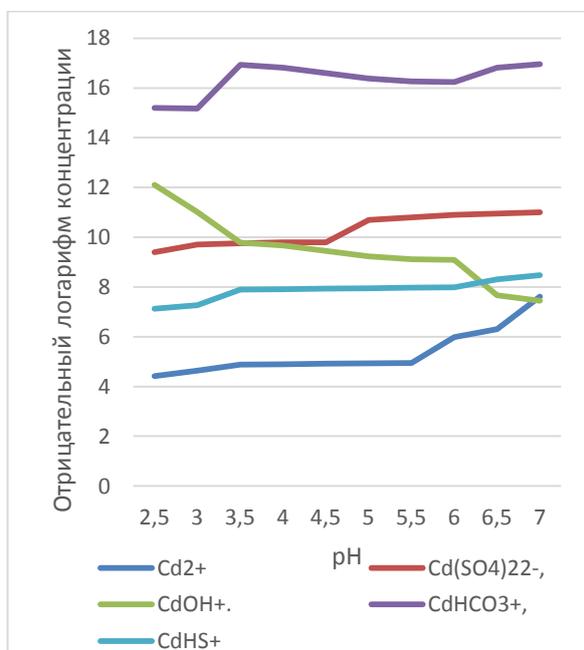
Распределение преобладающих ионных форм кадмия и цинка в растворах полученных при соотношении порода: вода (%): 85:15 при температурах 5 и 45 градусов Цельсия, изменении содержания серной кислоты и массовой доле в модельной горной массе пирита 64% представлено на рисунке 17.



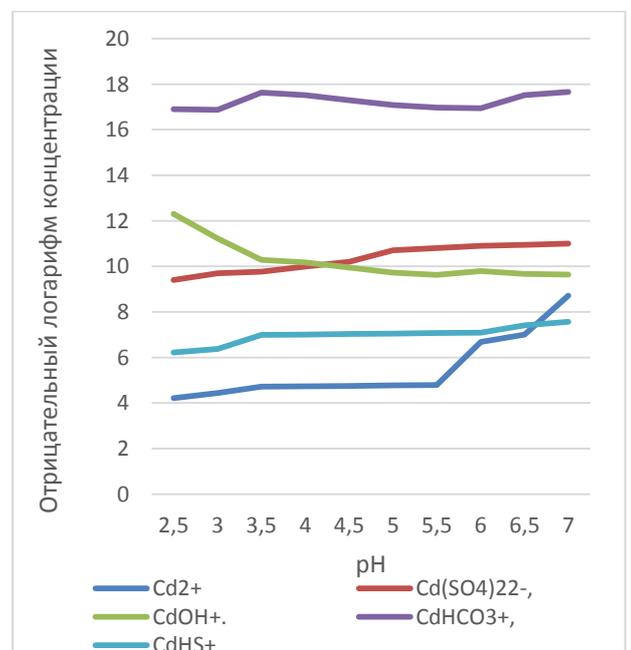
5 градусов Цельсия



45 градусов Цельсия



5 градусов Цельсия



45 градусов Цельсия

Рисунок 17 – Распределение количественно преобладающих ионных форм кадмия и цинка по данным моделирования в программе Nch

При увеличении доли пирита в составе модельной породы до 64% при всех изученных соотношениях вода-порода в растворе появляется  $\text{CdHS}^+$ .

Растворение сфалерита и гринокита моделировали с изменением количества серной кислоты в растворе, добиваясь изменения pH раствора в диапазоне pH от 2 до 8. Основными формами нахождения цинка в растворе, при заданных соотношениях вода-порода являются  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ ,  $\text{ZnOH}^+$ . Основными формами нахождения кадмия определены  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cd}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ ,  $\text{CdHS}^+$ .

Наблюдаемые изменения в распределении форм кадмия в зависимости от температуры вероятно следует трактовать как пространственные изменения с увеличением глубины образования техногенных растворов. При этом также меняется и соотношение концентраций  $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  (Таблица 16)

Таблица 16 – Соотношение концентрации  $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$

pH	Соотношение концентрации $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ , при температуре образования техногенных вод				
	5°C	15°C	25°C	35°C	45°C
2,5	98,2	96,4	94,8	91,6	91,6
3	98,0	95,2	91,2	89,1	89,1
3,5	97,7	94,3	91,2	85,1	85,1
4	95,7	92,4	89,4	83,4	83,4
4,5	96,2	92,4	89,1	82,4	82,4
5	95,5	92,2	89,2	83,2	83,2
5,5	95,5	91,9	88,7	82,2	82,2

Таким образом, по результатам моделирования можно сделать следующие выводы:

1. Преобладающие в фазовом состав вод, образованных в результате взаимодействия «вода-порода», ионы кадмия и цинка не меняется с увеличением температуры в зоне образования, при этом соотношение концентрации загрязняющих веществ  $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  имеет устойчивую тенденцию к снижению, что свидетельствует об относительном к цинку увеличении содержания кадмия в поровых растворах с увеличением температуры. Увеличение температуры в модели отражает изменение глубины образования техногенного раствора. То есть

эти результаты можно трактовать как относительное увеличение концентрации кадмия в поровых растворах при увеличении глубины образования рудничных вод.

2. Основными формами нахождения цинка в растворе, при заданных соотношениях вода-порода являются  $Zn^{2+}$ ,  $Zn(SO_4)_2^{2-}$ ,  $ZnOH^+$ . Основными формами нахождения кадмия определены  $Cd^{2+}$ ,  $Cd(SO_4)_2^{2-}$ ,  $CdHS^+$

Выше представленные результаты подтверждают справедливость защищаемого положения:

**Экологическим индикатором повышения содержания концентрации кадмия в абиоте экосистем является высокое содержание цинка, коэффициент корреляции 0.998, однако соотношение концентраций цинка и кадмия в водах зоны гипергенеза не является постоянным, уменьшается в растворах при увеличении температуры образования рудничных вод и изменении рН в диапазоне от 5,2 до 6,7.**

### **ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3**

1. При прогнозе загрязненности рудничных вод кадмием и возможности изъятия его при реализации мероприятий восстановительного характера следует учитывать рН, образующихся вод, температуру в зоне образования и форму нахождения кадмия в воде. Для определения форм нахождения кадмия в воде может быть применимо физико-химическое моделирование процессов в системе «вода-порода».

2. Преобладающие в фазовом составе вод, образованных в результате взаимодействия «вода-порода», ионы кадмия и цинка не меняется с увеличением температуры, как показателя глубины образования растворов, при этом в них происходит относительное к концентрации цинка увеличение концентрации кадмия. Установленная закономерность может быть использована для корректировки прогноза изменения концентраций кадмия в метаморфизованных водах по мере увеличения глубины разработки месторождения.

3. Отношение концентрации цинка к концентрации кадмия в поверхностных водах зоны гипергенеза не является постоянным, уменьшается при изменении рН от 5,2 до 6,7, что является следствием различия закономерностей гидратообразования этих элементов.

4. При изменении соотношений твердой и жидкой фаз, имитирующих увеличение времени взаимодействия растворов с породой, и увеличении доли кальцита при снижении доли пирита формируются последовательно кислые, слабокислые и околонейтральные воды в диапазоне рН 3,12 – 6,37, с изменением Eh от 97 до 168 мВ. В водах по данным моделирования присутствуют следующие ионы кадмия:  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{CdCO}_3$ ,  $\text{CdHCO}_3^+$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{CdOH}^+$ ,  $\text{HCdO}^{2-}$ ,  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{CdHS}^+$ . Количественно основными преобладающими формами нахождения кадмия в кислых рудничных водах определены  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cd}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ ,  $\text{CdHS}^+$ . Что позволяет предложить сорбцию в качестве метода глубокой очистки вод по кадмию.

## **ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ОТ ИОНОВ КАДМИЯ СОРБЦИЕЙ**

Как показано в главе 1 наиболее перспективным методом для глубокой очистки рудничных вод от кадмия является сорбция. Одним из современных направлений поиска эффективных сорбентов является использование алюмосиликатных природных и искусственных материалов. В работе изучена сорбционная активность по отношению к кадмию микросферосодержащих алюмосиликатных сорбентов.

### **4.1 Научно-технические предпосылки использования полых стеклянных микросфер, керамических микросфер, микрокремнезёма и метакаолина для очистки промышленных вод**

Исследование проводилось с использованием следующего оборудования Центра изучения природного вещества ИПКОН РАН: фазовый анализ проводился дифрактометром Shimadzu Maxima\_X XRD-7000; электронная микроскопия FEI Quanta 200 SEM; РФА проводился ренгенофлуоресцентным спектрометром ARL Advant'X Thermo Techno; измерение заряда поверхности сорбентов с помощью Zeta-check Particle Charge Reader.

#### **4.1.1 Полые стеклянные микросферы**

Полые стеклянные микросферы серийно выпускаются промышленностью РФ, США, Франции, Бельгии, Китая и других стран. Микросферы имеют наружный диаметр от 3...5 до 200 мкм, а средний размер - от 20 до 50 мкм, толщину стенки – от 1 до 3 мкм [120-124], истинную плотность полых

микросферы: 0,18...0,4 г/см<sup>3</sup>, насыпную плотность: 100...150 кг/м<sup>3</sup>, коэффициент заполнения объема: 0,62...0,67, коэффициент теплопроводности: 0,05...0,066 Вт/(м·°С), прочность при 10 %-ом разрушении: от 5 до 25 МПа [125-127]. Химический состав приведён в Таблице 17. Микроструктура ПСМС представлена на Рисунке 18. Промышленностью выпускаются простые или неаппретированные полые стеклянные микросферы (ПСМС).

Таблица 17 – Химический состав ПСМС

Вещество	Содержание, %	Вещество	Содержание, %
SiO <sub>2</sub>	64,74	SO <sub>3</sub>	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,19	Na <sub>2</sub> O	6,66
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	K <sub>2</sub> O	0,04
CaO	13,03	TiO <sub>2</sub>	0,04
MgO	0,15	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,61
MnO	0,002	п.п.п	14,23

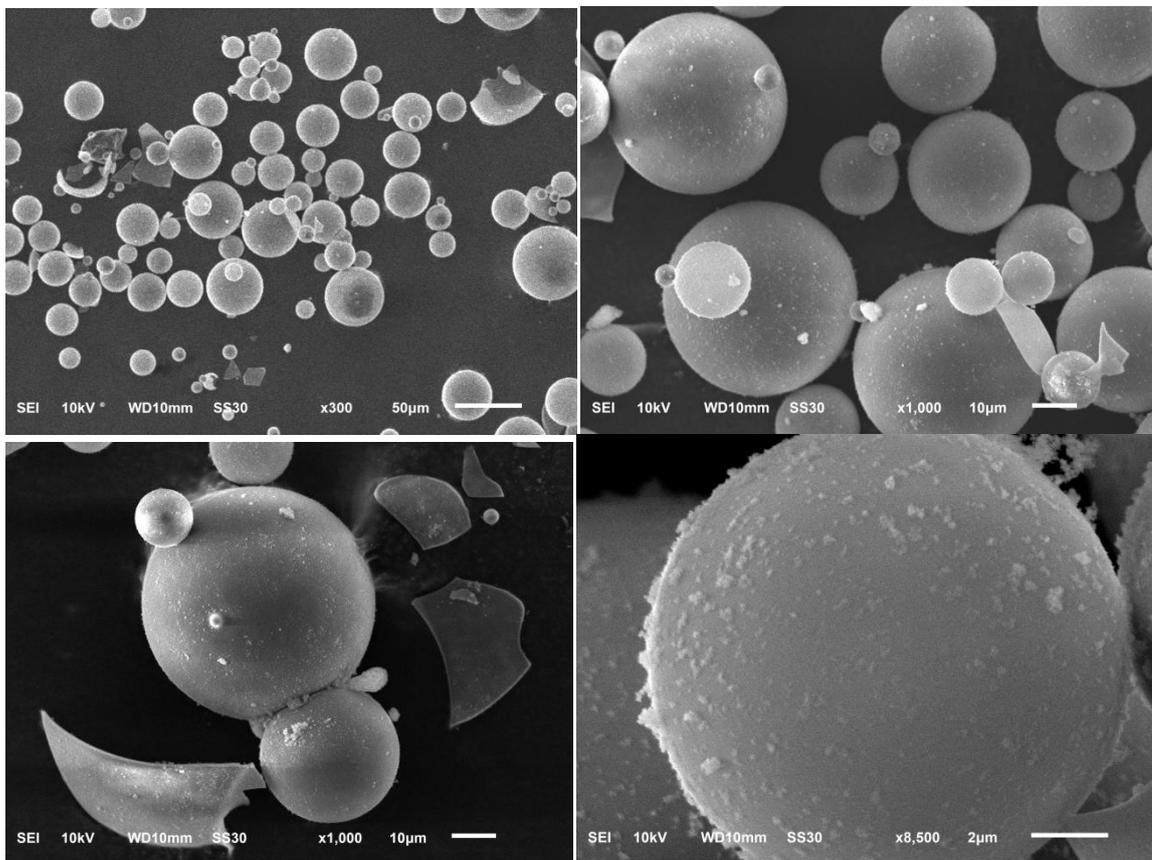


Рисунок 18 – Общий вид полых стеклянных микросфер

В экспериментах использовались полые стеклянные микросферы марки МСО-«0» класса Б<sub>1</sub>, выпускаемые ОАО «Новгородский завод стекловолокна» по ТУ-6-11-156-79 с изменениями, с показателями:

- истинная плотность - 0,3 г/см<sup>3</sup>;
- насыпная плотность - 150 кг/м<sup>3</sup>;
- коэффициент заполнения объема – 0,66;
- толщину стенки 1,9...3,1 мкм;
- прочность на гидростатическое сжатие при 10 %-ом разрушении – 11,3 МПа;
- удельную поверхность – 34000 см<sup>2</sup>/г;
- средний размер (диаметр) – 37,5 мкм.
- максимальный размер – 117 мкм.

Рентгенограмма полых стеклянных микросфер представлена на Рисунке 19.

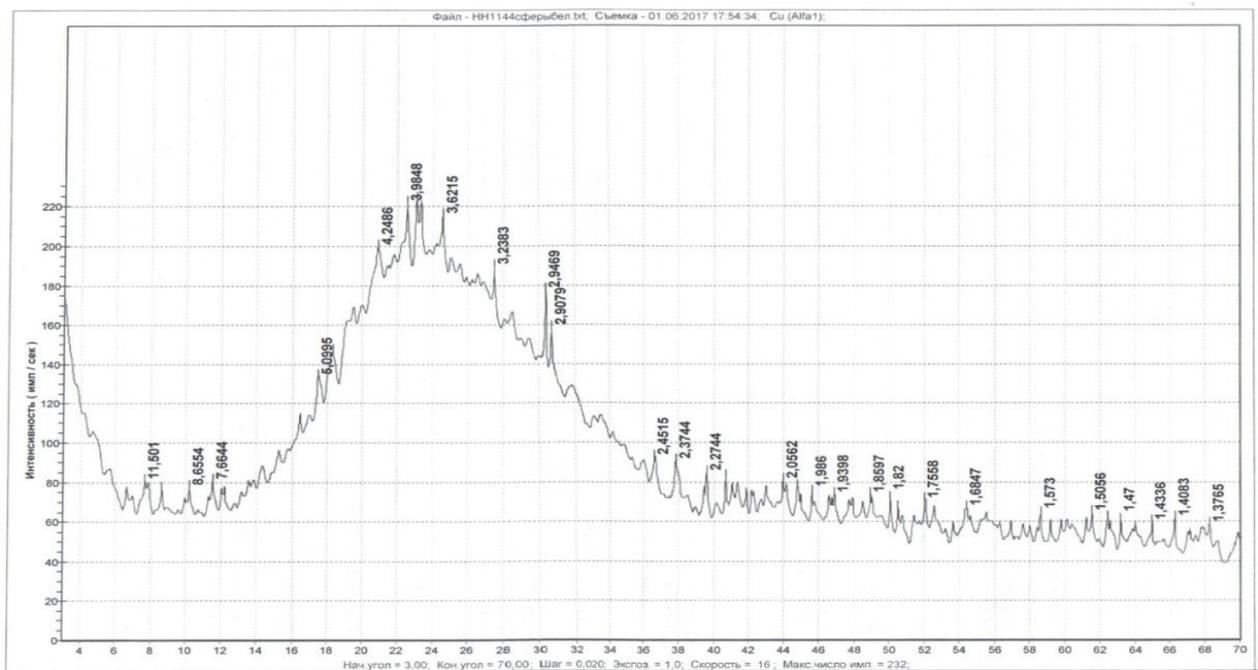


Рисунок 19 – Рентгенограмма полых стеклянных микросфер

Была определена удельная поверхность порошка полых стеклянных микросфер по методу БЭТ. Эта величина была равна 59,061 м<sup>2</sup>/г. Метод БЭТ математически описывает физическую адсорбцию [127-129]. Он основан на теории полимолекулярной или многослойной адсорбции, предложен С.Брунауэром, П. Эмметом и Э. Теллером в 1938 г. Результаты измерения площади удельной поверхности методом многоточечного БЭТ на анализаторе

удельной поверхности NOVA 2200e Quantachrome: Определение показателя проходило в режиме вакуумной дегазации при 300 °С в течение 2,5 ч с коэффициентом корреляции прямой адсорбции - 0,994...0,998 [127-129]. Был измерен с помощью Zeta-check Particle Charge Reader поверхностный заряд, который соответствует -52,1 mV.

Были также определено распределение микросфер МСО-«0» класса Б<sub>1</sub> по их по диаметрам. Исследования проводились на лазерном дифракционном анализаторе размеров частиц с блоком диспергирования в жидкости Analizette 22 compact (Fritsch, Германия). Результаты представлены на рисунке 20 и в таблице 18.

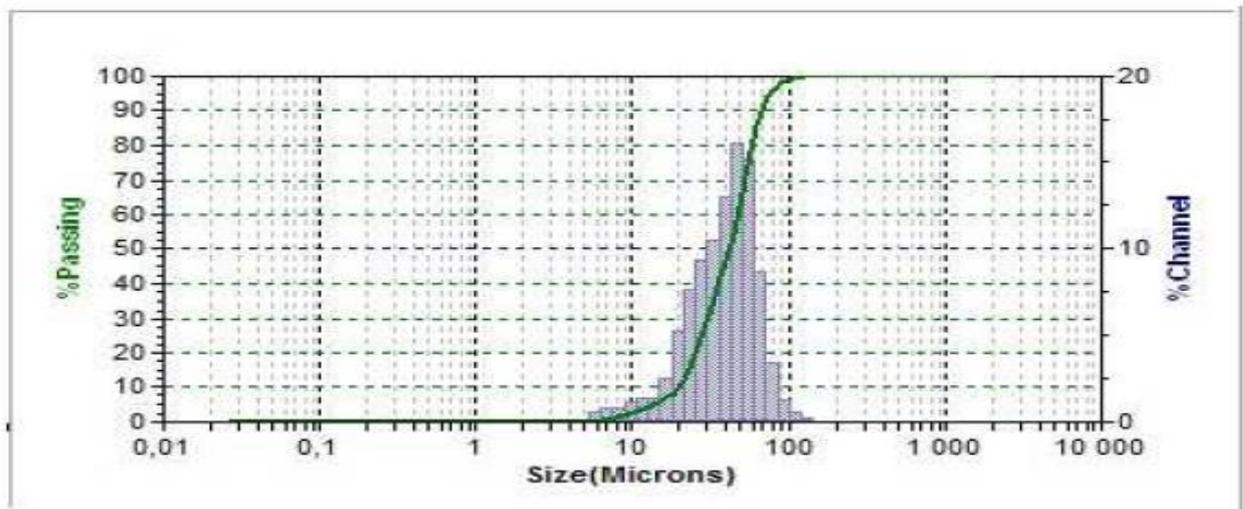


Рисунок 20 – Интегральная кривая и гистограмма дифференциального распределения по диаметрам микросфер МСО-«0» класса Б<sub>1</sub>.

Таблица 18 – Размеры полых стеклянных микросфер и их количество

Размеры, мкм	Количество, %	Размеры, мкм	Количество, %
0-5	-	50-60	15,2
5-10	3,9	60-70	9,1
10-20	10,1	70-80	1,5
20-30	16,52	80-90	1,5
30-40	17,3	90-100	1,1
40-50	22,5	100-120	0,51

В своих работах [120,121] Д.В.Орешкин изучил физическую структуру цементных, тампонажных и строительных материалов с водонепроницаемыми

полыми стеклянными микросферами. Им установлено, что обычные микросферы в цементном растворе и камне создают неоднородную структуру с плотным контактным слоем новообразований вокруг ПСМС за счёт их значительных поверхностных сил и химической активности.

Автором [120,121] установлена роль микросфер при структурообразовании цементных систем. Определено, что поверхностные силы микросфер осуществляют их адсорбционную, структурирующую и пуццоланическую активности. Эти обстоятельства доказывают, что микросферы являются макроцентрами адсорбции и кристаллизации в цементных системах. В отличие от сорбентов, для получения материала с однородной структурой необходимо преодолеть эти поверхностные силы или их экранировать.

Пуццоланическая активность проявляется в связывании портландита  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Причем, с ростом количества микросфер она увеличивается. При этом, прочность известкового камня повышается. Адсорбционная, структурирующая и геометрическая активности микросфер связана с их геометрическими размерами. Это проявляется в водоудерживающей способности, что сохраняет однородность системы.

Анализ приведённых Рисунков 18,19,20 и Таблиц 17, 18 говорит о том, что полые стеклянные микросферы имеют микродисперсные размеры и, соответственно, большую поверхностную активность. Они обладают высокой прочностью и кислотостойкостью. Именно такие свойства необходимы для минеральных сорбентов для очистки или доочистки воды. Наличие в составе стенок микросфер аморфного и активного кремнезёма  $\text{SiO}_2$  в количестве от 83,1 до 85,4 % в виде отрицательных кремнийкислородных ионов и огромная сорбирующая поверхность частиц создаёт научно-технические предпосылки для применения ПСМС в качестве сорбента катионов металлов.

#### 4.1.2 Алюмосиликатные (керамические) полые микросферы

Как наполнитель для растворов в работах Д.В. Орешкина, У.Е. Кретовой [130-132], Т.А. Розовской и др. [133-136] использовались тонкостенные полые керамические или алюмосиликатные микросферы производства ИНОТЭК, Сибирь Кузнецкая. Производство керамических микросфер также налажено фирмой «Стройтек» в городе Ногинске Московской области и др.

Полые тонкостенные керамические микросферы представляют собой порошок серого цвета с размерами от 0,3 до 175 мкм. Толщина стенки микросфер в среднем – от 2 до 4 мкм. Коэффициент теплопроводности порошка полых микросфер - 0,078 Вт/(м·С) при 20°C, температура размягчения – более 1000 °С. Внутри полых микросфер находится смесь углекислого газа  $\text{CO}_2 \sim 70 \%$  и азота  $\text{N}_2 \sim 30 \%$ . Свойства керамических микросфер указаны в Таблице 19. Общий вид полых керамических микросфер представлен на Рисунке 21.

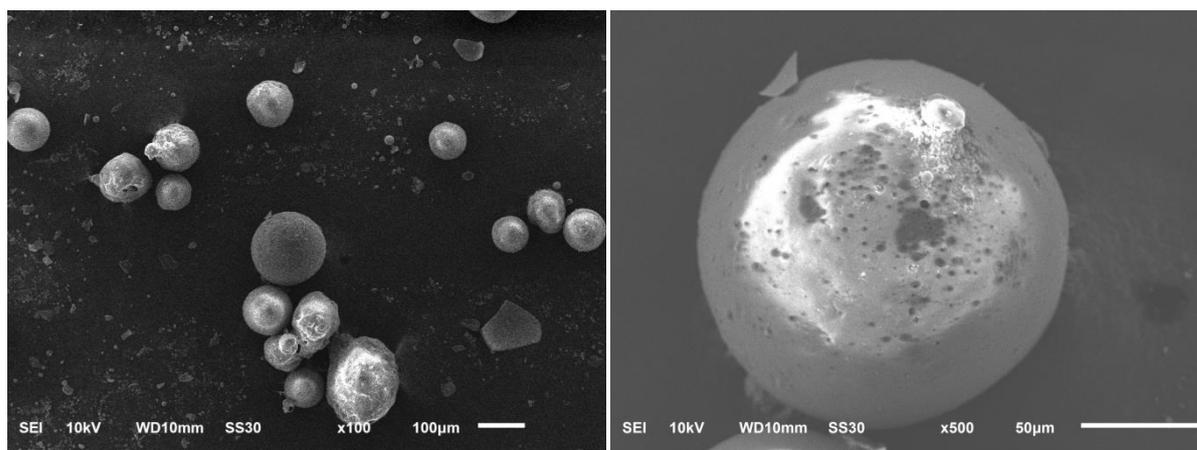


Рисунок 21 – Общий вид полых керамических микросфер

Насыпная плотность микросфер – 320...385 кг/м<sup>3</sup>. Истинная плотность керамического черепка стенки микросферы была 2,42...2,45 г/см<sup>3</sup>. Состав внутренней газовой фазы –  $\text{CO}_2 \sim 69 \%$ ,  $\text{N}_2 \sim 31 \%$ . Предел прочности на сжатие – 15...29 МПа. Микросферы после флотации проходят специальную термическую обработку при температуре около 1600 °С. Это даёт возможность отбраковать непрочные микросферы с поверхностными дефектами, а их обломки удалить. Это позволяет упрочнить микросферы и усреднить их свойства в партиях. Твердость

по шкале Мооса черепка стенки керамических микросфер - 5...6. Средний диаметр микросфер – 96,6 мкм.

Рентгенограмма полых керамических микросфер показана на рисунке 22, а химический анализ – в Таблице 19, физические свойства представлены в таблице 20.

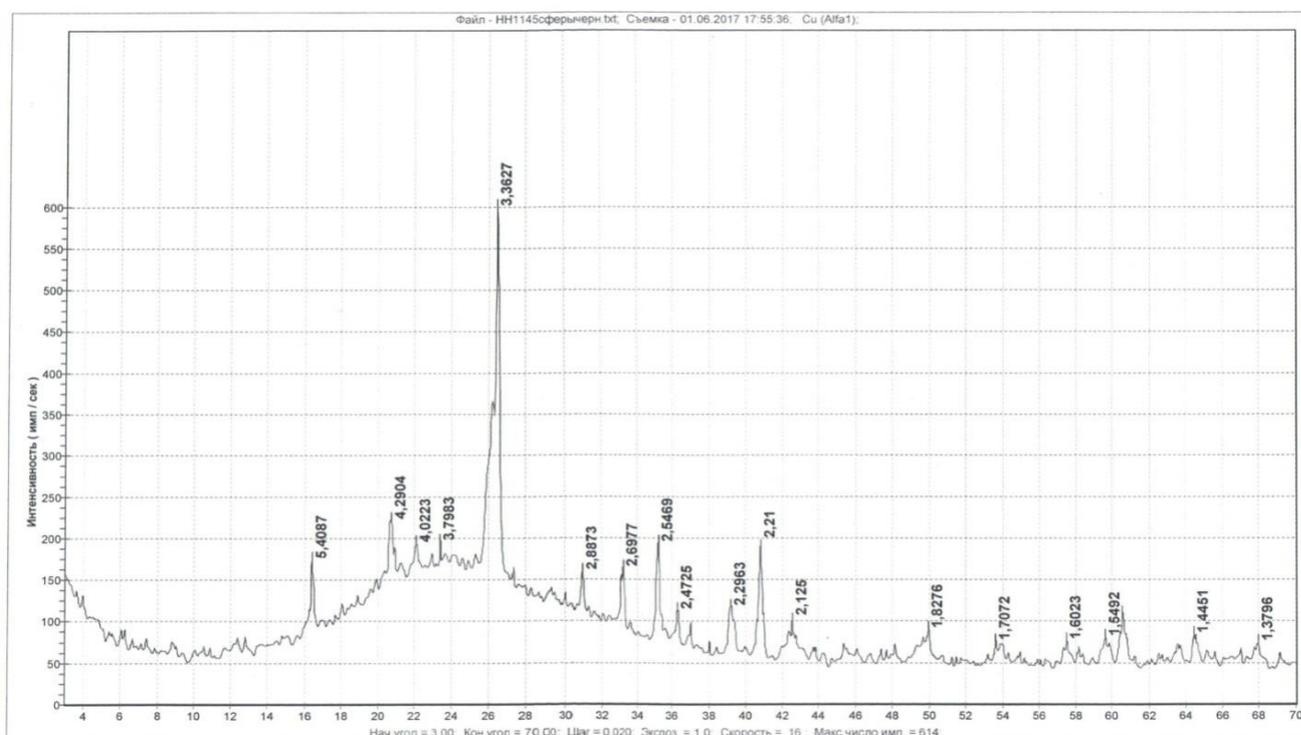


Рисунок 22 – Рентгенограмма полых керамических микросфер

Таблица 19–Химический состав керамических микросфер

Вещество	Содержание	Вещество	Содержание
SiO <sub>2</sub> ,%	54,11	SO <sub>3</sub> ,%	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	26,62	Na <sub>2</sub> O,%	0,72
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,%	8,22	K <sub>2</sub> O,%	2,35
CaO,%	3,39	TiO <sub>2</sub> ,%	1,31
MgO,%	2,26	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,%	0,52
MnO,%	0,13	п.п.п	<0.10

Был измерен с помощью Zeta-check Particle Charge Reader поверхностный заряд, который соответствует -41,5mV.

Таблица 20 – Свойства керамических микросфер

Наименование показателя	Единица измерения	Значение
Истинная плотность керамического черепка оболочки	г/см <sup>3</sup>	2,42...2,45
Средний диаметр микросфер	мкм	97,16
Прочность при гидростатическом сжатии при 10% разрушении	МПа	15...28

Интегральное и дифференциальное распределение керамических микросфер - КМС по диаметрам представлены на Рисунке 22, а их размеры – в Таблице 21.

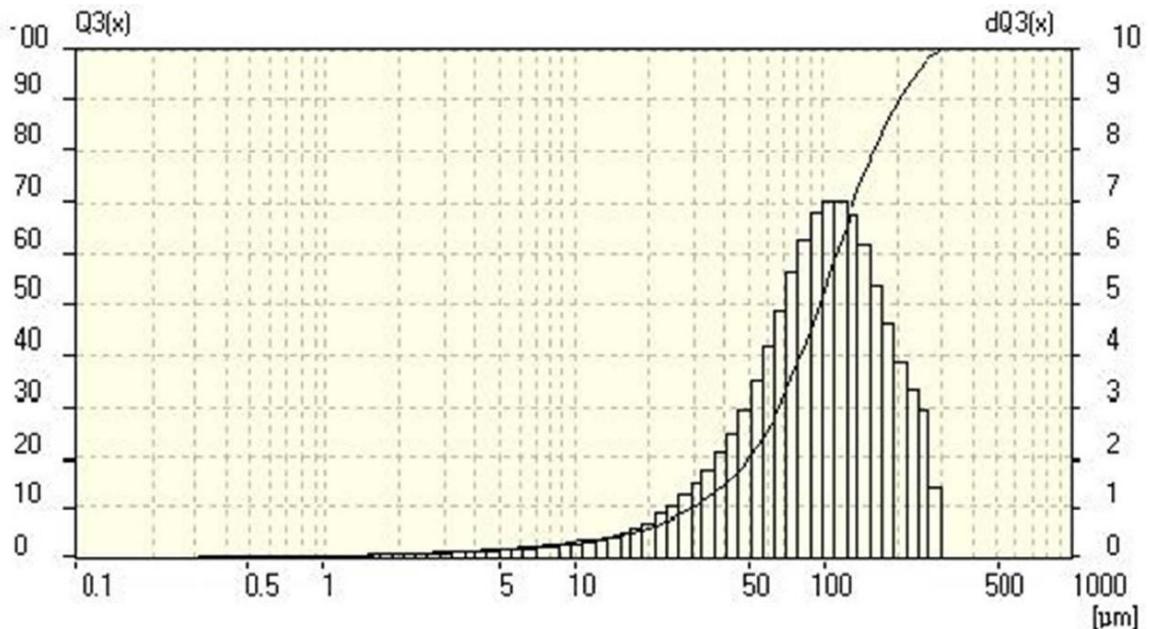


Рисунок 23– Интегральное и дифференциальное распределение керамических микросфер по диаметрам

Таблица 21 – Размеры керамических микросфер и их количество

Размеры, мкм	Количество, %	Размеры, мкм	Количество, %
0,3-0,5	1,22	40-50	5,24
0,5-1	0,28	50-60	5,9
1-2	0,43	60-70	6,42
2-4	0,69	70-80	6,7
4-5	0,31	80-90	6,7
5-10	1,37	90-100	6,47
10-20	2,82	100-120	11,51
20-30	3,75	120-150	13,26
30-40	4,56	150-200	13,01

Т.А. Розовской [133-136] методами рентгенофазового, химического, микроструктурного и термогравиметрического анализов установлено, что керамические микросферы за счёт своей поверхностной и химической активности в цементной матрице формируют прочные частично закристаллизованные высокоосновные гидросиликаты кальция с включениями закристаллизованными малопрочными игольчатыми гидросиликатами кальция. Выявлено, что в модифицированном составе с ретиспергируемыми полимерными порошками поверхность микросфер покрыта продуктами химического взаимодействия с цементной матрицей. При этом количество портландита  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  снижается на 24% по сравнению с контрольным составом. Это говорит о пуццоланической активности керамических микросфер.

#### 4.1.3 Метакаолин

Для повышения прочности цементных растворов и бетонов применяют высокоактивный метакаолин [137-144]. В некоторых источниках его называют метакаолинит [145]. В данной работе использовался метакаолин марки ВМК-45 С. Его поставляет ООО «Синерго» (г. Магнитогорск, пос. Желтинский). Паспортные данные представлены в Таблице 22.

Таблица 22 – Технические свойства метакаолина

Показатель, размерность	Значение	Показатель, размерность	Значение
Цвет	белый	Водородный показатель – рН (30 %-го водного раствора)	6,0
Насыпная плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	450	Удельная эффективная активность радионуклидов – $A_{\text{эфф.}}$ , Бк/кг	не более 300
Удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{г}$ , не менее	16000	Количество диоксида кремния – $\text{SiO}_2$ %	53,15
Потери при прокаливании, % (при 1000 °С)	0,1	Количество оксида алюминия – $\text{Al}_2\text{O}_3$ , %	43,44
Пуццоланическая активность, мг $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{г}$	не менее 1000	Количество оксида железа - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , %	0,85

Для проверки паспортных данных был определён химический анализ метаксаолина. Среднее количество диоксида кремния, оксидов алюминия и железа составило:  $\text{SiO}_2$ : 53,15 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , - 43,44 % . Таким образом, химическая формула метаксаолина, имеет вид:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,22 \text{SiO}_2$ . Химический приведён в Таблице 23.

Таблица 23 – Химический состав метаксаолина

Вещество	Содержание	Вещество	Содержание
$\text{SiO}_2$ ,%	53,15	$\text{SO}_3$ ,%	-
$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,%	43,44	$\text{Na}_2\text{O}$ ,%	0,01
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,%	0,85	$\text{K}_2\text{O}$ ,%	0,36
$\text{CaO}$ ,%	0,07	$\text{TiO}_2$ ,%	0,6
$\text{MgO}$ ,%	0,07	$\text{P}_2\text{O}_5$ ,%	0,03
$\text{MnO}$ ,%	0,004	п.п.п	1,35

Микроструктура метаксаолина представлена на Рисунке 23.

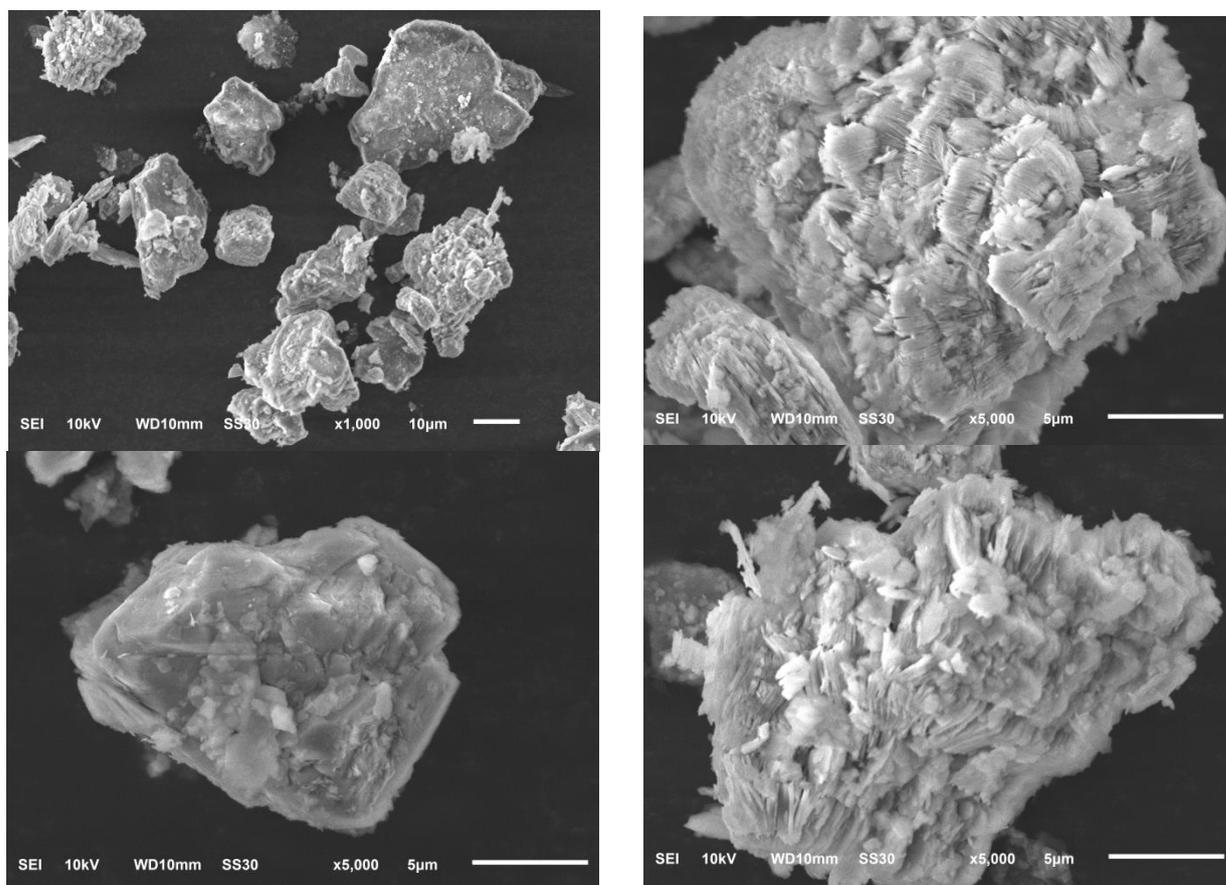


Рисунок 24 – Микроструктура метаксаолина при разном увеличении

Высокоактивный метакаолин получается при обжиге каолиновой глины при 650 °С в течение 90 мин. При нагреве из глины  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  удаляется химически связанная вода. В результате получается аморфный алюмосиликат с формулой от  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,2 \text{SiO}_2$  до  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  – метакаолин. Он имеет аморфную структуру каолина и сохраняет пластинчатые формы частиц. Процесс дегидратации приводит к снижению средней плотности от 2600 до 2500 кг/м<sup>3</sup> [131-145].

При анализе микроструктуры метакаолина были определены границы размеров частиц. Они составили – от 0,12 до 15,6 мкм. Основная масса частиц имеет размеры от 1 до 3 мкм. Поэтому была получена высокая удельная поверхность частиц метакаолина - 16225 см<sup>2</sup>/г. Такая удельная поверхность, поверхностная активность, аморфное состояние частиц и их химический состав определяет большую химическую и пуццоланическую активности метакаолина. Его пуццоланическая активность составила 1055 мг  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /г. Был измерен с помощью Zeta-check Particle Charge Reader поверхностный заряд, который соответствует -48,85mV.

Следовательно, использование метакаолина в качестве сорбента для очистки сточных вод вполне оправдано.

#### 4.1.4 Микрокремнезём

Микрокремнезём является эффективной минеральной добавкой для получения цементных бетонов высокой плотности и прочности [145-153]. Он обладает высокой химической активностью в воде.

Микрокремнезём является побочным продуктом в чёрной металлургии при производстве ферросилиция. При восстановлении углеродом кварца высокой чистоты в электропечах при выплавке кремниевых сплавов часть монооксида кремния  $\text{SiO}$  переходит в газообразное состояние. Затем происходит её доокисление с последующей конденсацией. При охлаждении образуются ультрадисперсные сферические частицы аморфного кремнезёма. Частицы

микрокремнезёма имеют размеры от 0,01 до 2 мкм. Их дисперсность может достигать до 200000 см<sup>2</sup>/г. При производстве 1 тонны ферросилиция образуется около 0,3 т микрокремнезёма. Микроструктура микрокремнезёма представлена на рисунке 8, рентгенограмма – на Рисунке 24, химический анализ – в Таблице 24.

*Таблица 24– Химический состав микрокремнезёма*

Оксид	Содержание	Оксид	Содержание
SiO <sub>2</sub> , %	80,59	SO <sub>3</sub> , %	1,45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	1,06	Na <sub>2</sub> O, %	0,56
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	4,08	K <sub>2</sub> O, %	0,76
CaO, %	1,47	TiO <sub>2</sub> , %	0,05
MgO, %	1,11	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	0,1
MnO, %	0,29	п.п.п	8,05

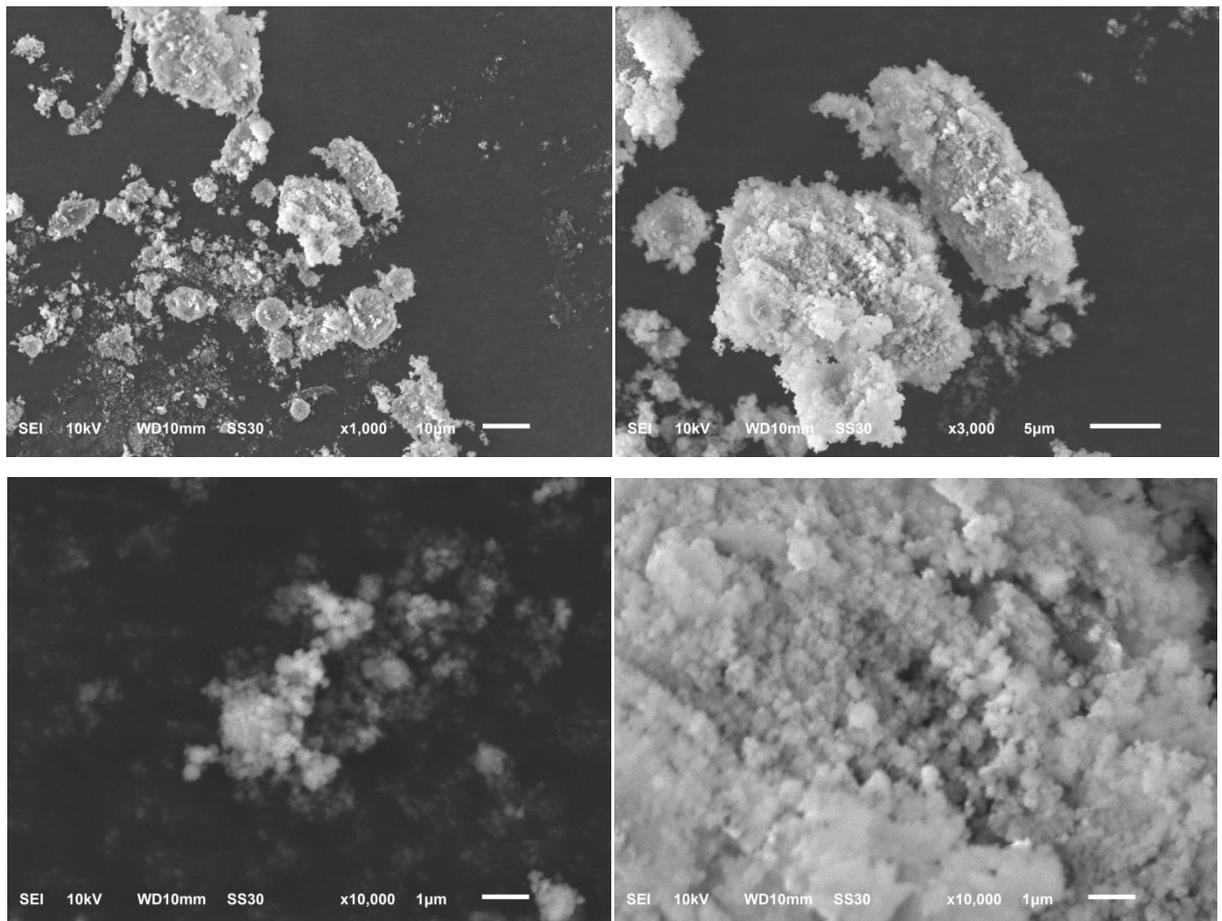


Рисунок 25 – Микроструктура микрокремнезёма

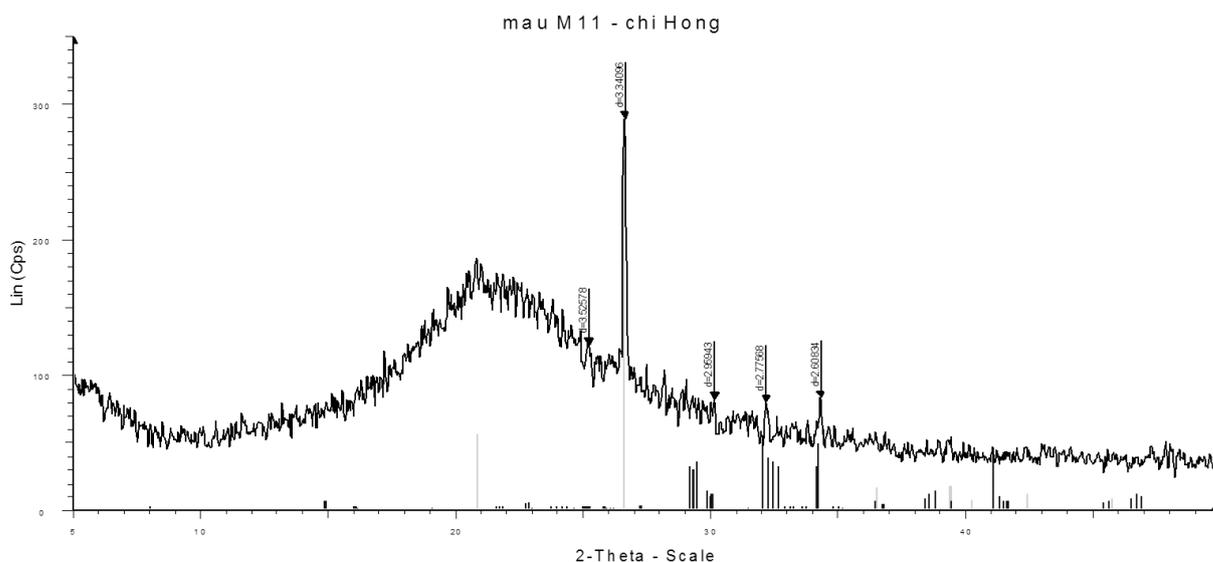


Рисунок 26 – Рентгенограмма микрокремнезёма

Был измерен с помощью Zeta-check Particle Charge Reader поверхностный заряд, который соответствует  $-37,55 \text{ mV}$ . Удельная поверхность  $24100 \text{ см}^2/\text{г}$ . В составе микрокремнезема отмечается высокое содержание  $\text{SiO}_2$  - более 94 %. Очень высокая удельная поверхность, аморфное состояние частиц, соответствующие этому поверхностная, химическая и пуццоланическая активности микрокремнезёма позволяют его использовать в виде сорбента для очистки промышленных вод.

Таким образом, за счёт состава и тонкодисперсных размеров [121,154,155] у полых стеклянных и керамических микросфер, метакаолина и микрокремнезёма установлены:

- высокая удельная поверхность;
- аморфное или аморфно-кристаллическое состояние частиц;
- высокая поверхностная, химическая и пуццоланическая активности.

Указанные виды активности связаны с наличием на поверхности частиц, имеющие отрицательные заряды, активных центров. Активных центров на поверхности этих частиц расположено не менее 15...20 % площади. Отрицательные заряды создают кремнийкислородные и алюминийкислородные ионы, образующиеся на поверхности этих частиц. Всё это позволяет использовать полые стеклянные и керамические микросферы, метакаолин и микрокремнезём в качестве сорбентов для очистки сточных промышленных вод [156].

## 4.2 Изучение адсорбции кадмия на алюмосиликатных сорбентах

Исследования сорбции ионов  $\text{Cd}^{2+}$  проводились в статических условиях. Соотношение ж:т составляло 1:50, температура 20°C. Изотерма сорбции получена на модельных растворах сульфата кадмия с концентрациями от 0,4 до 2,0 ммоль/дм<sup>3</sup> при времени экспозиции 24 часа. Изучение влияния pH на сорбцию проведено при фиксированной концентрации модельного раствора 0,5 ммоль/дм<sup>3</sup> при изменении pH от 3 до 8. Фазовый состав сорбентов представлен в таблице 25. Преобладающей фазой является оксид кремния. Его доля превышает 50 % в керамических микросферах и метакаолине, 60% в полых стеклянных микросферах и 80% в микрокремнеземе (Таблица 25).

Таблица 25 – Фазовый состав сорбентов

Содержание оксидов	Полые стеклянные микросферы	Керамические микросфер	Метакаолин	Микрокремнезём
SiO <sub>2</sub> ,%	64,74	54,11	53,15	80,59
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,%	0,19	26,62	43,44	1,06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,%	0,03	8,22	0,85	4,08
CaO,%	13,03	3,39	0,07	1,47
MgO,%	0,15	2,26	0,07	1,11
MnO,%	0,002	0,13	0,004	0,219
SO <sub>3</sub> ,%	-		-	1,45
Na <sub>2</sub> O,%	6,66	0,72	0,01	0,56
K <sub>2</sub> O,%	0,04	2,35	0,36	0,76
TiO <sub>2</sub> ,%	0,04	1,31	0,6	0,05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,%	0,61	0,52	0,03	0,1
примеси		Zr,Rb,Ni,Ba,Sr, Cr		Pb,Zr,Cu,Ni,C, Zn,Rb,Sr, Ba,As

Построение изотерм сорбции по экспериментальным данным показали, что их форма для разных сорбентов отличаются (Рисунок 27) [157]. Форма изотермы адсорбции кадмия на полых стеклянных микросферах характерна для случая продолжения адсорбции после заполнения монослоя. Такая же форма у изотермы сорбции кадмия на метакаолине.

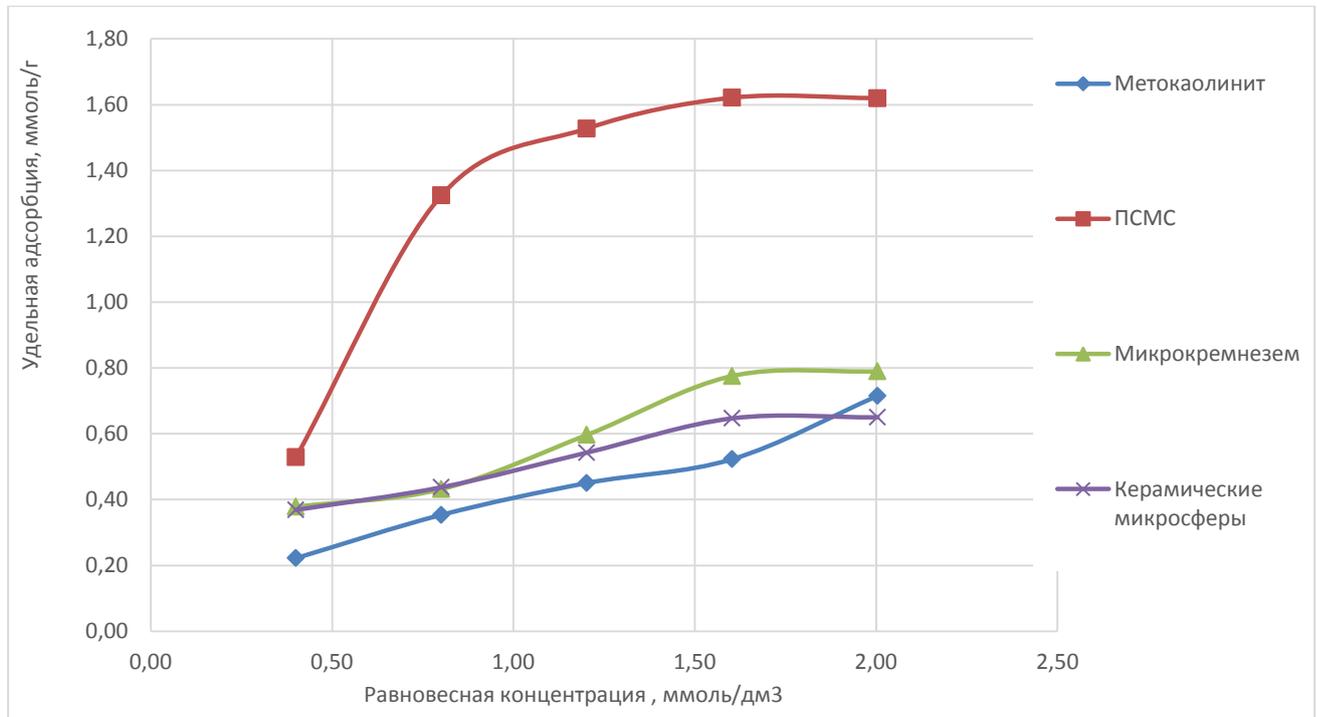


Рисунок 27 – Изотермы сорбции

Математическое описание изотермы сорбции кадмия проведено классическим методом путем линеаризации известных уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра. Обе полученные изотермы могут быть описаны уравнениями и Ленгмюра и Фрейндлиха с высокой степенью аппроксимации  $R^2$  более 0,95. В случае метакаолина это согласуется с данными [158] о большей степени аппроксимации изотерм сорбции тяжелых металлов на каолине уравнением Фрейндлиха, чем уравнением Ленгмюра. Что вероятно может быть следствием экспоненциального распределения неоднородностей поверхности адсорбента при энергетической эквивалентности адсорбционных центров.

Изотермы сорбции кадмия на микрокремнеземе и керамических микросферах плохо аппроксимируются уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха. Параметры сорбции для различных моделей изотерм представлены в Таблице 26.

Таблица 26 – Параметры сорбции для различных изотермических моделей

Сорбент	Удельная поверхность см <sup>2</sup> /г	Предельная адсорбция Γ <sub>∞</sub> , mmol / м <sup>2</sup>	Уравнение Ленгмюра		Уравнение Фрейндлиха		
			Γ <sub>∞</sub> , mmol / г	R <sup>2</sup>	K	1/n	R <sup>2</sup>
Метакаолин	16225	0,036	0,058	0.98	0.21	0.49	0.97
Полые стеклянные микросферы	34000	0,035	0,120	0.99	0.71	3.61	0.95
Керамические микросферы	31500	0,020	0,062	0.69	0.38	0.13	0.85
Микрокремнезем	24100	0,034	0,081	0.58	0.42	0.10	0.76

Проведенными расчетами показано, что удельная адсорбция полых стеклянных микросфер к единице массы сорбента значительно выше, чем у других изучаемых материалов. Наибольшая удельная адсорбция на единицу площади поверхности - у метакаолина.

С целью определения времени достижения сорбционного равновесия проведена сорбция катионов кадмия из раствора его сульфатной соли. Установлено, что время достижения сорбционного равновесия в системе сорбент – раствор соли составляет 40 минут для метакаолина и полых стеклянных микросфер (Рисунок 28).

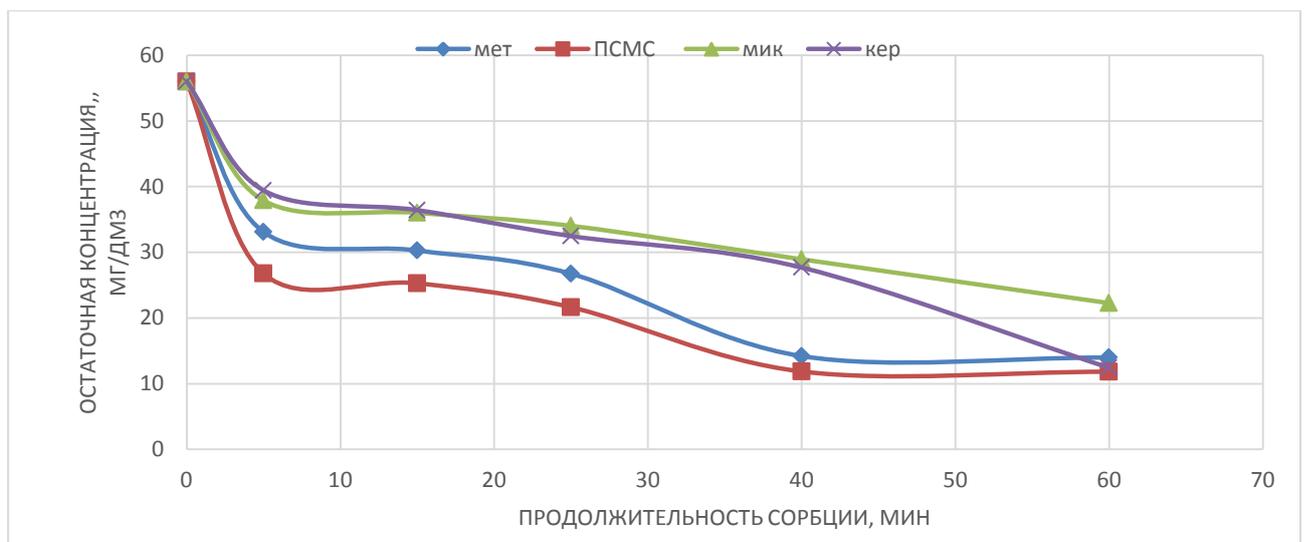


Рисунок 28 – Зависимость сорбции ионов Cd<sup>2+</sup> от продолжительности сорбции

Для остальных сорбентов за 60 минут контакта сорбента с раствором сорбционное равновесие не достигнуто.

Результаты изучения влияния pH на адсорбцию представлены на Рисунке 29. Из диаграммы видно, что в случае микрокремнезема и метакаолина адсорбция возрастает с увеличением pH.

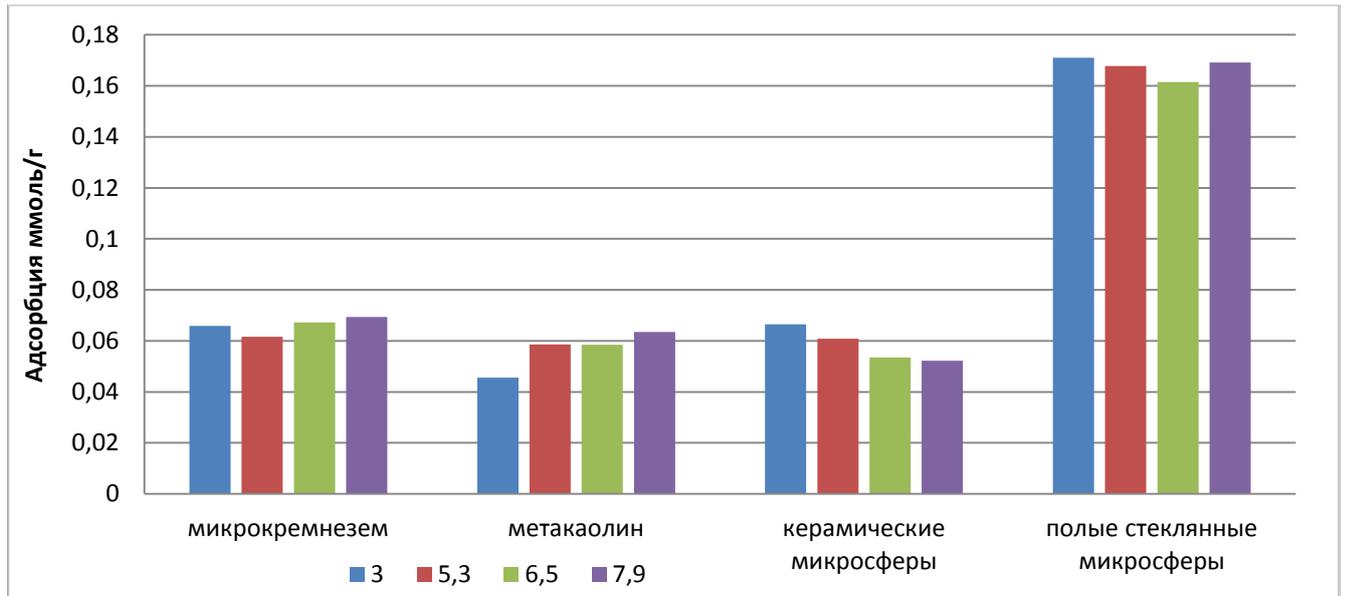


Рисунок 29 – Влияние pH на адсорбцию кадмия

Для стеклянных и керамических микросфер наибольшая адсорбция кадмия наблюдалась в кислой среде, что может быть объяснено преобладающей формой нахождения кадмия в виде негидратированного иона  $Cd^{2+}$  и адсорбцией по электростатическому механизму.

Сорбционная способность материалов зависит от поверхностного заряда. Радиус катиона кадмия составляет 0,099 нм и он сильно поляризован. По отношению к ионам кадмия сорбционная емкость сорбента должна быть тем выше, чем больше его поверхностный заряд. По увеличению отрицательного потенциала сорбенты можно выстроить в следующий ряд: микрокремнезём -37,55 mV; керамические микросферы -41,5 mV; метакаолин -48,85 mV; полые стеклянные микросферы -52,1 mV. Этот ряд в основном коррелирует с увеличением адсорбции в ряду изучаемых сорбентов. [159]

*На основании вышесказанного подтверждается третье научное положение:*

**Снижение нагрузки на окружающую среду по кадмию должно осуществляться методом сорбции с использованием в качестве сорбентов полых стеклянных микросфер, высокий отрицательный заряд поверхности которых (более 50 mV) при времени контакта более 40 минут обеспечивает адсорбцию кадмия на уровне 0,12 ммоль/г.**

#### **ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4**

- Для уменьшения попадания кадмия в гидросферу необходимо осуществлять очистку кислых рудничных вод и доочистку сточных вод после известкования. Для доочистки наиболее целесообразным является метод сорбции. В качестве сорбентов изучены полые стеклянные микросферы, керамические микросферы, метакаолин и микрокремнезем.

- Изучение фазового состава сорбентов показало, что преобладающей фазой в них является оксид кремния. Его доля превышает 50 % в керамических микросферах и метакаолине, 60% в полых стеклянных микросферах и 80% в микрокремнеземе.

- Полученные изотермы сорбции и сделанное их математическое описание позволяют сделать вывод о том, что величина удельной адсорбции по кадмию варьирует от 0,58 до 0,12 ммоль/г. Время достижения сорбционного равновесия в системе сорбент – раствор соли не менее 40 мин.

- По увеличению отрицательного потенциала сорбенты можно выстроить в следующий ряд микрокремнезём -37,55 mV; керамические микросферы -41,5 mV; метакаолин -48,85 mV; полые стеклянные микросферы -52,1 mV. Этот ряд в основном коррелирует с увеличением адсорбции в ряду изучаемых сорбентов.

- Наиболее эффективная адсорбция кадмия наблюдается при использовании полых стеклянных микросфер. Существует потенциальная

возможность использования полых стеклянных микросфер для очистки от кадмия сточных вод в широком диапазоне значений рН. Величина удельной адсорбции по кадмию составляет 0,12 ммоль/г или 13,4 мг/г. Использование остальных изученных сорбентов менее эффективно.

## **ГЛАВА 5 РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРЕДУПРЕЖДЕНИЮ И ЛИКВИДАЦИИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ГОРНОПРОМЫШЛЕННОГО РЕГИОНА КАДМИЕМ**

### **5.1 Мероприятия по снижению загрязнения кадмием водных объектов**

Разнообразие условий формирования, физико-химического состава, объема, а также изменение во времени качественно-количественных характеристик техногенных вод обуславливает необходимость разработки научно-обоснованного подхода к выбору мероприятий очистки, обеспечивающих экологическую безопасность.

На сегодняшний день разработано множество методов очистки сточных вод, обеспечивающих необходимые нормативные показатели, однако внедрение на горно-перерабатывающее предприятие в большинстве случаев является невозможно реализовать с технической или экономической точки зрения. Существующие технологические схемы статичны и не предусматривают изменяющиеся условия поступления загрязненных вод, в частности количественный и качественный состав примесей техногенных потоков. Сохранение природных систем в экологическом балансе сегодня является неотъемлемым условием устойчивого развития РФ и обеспечения высокого качества жизни и здоровья граждан. В настоящее время проводится активная работа, направленная на отказ от устаревших неэффективных технологий и внедрению новых (НДТ). Приоритетным направлением в создании экологической стратегии на наш взгляд должно являться использование интеллектуальных технологий при формировании комплексных схем и моделирование технологической цепочки процессов.

На сегодняшний день существуют проблемы, препятствующие внедрению современных интеллектуальных технологий, а именно проблемы информационного обеспечения: нет единой информационной базы, горно-

перерабатывающие предприятия используют различные системы учета и обработки информации, закрытость экологической информации для анализа и оперативного принятия решений, отсутствие независимых источников наблюдений за параметрами экосистемы в отдаленных районах.

Несовместимость и ограниченность экологической информации не позволяет составить полную картину экологической ситуации, что мешает выработать единые принципы снижения техногенной нагрузки горно-перерабатывающих предприятий на экосистему.

В связи с этим возникает необходимость применения комплексного подхода, учитывающего уникальность и специфику разработки каждого месторождения полезных ископаемых и технологическое оснащение горного производства, а также обеспечивающего эколого-экономический баланс. Для этого необходимо рассматривать водные потоки отдельно друг от друга в нестационарных условиях (изменяющихся во времени и пространстве) в виду влияния следующих факторов:

1. различные источники потоков, следовательно, различный качественно-количественный состав;
2. климатический, высокий градиент сезонной изменчивости качественно-количественного состава;
3. различные требования к качеству вод: для технологических нужд и для сброса в природные водные объекты [160].

Основные принципы разработки инструментария для эффективного формирования модели комплекса мероприятий, снижающих техногенную нагрузку на экосистемы это- системность, согласованность, стандартизированность, сбалансированность, сходимость, синхронизированность, специфицированность.

Для моделирования технологической цепочки процессов очистки техногенных вод необходимо создание водной технологической системы. Под водной технологической системой понимается совокупность взаимодействующих элементов:

- источники техногенных потоков  $U_i$ ,

$$U_i = \sum m_l + m_{H_2O}, \quad (6)$$

где  $i$  – номер источника,  $m_l$  – масса компонента,  $l$  – компонент,  $m_{H_2O}$  – масса воды

- водопользователи  $V_j$  :

- природные водные объекты ( $m_{H_2O} + m_{ндкл}$ ) и технологические процессы ( $m_{H_2O} + m_{мехн.l}$ );

$$V_j = \sum m_l^v + m_{H_2O}, \quad (7)$$

где  $m_l^v$  – остаточная масса компонента после очистки

- средства доставки и управления качеством водных ресурсов;

- средства учета, контроля и обработки информации;

- технологические процессы  $P_k$ , где  $k$  – номер технологического процесса.

Целью моделирования технологической цепочки процессов очистки техногенных вод является формирование оптимального сценария их последовательности экологической и экономической позиций [161].

То есть должно выполняться условие:

$$\begin{cases} m_l^v < m_{ндкл} \text{ или } m_{ндкл} \leq m_l^v \leq m_{мехн.l} \\ \text{при } \min_{t \rightarrow T_p} Z \end{cases}, \quad (8)$$

где  $Z$  – затраты при технологических процессах

Основой модели служит баланс масс в системе:

$$\sum U_i = \sum V_j + \sum m_l^c + m_{H_2O}, \quad (9)$$

где  $m_l^c$  – масса извлечённых компонентов

Математическое описание технологического процесса  $P_k$  :

$$P_k(m_l^c) = \alpha_k^l(\beta_l) \cdot m_l, \quad (10)$$

где  $\alpha_k^l$  – коэффициент извлечения компонента  $l$  при технологическом процессе  $k$  в зависимости от концентрации компонента  $\beta_l$ :

$$\beta_l = \frac{m_l - m_l^c}{m_{H_2O}}, \quad (11)$$

Коэффициент извлечения компонента  $\alpha_k^l(\beta_l)$  является функцией от параметров технологического процесса

$$\alpha_k^l(\beta_l) = \int_{t=0}^T f(t, c, I, \tau, \dots) dt, \quad (12)$$

где  $t, c, I, \tau, \dots$  - соответственно время, концентрация реагента, сила тока, температура и другие параметры.

С учетом данных расчётов совместно с И.В.Шадруновой, Н.Н.Ореховой, М.Е.Громовым разработана программа для ЭВМ, свидетельство №2015661012 [162], благодаря которой возможно интерактивное формирование комплекса мероприятий очистки техногенных вод путем комбинирования в заданном порядке технологических процессов с учетом специфики каждого источника металлоносных вод и требований водопользователя при функционале минимума затрат [163].

Для снижения нагрузки на гидросферу от недостаточно очищенных сточных вод и получения экологического эффекта необходимо использовать комплексный подход формирования мероприятий очистки сточных вод, учитывающий следующее:

- формирования эффективного комплекса мероприятий для достижения нормативных показателей качества воды возможно на базе существующих способов очистки сточных вод от тяжелых металлов;
- многообразие источников образования сточных вод и их качественно-количественные различия обуславливает необходимость обособленного рассмотрения каждого потока, с целью селективной переработки или смешения потоков;
- основным критерием выбора способа очистки должна является концентрация металлов в потоке;
- выбор метода очистки сточных вод производится на основе их областей наиболее эффективного применения;
- технологическая схема очистки сточных вод должна предусматривать управление техногенными потоками и возможность регулирования соотношения металлов в потоках;

- технологическая схема должна предусматривать встраиваемость процессов извлечения металлов в существующие технологические цепочки очистки воды;

- моделирование последовательности очистки сточных вод от тяжелых металлов должно являться основой для подбора рациональных способов очистки техногенных поликомпонентных вод горно-обогатительных предприятий и создания комплексных.

Данный подход обеспечивает разработку технологии формирования комплекса мероприятий для очистки техногенных вод горно-перерабатывающих предприятий при освоении медно-колчеданных месторождений на базе существующих методов очистки.

Для формирования комплекса мероприятий очистки техногенных вод создана программа ЭВМ «Интерактивный выбор комплекса мероприятий для очистки сточных вод горно-перерабатывающего предприятия», позволяющая обеспечить теоретическое моделирование сценария очистки металлоносных вод [164].

**Алгоритм интерактивного формирования комплекса мероприятий для очистки техногенных вод**

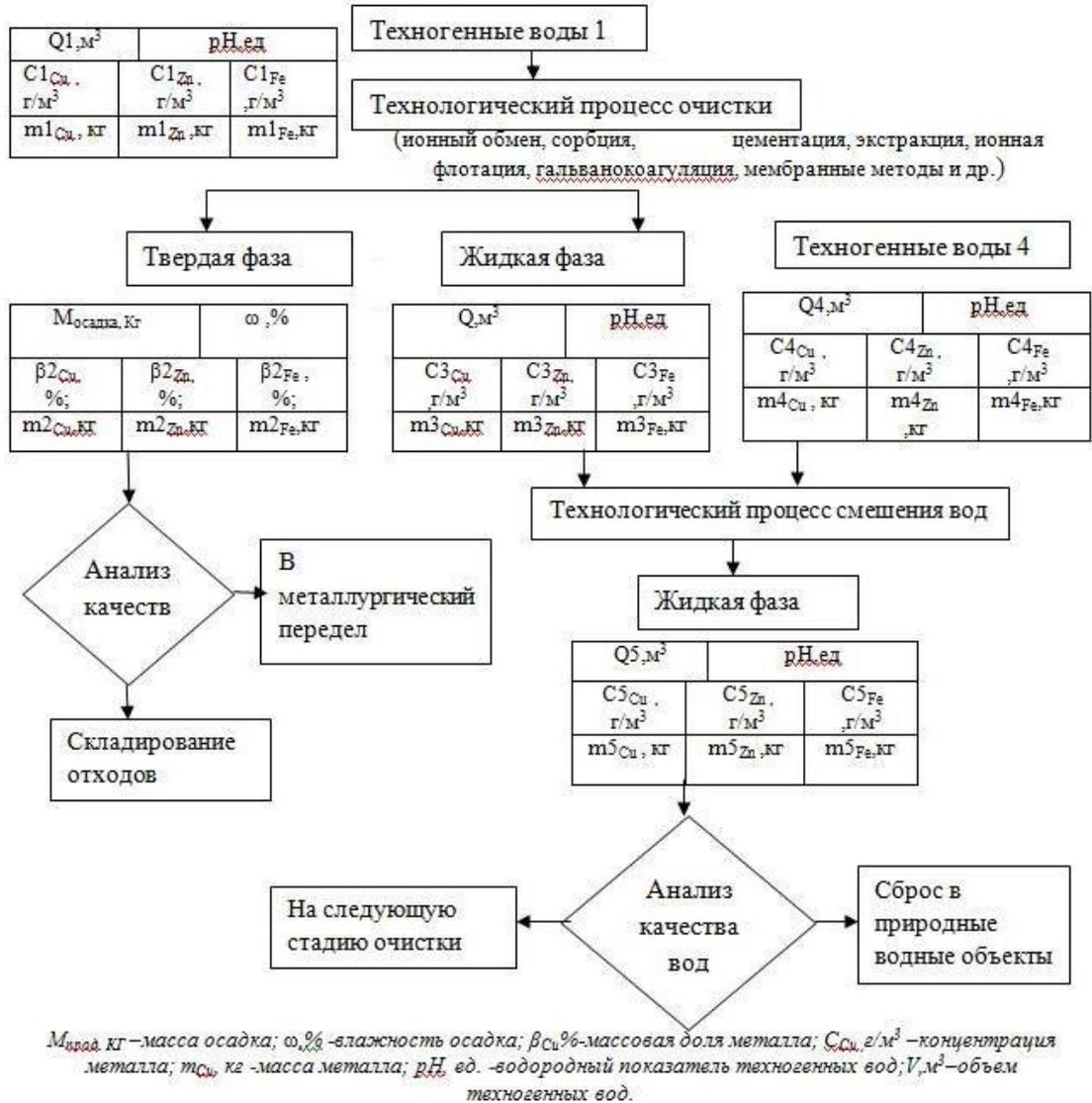


Рисунок 30 – Алгоритм программы

Расчет производится на основе законов сохранения масс воды и масс примесей. Программа предоставляет возможность интерактивного выбора операций, их последовательности для оптимизации результатов очистки с точки зрения затрат и качества, обеспечивает: расчет твердой и жидкой фазы после технологических процессов очистки или смешения; расчет смешения техногенных потоков на любых этапах; возможность добавления новых

технологических процессов; возможность смены очередности технологических процессов; возможность добавления компонентов в расчет; возможность смешения 3 и более потоков [165]. Программа свободно расширяется методами очистки и смешения, а также извлекаемыми металлами.

Фактически задача выбора сценария сводится к выбору состава мероприятий, обеспечивающих заданное качество воды, то есть с концентрацией тяжелых металлов ниже ПДК рыбохозяйственного назначения, обеспечивающее экологическую безопасность сбрасываемых вод.

Таким образом, современный подход к обезвреживанию металлоносных вод должен обеспечивать создание рациональной технологической схемы очистки сточных вод для конкретного горно-перерабатывающего предприятия, благодаря учету специфики добычи и переработке, отраженной в количественно-качественных показателях обособленного потока. Эффективность ликвидации загрязнения кадмием поверхностных водотоков в зоне воздействия горных предприятий повышается цифровизацией процедуры выбора методов и компоновки технологии очистки вод от загрязнений.

## **5.2 Технологические решения доочистки вод с использованием сорбентов**

В мае 2012 года были введены в эксплуатацию очистные сооружения шахтных и подотвальных вод Сибайского и Камаганского месторождений предназначенные для сбора и очистки шахтных и подотвальных сточных вод с последующим выпуском очищенных стоков в водоём водохозяйственного назначения реку Карагайлы. Они включают в себя насосную станцию первого подъема и станцию нейтрализации с технологическим оборудованием, а так же системы автоматизации и визуализации процесса. Проектная производительность составляет 400 м<sup>3</sup>/час. Как видно из Таблицы 27 эффективность очистки по кадмию находится на уровне 60-70 %.

Таблица 27 – Химический состав объединенного потока шахтной и подотвальной воды на входе и выходе станции очистки (2017 год)

месяц	Водородный показатель рН, ед.		Кадмий, мг/дм <sup>3</sup>	
	вход	выход	вход	выход
Январь	7,6	9,3	0,024	0,018
Февраль	7,6	9,7	0,031	0,024
Март	7,6	9,4	0,033	0,016
Апрель	7,8	9,2	0,029	0,013
Май	7,3	9,4	0,069	0,015
Июнь	6,9	9,6	0,076	0,026
Июль	6,2	9,5	0,095	0,017
Август	4,2	9,8	0,040	0,030
Сентябрь	7,3	9,8	0,041	0,020
Октябрь	7,3	9,4	0,041	0,020
Ноябрь	7,7	9,5	0,022	0,011
Декабрь	7,7	9,5	0,033	0,023
Год	7	9,5	0,045	0,019

Концентрация в очищенной воде значительно превышает уровень ПДК. Поэтому требуется доочистка потока. Технические средства для реализации предлагаемого для доочистки вод после нейтрализации метода сорбции с использованием полых стеклянных микросфер включают (Рисунок31):

1. фильтры с зернистой загрузкой (кварцевый песок) для снижения мутности вод в период пиковой нагрузки на очистные сооружения;
2. контактные чаны для процесса сорбции в динамических условиях;
3. нутч-фильтры для отделения сорбента от очищенной воды;
4. питатели, насосы, расходомеры и средства автоматизации и управления технологическим процессом очистки сточных вод.

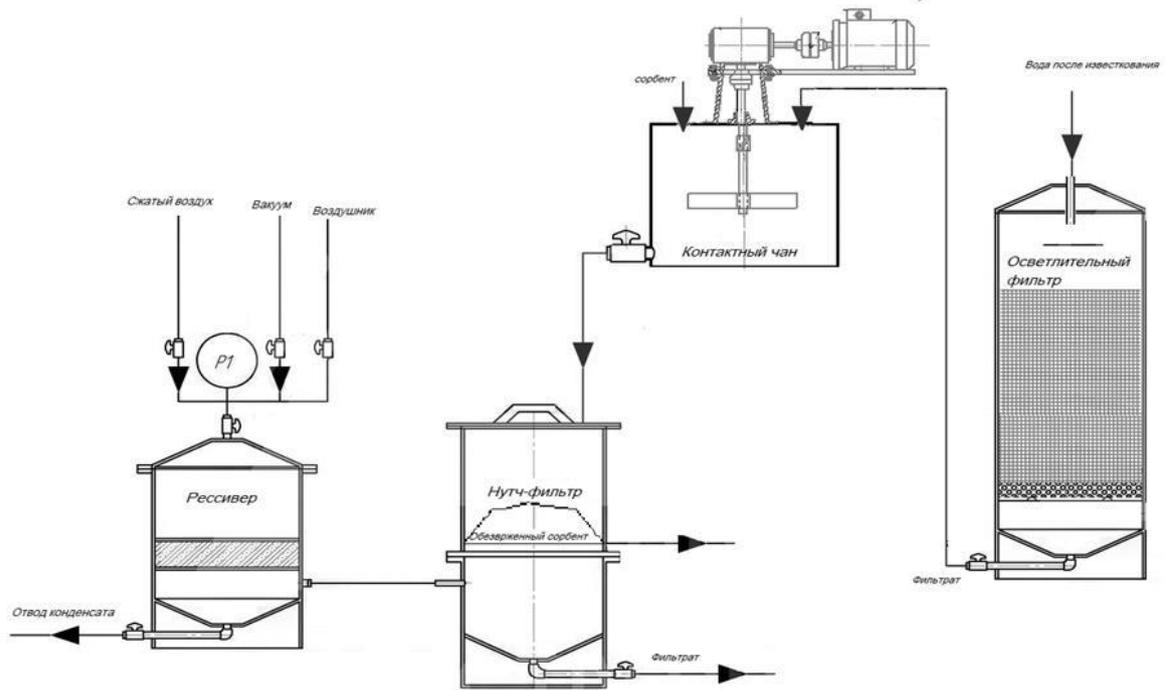


Рисунок 31 – Принципиальная схема цепи аппаратов доочистки вод

Расход сорбента, рассчитанный на исходную концентрацию кадмия в воде до доочистки  $0,01 \text{ мг/дм}^3$  и емкость сорбента  $13,7 \text{ мг/г}$ , составит  $0,74 \text{ мг/дм}^3$  или  $0,74 \text{ кг}$  на кубометр. Часовой расход сорбента на проектную производительность очистных составит  $0,296 \text{ тонн}$ . Концентрация кадмия в очищенной воде при эффективности очистки  $83\%$  составит  $0,0017 \text{ мг/дм}^3$ . Отработанный сорбент с содержанием кадмия  $13 \text{ мг/г}$  или  $1,3\%$  может быть отправлен на десорбцию.

### 5.3 Мероприятия по контролю и снижению загрязнения кадмием почвенного покрова

Важнейшим объектом среди биосферных систем, подверженных загрязнению, в результате проведения горных работ кадмием по необходимости рекультивации и сдерживанию загрязнения, является почва. Разработка мероприятий по поддержанию экологической чистоты почвы будет основой сохранения здоровья, атмосферы, водных систем и в целом всей биосферы.

Обзор априорной информации позволяет сделать вывод о том, что загрязнения кадмием районов бывшей, текущей добычи и переработки

колчеданных медно-цинковых руд на Урале исследованы недостаточно. Проведенные нами исследования показывают, что отдельные точки в этих районах загрязнены кадмием до 12-ти и более ПДК (ПДК по кадмию в почве 1 мг/кг).

Средняя протяженность загрязнения кадмием по критерию [Cd] больше ПДК на территориях с высоко опасным уровнем загрязненности по индексу Zc более 32 от Сибайского карьера составляет 7,4 км, а от Сибайской обогатительной фабрики 4,8 км, при чем загрязнение преобладает в восточном направлении. В большинстве своем это антропогеннопреобразованные – почвы, имеющие профили с измененной верхней частью (10 см) и ненарушенной по сравнению с фоном средней 10 -20 см или нижней (20-30 см) частью профиля. Наиболее высокая концентрация кадмия обнаружена в почвах по берегу р. Карагайлы вблизи хвостохранилища обогатительной фабрики. Она составила 2,43 мг/кг.

Для эффективного контроля за загрязнением кадмием необходима программа исследований. Исследования экологического состояния почвенного покрова и техноземов в различных составляющих отдельных ландшафтов позволят получить достоверную картину ситуации. Программа может быть разработана на основе системы критериев, которые представляют собой качественные характеристики и описание основных характеристик экологической ситуации (Таблица 28), связанной с загрязнением кадмием. При наблюдениях за уровнем загрязнения почвы необходимы данные не только о степени ее химического загрязнения в настоящее время, но и представление о путях миграции кадмия и развития происходящих процессов в будущем. Система критериев обеспечит мониторинг реальной динамики изменений состояния почвенных систем за оцениваемый период с целью уточнения или корректировки поставленных задач. Система критериев обеспечит мониторинг реальной динамики изменений состояния почвенных систем за оцениваемый период с целью уточнения или корректировки поставленных задач.

Таблица 28 – Показатели экологического неблагополучия почв по загрязнению кадмием

Показатель	Неблагополучное экологическое состояние	
	Прогнозируемое	Не прогнозируемое
Соотношение кадмий/цинк в почвенном покрове	Стабильное в определенных пределах	Нет значимой корреляции
Состояние природных ландшафтов (состояние клевера как биоиндикационного растения).	Постепенное разрушение ландшафта (Изменение состояния клевера на территории)	Необратимые изменения ландшафтов Исчезновение клевера
Градиент концентрации кадмия в поверхностном слое на глубину 10 см.	Выраженный однонаправленный	Невыраженный, разнонаправленный
Накопление кадмия в сорбционных природных геохимических барьерах	Содержание кадмия меньше сорбционной емкости барьера по кадмию	Содержание кадмия на уровне сорбционной емкости барьера по кадмию

Загрязнение прилегающих к горным выработкам территорий кадмием и прочими загрязнителями, происходит в результате инфильтрационного стока, плоскостного смыва и газопылевых выбросов с карьеров, шахт и техногенно-минеральных образований. Например по данным [166], в Учалинском карьере пыль, образующаяся при проведении буровзрывных работ и перевозке руды в карьерах, содержит до 2,77 % Zn и до 0,0038 % Cd. Анализ техногенных ландшафтов в районе загрязнения малых рек кадмием позволяет сделать вывод о преобладании в условиях очистки рудничных вод делювиального типа загрязнения, когда загрязняющие вещества переносятся водами, стекающими со склонов. В качестве таких склонов выступают склоны отвалов, дамб хвостохранилищ и водосборная территория с антропогеннопреобразованными в результате горных работ почвами, на которые изначально загрязняющие вещества могли поступать с атмосферными осадками или с поверхностным стоком с вышележащей территории горного отвода.

Одним из способов снижения интенсивности загрязнения почвы и как следствие, малых рек в этом случае является рациональное размещение

искусственных геохимических барьеров на пути миграции загрязнителей. Геохимический барьер – зона, в которой на коротком расстоянии происходит резкая смена гидрогеохимических условий миграции химических элементов, что вызывает осаждение этих элементов в твердую фазу, их концентрацию [167,168].

Целесообразным является создание нейтрализационных и поглотительных барьеров. Первые для изменения миграционных форм техногенных потоков, меняют в них кислотно-щелочные условия и переводят загрязняющие вещества в менее подвижные или нерастворимые формы. Вторые - для поглощения и накопления химических веществ сорбентами или растениями.

Создание искусственных геохимических барьеров включает следующие основные этапы.

1. Исследование природно-техногенных систем, заключающееся в изучении локальных источников загрязнения, природных условий участков их размещения и оценке техногенного воздействия (главы 2-3).

2. Обоснование целесообразности создания искусственных геохимических барьеров для целей защиты окружающей среды от загрязнения.

3. Определение места барьера в природно-техногенной системе, выбор типа геохимического барьера, подбор реагентов и материалов для его создания, встраивание в природно-техногенную систему.

#### **5.4 Решения по созданию искусственного геохимического барьера**

Исследования показали, что загрязнение кадмием уже распространено на большую площадь и для снижения его концентрации в почве необходимо совмещение мероприятий *предупредительного и восстановительного характера* с использованием искусственного геохимического барьера. Конструктивно минеральный нейтрализатор или поглотитель кадмия может быть рассредоточен по большой территории (площадной барьер) внесением в слой почвы, то есть выступая в том числе в качестве мелиоранта и сосредоточен в местах перехвата потока.

Анализ доступных результатов исследований по эффективности адсорбции кадмия из рудничных вод и почвенных растворов природными материалами позволил выделить предпочтительные для использования в качестве нейтрализаторов и поглотителей.

Для определения мест приоритетного внесения кремнезема предлагается в весенне-летний сезон применить мониторинг состояния почвенного покрова с использованием клевера.

Для снижения затрат на проведение мониторинга клевер высаживается по линиям сетки с ячейкой 50 на 50 м, охватывающей территорию с высоко опасным уровнем загрязненности по кадмию, установленным химическим анализом в рамках программы горно-экологического мониторинга, проводимого предприятием.

Посев семян клевера производится в подготовленные вспашкой полосы. Ширина полос зависит от ширины захвата используемого почвообрабатывающего орудий или агрегата и принципиального значения не имеет.

Результаты всхожести и роста растений наносятся на ситуационный план, который позволит определить наиболее загрязненные участки почвы (более 12 ПДК по кадмию – прорастание семян отсутствует) и в определенной степени направление распространения загрязнения кадмием и цинком.

Выбор материала для геохимического барьера проводили на основании сопоставления данных об эффективности сорбции кадмия и емкости сорбентов, приведенных в исследовательской литературе и наших результатов изучения адсорбции кадмия на микросферосодержащих материалах. Все данные собраны в Таблицу 29.

Таблица 29 - Сравнительный анализ сорбентов

Материал	Виды сорбции			pH <sub>исх</sub>	pH <sub>конечн</sub>	Zr <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Источник информации
	Физическая	Хемосорбция	Ионный обмен					
Вермикулит вспученный	++	+	+++	3,2	5,2	73	62	
Серпентинит				3,2	4,8	0	0	
Керамзит				3,2	4,8	0	0	
Кварц	+	+	-	3,2	3,9	0	0	
Горелая порода	++	+	-	3,2	4,8	0	0	[169]
Морденитовый туф				3,2	4,6	54	0	
Вулканический шлак				3,2	4,9	0	0	
Доломитизированный известняк				3,2	5,4	0	0	
Глина	++	+	++	3,2	4,8	60	0	
Кальцит	+	+	-	3,2	3,9	0	0	
Известняк	+	+	-	3,2	5,4	0	0	
				5	8	93	83	
Каменный уголь				3,2	4,3	47	55	
Зола ТЭЦ				3,2	4,3	47	50	
Диатомит 10г/кг почвы							80	
Суперфосфат 0,5 г/кг почвы							90	
Бау-а	+++	+	-	6			0	[170]
Оау вазотн	+++	++	+				92	
Оауверн	+++	++	+				96	
Аув	+++	+	-				90	
Св-1-а2							96,8	[171]
Св-1-а3							93,6	
Метакаолин				3,1	3,4		55	Исследования автора
Полые стеклянные микросферы				3,1	6,8		83	
Микрокремнезем				3,1	6,7		94	
Керамические микросферы				3,1	6,5		92	

Из таблицы видно, что кадмий сорбируется далеко не на всех сорбентах. Сорбционную активность по отношению к кадмию при сорбции из кислой среды проявляют каменный уголь, зола ТЭЦ, диатомит, суперфосфат, активированные азотной и серной кислотами угли, смесь опоки с портландцементом, и изучаемые нами метакаолин, полые стеклянные микросферы, микрокремнезем и керамические микросферы. При этом эффективность сорбции этих материалов находится в диапазоне 50-96,8%.

Эффективность сорбции на микрокремнеземе составляет 94% и сопоставима с эффективностью сорбции активированными углями и сложным сорбентом на основе опоки и портландцемента.

Таким образом, результаты наших исследований показали, что высокой поглотительной способностью по отношению к кадмию обладает микрокремнезем, с развитой кремнекислородной поверхностью (подробно описано в главе 3).

Объясняется это тем, что между кадмием и функциональными группами на поглощающей поверхности кремнезема способны образовываться различные типы комплексов. Тип определяется степенью связи между ионом металла и поверхностью (Рисунок 32).

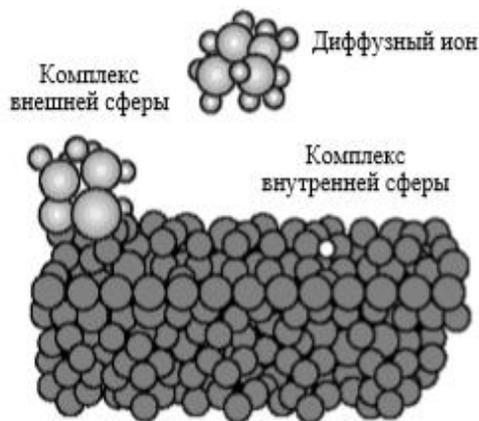


Рисунок 32 - Механизмы адсорбции катиона на кремнийкислородной поверхности [172]

Закрепление ионов кадмия на поверхности может иметь физический характер в случае, когда ионы кадмия в ионной ассоциации или во внешней сфере

комплекса окружены гидратной оболочкой и не связаны непосредственно с поверхностью сорбента. Эти ионы накапливаются вблизи заряженной поверхности в соответствии с электростатическими силами. Такие реакции быстры и обратимы только при слабой зависимости электронной конфигурации от поверхностной группы и адсорбируемого иона. Эти два взаимодействия металл-поверхность также называются обменными реакциями, поскольку введение в систему других катионов в достаточной концентрации вызывает замещение или обмен исходных катионов.

При образовании внутрисферного комплекса ион кадмия связан непосредственно с поверхностью твердой фазы без какого-либо вовлечения гидратной оболочки. Такое отличие от ионообменного состояния определяется ионным и / или ковалентным характером связи между металлом и поверхностью. В этом случае требуется намного больше энергии связи, чем в обменных реакциях, и связь зависит от электронной конфигурации как поверхностной группы, так и металла. Этот адсорбционный механизм часто называют специфической адсорбцией. Термин «специфическая» означает, что катионы имеют различную энергию адсорбции.

С учётом сорбционных свойств микрокремнезема целесообразно его внести в почву в виде мульчирующего слоя или с заделкой на глубину до 10 см в приповерхностный слой [173].

Дозы внесения 5-20 т/га. Действие такого мелиоративного слоя, если он не будет перепахан сохраняется на протяжении 3-х лет. Применение в составе барьера активного кремнезема обеспечивает образование осадка преимущественно основных гидросиликатов цветных металлов [174].

## **ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5**

1. В качестве ключевого звена в системе снижения загрязненности почв кадмием целесообразно создание геохимических барьеров с использованием материалов, содержащих микросферы.

2. Геохимический барьер из микрокремнезема целесообразно сделать площадным, для чего микрокремнезем в количестве 5-20 т/га следует внести в почву в виде мульчирующего слоя или с заделкой на глубину до 10 см в приповерхностный слой. Действие такого мелиоративного слоя, если он не будет перепахан сохраняется на протяжении 3-х лет.

3. Современный подход к обезвреживанию металлоносных вод должен обеспечивать создание рациональной технологической схемы очистки сточных вод для конкретного горно-перерабатывающего предприятия, благодаря учету специфики добычи и переработке, отраженной в количественно-качественных показателях обособленного потока. Эффективность ликвидации загрязнения кадмием поверхностных водотоков в зоне воздействия горных предприятий повышается цифровизацией процедуры выбора методов и компоновки технологии очистки вод от загрязнений.

4. Концентрация кадмия в очищенной воде значительно превышает уровень ПДК. Поэтому требуется доочистка потока. Наиболее целесообразно использовать сорбционный метод с применением в качестве сорбента стеклянных микросфер. Расход сорбента, рассчитанный на исходную концентрацию кадмия в воде до доочистки  $0,01 \text{ мг/дм}^3$  и емкость сорбента  $13,7 \text{ мг/г}$ , составит  $0,74 \text{ мг/дм}^3$  или  $0,74 \text{ кг}$  на кубометр. Часовой расход сорбента на проектную производительность очистных составит  $0,296 \text{ тонн}$ . Концентрация кадмия в очищенной воде при эффективности очистки  $83\%$  составит  $0,0017 \text{ мг/дм}^3$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе предложена система научно обоснованных технологических разработок по предупреждению и ликвидации загрязнения горнопромышленного региона кадмием. Проведенные теоретические и экспериментальные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Кадмий и цинк являются генетически связанными между собой элементами, в связи с чем разработка медно-цинково-колчеданных месторождений приводит к загрязнению окружающей среды кадмием, который представлен в основном сульфидами. Совокупность природных и техногенных процессов протекающих при освоении месторождений обеспечивает перераспределение кадмия между транспортирующей и депонирующей средами. Процессы взаимодействия проходят через фазы превращений на физическом (перемешивание, осаждение), химическом, биологическом (бактериологическом) уровнях. Для снижения загрязнения педосферы и гидросферы кадмием необходимы мероприятия предохранительного и восстановительного характера.

2. Пролонгированный транзит кадмия в гидросферу осуществляется устойчиво метоморфизованными по анионно-катионному и микроэлементному составу сточными водами в реку Карагайлы. Превышение ПДК по кадмию в р. Карагайлы после сброса сточных вод СФ УГОК колеблется от 4-кратного до 9 кратного ПДК. Донные отложения реки на изученном отрезке от сброса рудничных вод до устья характеризуются высокой долей подвижных форм кадмия 45,5% и цинка 59,4%. Основными формами нахождения кадмия являются  $Cd^{2+}$ ,  $Cd(SO_4)_2^{2-}$ ,  $CdHS$ . С увеличением температуры разработки месторождения соотношение концентрации  $Zn^{2+}/Cd^{2+}$  в техногенных водах имеет устойчивую тенденцию к снижению, что свидетельствует об относительном к цинку увеличении содержания кадмия. Соотношение концентраций цинка и кадмия уменьшается в природно-техногенных водах в диапазоне pH от 5,2 до 6,7.

3. В почвах сформировался техногенный вторичный ореол рассеяния кадмия в радиусе 4-7 км от Сибайского карьера. Транзит кадмия в педосферу происходит преимущественно аэрогенным путем, вблизи отвалов, на расстоянии до 100 метров с потоками нелокализованных подотвальных вод, содержание кадмия в которых достигает 77 ПДК. Характер депонирования кадмия в почвенном слое обусловлен сорбционными природными и техногенными физико-химическими процессами.

4. При постоянном факторе нагрузки кадмия на корнеобразующий слой почвы численность популяции клевера *Trifolium repens* будет снижаться. Уменьшение воспроизводства одного из структурообразующего вида фитоценоза приводит к деградации растительного сообщества данного региона, ведет к опустыниванию и является экологическим ущербом. Клевер (*Trifolium repens*), как основной структурообразующий вид фитоценоза, может быть индикатором техногенного загрязнения кадмием и использоваться при экологическом мониторинге и определении приоритетного направления миграции кадмия на территориях подверженных влиянию горных предприятий.

5. Механизмы депонирования кадмия как загрязнителя абиоты определяют различные технологии нейтрализации его экологических последствий. Для уменьшения попадания кадмия в гидросферу необходимо выполнять требование очистки в динамических условиях: осуществлять очистку кислых рудничных вод и доочистку сточных вод после известкования. Для доочистки наиболее целесообразным является метод сорбции. Для ограничения миграции кадмия в почву и восстановления плодородного слоя необходимо выполнять требования возможности нейтрализации экологического ущерба на большой площади и устранение возможности участия кадмия в биохимических процессах биоты.

6. Изучение фазового состава сорбентов показало, что преобладающей фазой в них является оксид кремния. Его доля превышает 50 % в керамических микросферах и метакаолине, 60% в полых стеклянных микросферах и 80% в микрокремнеземе. С увеличением адсорбции кадмия коррелирует ряд увеличения

отрицательного потенциала сорбентов: микрокремнезём -37,55 mV; керамические микросферы -41,5 mV; метакаолин-48,85 mV; полые стеклянные микросферы.-52,1 mV. Наиболее эффективная адсорбция кадмия на полых стеклянных микросферах. Величина удельной адсорбции по кадмию составляет 0,12 ммоль/г или 13,4 мг/г. Концентрация кадмия в очищенной воде при достижимой эффективности очистки 83% составит не более 0,0017мг/дм<sup>3</sup>.

7. Загрязнение кадмием уже распространено на большую площадь и для снижения его концентрации в корнеобитаемом слое почвы необходимо совмещение мероприятий *предупредительного и восстановительного характера* путем применения искусственного геохимического барьера, с использованием микрокремнезема, обладающего развитой кремнекислородной поверхностью. Конструктивно минеральный нейтрализатор или поглотитель кадмия может быть рассредоточен по большой территории путем внесением в слой почвы, то есть выступая в том числе в качестве мелиоранта и сосредоточен в местах перехвата потока. Для определения мест приоритетного внесения геохимического барьера необходимо применять мониторинг состояния почвенного покрова с использованием клевера.

8. Для формирования комплекса мероприятий очистки техногенных вод возможно использование программы «Интерактивный выбор комплекса мероприятий для очистки сточных вод горно-перерабатывающего предприятия», позволяющая обеспечить теоретическое моделирование сценария очистки загрязненных вод. Эффективность ликвидации загрязнения повышается цифровизацией процедуры выбора методов и компоновки технологии очистки вод.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПДК – предельно допустимая концентрация

ВТС – водно-техническая система система

ГОК – горно-обогатительный комбинат;

УГОК – Учалинский горно-обогатительный комбинат;

СФ УГОК– Сибайский филиал Учалинского горно-обогатительного комбината

СОФ – Сибайский обогатительная фабрика;

## СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ

*Адаптация метода* – приспособление метода оптимизацией параметров к определенному процессу

*Аккумуляция загрязнителей организмами* – накопление в живых организмах химических веществ, загрязняющих среду обитания [175]

*Антропогенное воздействие* – любой вид хозяйственной деятельности человека в его отношении к природе [176]

*Антропогенный фактор* – влияние деятельности человека на окружающую среду: изменение состава и режима атмосферы, рек, океанов, а также почв при загрязнении продуктами технологии и радиоактивными веществами, нарушение состава и структуры экосистем [175].

*Биота* – совокупность видов растений, животных и микроорганизмов, объединенных общей областью распространения

*Водопользование* – порядок, условия и формы использования водных ресурсов [175]

*Водный объект* – Сосредоточение природных вод на поверхности суши либо в горных породах, имеющее характерные формы распространения и черты режима.

*Гидробионты* – Все живые организмы, животные и растительные, развивающиеся и существующие в воде и донных отложениях водоемов и водотоков

*Качество воды* – Характеристика состава и свойств воды, определяющая пригодность ее для конкретных видов водопользования

*Отвал* – искусственная насыпь из отвальных грунтов или некондиционных полезных ископаемых, промышленных отходов [177].

*Отходы* – остатки продуктов или дополнительный продукт, образующиеся в процессе или по завершении определенной деятельности и не используемые в непосредственной связи с этой деятельностью [178].

*Очищенная вода* – вода, доведенная до содержания в ней количества примесей, не превышающего естественного фона или допустимой величины (ПДК) [175]

*Рациональное использование ресурсов* – достижение максимальной эффективности использования ресурсов в хозяйстве при существующем уровне развития техники и технологии с одновременным снижением техногенного воздействия на окружающую среду.

*Ресурсосбережение* – организационная, экономическая, техническая, научная, практическая и информационная деятельность, методы, процессы, комплекс организационно-технических мер и мероприятий, сопровождающих все стадии жизненного цикла объектов и направленных на рациональное использование и экономное расходование ресурсов [179].

*Сточные воды* – воды, отводимые после использования в бытовой и производственной деятельности человека [180].

*Техногенный поток* – постоянное перемещение масс жидкости в определённом направлении, связанный с технической и технологической деятельностью людей

*Токсичность воды (донных отложений)* – Свойство воды (донных отложений) вызывать патологические изменения или гибель организмов, обусловленное присутствием в ней токсичных веществ

*Экологическая опасность* – Угроза наступления негативных для экосистемы водного объекта изменений вплоть до его деградации как экосистемы и ресурса вследствие антропогенного воздействия

*Эффективность очистки* – отношение разницы концентрации загрязняющего вещества до и после очистки к концентрации вещества до очистки в процентах

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Шадрюнова И.В., Орехова Н.Н., Громов М.Е., Стефунько М.С. Формирование комплекса мероприятий очистки техногенных вод / Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал), 7/2015, С.109-114
2. Баранов Э.Н. «Эндогенные геохимические ореолы колчеданных месторождений» - М.: Наука, 1987. - 296 с.1
3. Министерство природопользования и экологии республики Башкортостан «Государственный доклад о состоянии природных ресурсов и окружающей среды республики Башкортостан в 2011 году
4. Министерство природопользования и экологии республики Башкортостан «Государственный доклад о состоянии природных ресурсов и окружающей среды республики Башкортостан в 2012 году
5. Министерство природопользования и экологии республики Башкортостан «Государственный доклад о состоянии природных ресурсов и окружающей среды республики Башкортостан в 2013, году
6. Министерство природопользования и экологии республики Башкортостан «Государственный доклад о состоянии природных ресурсов и окружающей среды республики Башкортостан в 2014 году
7. Министерство природопользования и экологии республики Башкортостан «Государственный доклад о состоянии природных ресурсов и окружающей среды республики Башкортостан в 2015 году
8. Министерство природопользования и экологии республики Башкортостан «Государственный доклад о состоянии природных ресурсов и окружающей среды республики Башкортостан в 2016 году
9. Стефунько М.С. Источники загрязнения гидросферы при освоении колчеданных месторождений // Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых: материалы 11 Международной научной школы молодых ученых и специалистов. М.: ИПКОН РАН, 2014. -С.348-351.

10. Водная стратегия Российской Федерации на период до 2020 года Концепции долгосрочного социально-экономического развития Российской Федерации на период до 2020 года, утвержденной распоряжением Правительства Российской Федерации от 17 ноября 2008 г. N 1662-р
11. Шадрунова И.В., Орехова Н.Н., «Извлечение цветных металлов из гидро-минеральных ресурсов: теория и практика». – М., Изд-во ИПКОН РАН, 2009.– 215с.
12. Стефунько М.С., Заварухина Е.А., Петрова А.И, Антропогенное воздействие кадмия на гидросферу // Проблемы и решения в экологии горного дела: материалы международной научно-практической конференции, М.: ООО «Винпресс», 2017.- С 207-213.
13. Стефунько М.С., Шадрунова И.В., Воздействие гидроминеральных отходов добычи и переработки медноколчеданных руд на биоту // Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья: материалы международного совещания «Плаксинские чтения – 2014». Алматы, ТОО «Арко». — Караганда, 2014.- С.435-438
14. Емлин Э.Ф. «Техногенез колчеданных месторождений Урала». - Свердловск.: Изд-во Уральского университета, 1991. - 256 с.
15. Янин Е.П. «Источники и особенности загрязнения речных систем в горнорудных районах», Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. Вып. 1. - Москва, 2005. - С. 1-33.
16. В. И. Вернадский, «Химическое строение Биосферы Земли и ее окружения» М.: Наука, 2001 г., 376 стр.
17. Стефунько М.С. Петрова А.И., Горно-перерабатывающие предприятия как источники загрязнения окружающей среды кадмием // Маркшейдерия и недропользование, 2016. Т. 1. № 1 (81). С. 52-55
18. Стефунько М.С. Антропогенное воздействие кадмия на гидросферу горнопромышленного региона» Проблемы и перспективы комплексного освоения и сохранения земных недр : материалы международной научной

школы(конференции) академика К.Н. Трубецкого. М.: ИПКОН РАН, 2016.- С.471-474

19. Stefunko M.S., Petrova A.I., Mining processing enterprises as sources of environmental cadmium pollution // MedGeo'17: Conference materials 7th International Conference in Medical Geology. Publishing House of I.M, Sechenov First MSMU, M.: 2017- ,p.91.

20. Новоселова Е.И., Башкатов С.А. Влияние загрязнения кадмием на ферментативную активность чернозема обыкновенного // Вестник Башкирск. ун-та. 2014. №4. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-zagryazneniya-kadmiem-na-fermentativnuyu-aktivnost-chernozema-obyknovennogo> (дата обращения: 06.02.2019).

21. Саптаровой Л.М Тяжелые металлы в системе вода-почва-растение в условиях орошения техногенно-загрязненной водой диссертация на соискание ученой степени к.б.н.,Уфа 2011

22. Израэль Ю. А., Вакуловский С. М., Ветров В. А., Ровинский Ф. Я. Чернобыль: Радиоактивное загрязнение природных сред. — Л.: Гидрометеиздат, 1990. — 298 с

23. Стефунько М.С. Влияния гидроминеральных отходов добычи и обогащения медноколчеданных руд на биоту // Проблемы и перспективы комплексного освоения и сохранения земных недр : материалы международной научной школы (конференции) академика К.Н. Трубецкого. М.: ИПКОН РАН,2014.-С.389-391.

24. Н. Ф. Реймерс. Экология. Теории, законы, правила, принципы и гипотезы. — М.: «Россия молодая», 1994. — 366 с

25. Стефунько М.С. Кадмий и цинк в системе почва – растение // Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых: материалы 13 Международной научной школы молодых ученых и специалистов. М.: ИПКОН РАН,2016.-С 408-411.

26. Ковда В. А. Биогеохимия почвенного покрова. — М.: Наука, 1985. — 264 с.

27. Овчаренко М.М. Подвижность тяжелых металлов в почве и доступность и хлорофилу // Аграрная наука. – 1996. – № 3. – с. 39–40.
28. Алексеенко В.А. Экологическая геохимия. М.: Логос, 2000. – 627 с
29. Мендыбаев Е. Х. Функции почвы как компонента экосистемы. – 2010.
30. Патент № 2453502 С2 RU. МПК C02F1/46 (2006.01), C02F1/465 (2006.01), C02F101/20 (2006.01). Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых и цветных металлов и устройство для его осуществления / Ильин В.И., Колесников В.А., Варакин С.О., Губин А.Ф., Кисиленко П.Н. - № 2010128122/05; заявл. 08.07.2010, опубл. 20.06.2012.
31. Неверова О. А. Применение фитоиндикации в оценке загрязнения окружающей среды // Биосфера. 2009. №1.
32. Seregin I. V., Ivanov V. B. Physiological aspects of cadmium and lead toxic effects on higher plants //Russian journal of plant physiology. – 2001. – Т. 48. – №. 4. – С. 523-544.
33. Казнина Н. М., Титов А. Ф. Влияние кадмия на физиологические процессы и продуктивность растений семейства Poaceae //Успехи современной биологии. – 2013. – Т. 133. – №. 6. – С. 588-603.
34. Мазей Н. Г., Медная А. Е. Влияние тяжелых металлов и пониженных температур на морфо-физиологические процессы проростков гречихи и пшеницы //Известия Пензенского государственного педагогического университета им. ВГ Белинского. – 2011. – №. 25.
35. Stefunko M.S. Petrova A.I., Studying the behavior of cadmium in technological processes of processing raw materials of non-ferrous metals and revealing its negative impact on the environment and human health» // MedGeo'17: Conference materials 7th International Conference in Medical Geology. Publishing House of I.M. Sechenov First MSMU, M.: 2017- ,p.91.
36. Чантурия В.А., Макаров В.Н., Макаров Д.В. Экологические и технологические проблемы переработки техногенного сульфидсодержащего сырья. – Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН. 2005. –218с.

37. Феофанов В.А., Дзюбинский Ф.А. Гальванокоагуляция: теория и практика бессточного водопользования. Магнитогорск: МиниТип, 2006. – 368с.
38. Халезов Б. Д. Исследования и разработка технологии кучного выщелачивания медных и медноцинковых руд. [Текст]: автореф. дисс. докт. тех. наук: 05.16.02 – Екатеринбург 2009. – 53с.
39. Набойченко С. С., Смирнов В. И. Гидрометаллургия меди //М.: Metallurgia. – 1974. – Т. 272.
40. Шадрунова И.В., Орехова Н.Н. Извлечение цветных металлов из гидроминеральных ресурсов: теория и практика. – М., Изд-во ИПКОН РАН, 2009.– 215 с.
41. Богданов О.С., Гольман А.М., Каковский И.А. Физико–химические основы теории флотации. –М.: Наука, 1983. –264 с
42. Медяник Н.Л. Выбор высокоэффективных реагентов для флотационного извлечения ионов меди (II) и цинка из техногенных гидроминеральных ресурсов. / И.А. Варламова, Н.Л. Калугина, Х.Я. Гиревая // Вестн. Иркут. госуд. техн. ун-та. 2010. – № 3 (43).
43. Ануфриева С. И. Выбор ионообменных сорбентов для комбинированной очистки кислых шахтных вод, содержащих цветные металлы. // Конгресс обогатителей, 2003.Т.1. М.: Альтекс,2003.– С. 44.
44. Чантурия В. А., Чаплыгин Н. Н., Вигдергауз В. Е. Ресурсосберегающие технологии переработки минерального сырья и охрана окружающей среды //Прогрессивные технологии комплексной переработки минерального сырья. – 2008. – С. 23-34.
45. Соложенкин П.М. Делиянни Е.А, Бакояннакис В.Н, Зоубоулис А.И, Матис К.А. Удаление ионов тяжелых металлов из сточных вод. // Водоочистка, 2008, №6.– с.34–39.
46. Орехова Н.Н. Рациональное использование водных ресурсов, Магнитогорск: МГТУ, 2004.– 105 с.
47. Небера В.П., Алабян И.М. Селективная флокуляция. Основы теории и практики.– М., – ВИНТИ, 1989. – 70 с.

48. Себба Ф. Ионная флотация, пер. с англ. М., 1965.
49. Кузькин С. Ф., Гольман А. М. Флотация ионов и молекул. – М. 1971. – 136 с.
50. Зелинская Е.В. Теоретическое обоснования и разработка технологий селективного извлечения щелочных и щелочноземельных металлов из подземных рассолов[Текст]: дис. ... докт.техн.наук: 25.00.13: Е.В.Зелинская: Иркутск, 2003.
51. Волкова Е.А. Электродиализ как метод утилизации меди и цинка из рудничных вод. // Прогрессивные методы обогащения и технологии глубокой переработки руд цветных, редких и платиновых металлов – Красноярск: ГОУ ВПО «ГУЦМиЗ», ИХХТ СР РАН, 2006. – С 166.
52. Трубецкой К. Н., Галченко Ю. П., Бурцев Л. И. Охрана окружающей среды при освоении земных недр //Вестник Российской академии наук. – 1998. – Т. 68. – №. 7. – С. 629-637.
53. Трубецкой К. Н., Галченко Ю. П., Бурцев Л. И. Научное обоснование экологической доктрины России //Горный журнал. – 2005. – №. 4. – С. 5-8.
54. Калабин Г. В., Моисеенко Т. И. Экодинамика техногенных провинций горнопромышленных производств: от деградации к восстановлению //Доклады Академии наук. – Федеральное государственное унитарное предприятие Академический научно-издательский, производственно-полиграфический и книгораспространительский центр Наука, 2011. – Т. 437. – №. 3. – С. 398-403.
55. Удачин В.Н. Химический состав и механизмы формирования кислотных рудничных вод Южного Урала. / Вильямсон Б., Китагава Р., Лонщакова Г.Ф., Аминов П.Г., Удачина Л.Г. // Вода: химия и экология – 2011. – №10. – С 3–9.
56. Реймерс Н.Ф. Экология. Теории, законы, правила, принципы и гипотезы. — М.: «Россия молодая», 1994. — 366 с.
57. Чаплыгин Н. Н. и др. Экологические проблемы геотехнологий: новые идеи, методы и решения. – 2009.
58. Nordstrom D.K Chemical modeling of acid mine waters in the Western United States // Meeting proceedings USGS Water Resources Investigations Report. 1991. – № 91–403. – P. 534–538.

59. Моисеенко Т. И., Кудрявцева Л. П., Гашкина Н. А. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши. – Наука, 2006.
60. Удаление металлов из сточных вод. Нейтрализация и осаждение: Пер с англ. / Под ред. Дж.К. Кушни. М., 1987. 176 с.
61. Когановский М.А. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод. Киев, 1983. 239 с.
62. Мундер М. Введение в мембранную технологию. М., 1999. 513 с..
63. Воронов Ю.В., Яковлев С.В. Водоотведение и очистка сточных вод / Учебник для вузов: – М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2006 – 704 с.
64. Долина Л.Ф. Сточные воды предприятий горной промышленности и методы их очистки: Справочное пособие. – Дн.: Молодежная Экологическая Лига Приднепровья, 2000. – 43 с.
65. Лондонг Й., Розенвинкель К.–Х. «Очистка промышленных сточных вод Германии». Справочное пособие. / Под ред. Кармазинова Ф.В. СПб.: Новый журнал, 2012.– 384 с.
66. Белоусов А.М., Бергер Г.С.оборотное водоснабжение на обогатительных фабриках цветной металлургии. М.: «Недра», 1977. – 232с.
67. Милованов Л.В. Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии. М.: «Металлургия», 1971.– 383с.
68. А.с. № 1288164, С 02 F 1/62 Способ очистки аммонийсодержащих сточных вод от тяжелых металлов [Текст]. / Дыханов Н.Н, Курган, Е.В. (СССР). – № 3839917; заявл. 07.01.1985; опубл. 07.02.1987.
69. А. с №. 1490098 С 02 F 1/62Способ очистки сточных вод от ионов меди и никеля [Текст]./ Краснов, Б.П, Беклемишева Г.С, Рыгина И.Е (СССР).– № 4247290; заявл 19.05.1987 опубл. 30.06.1989
70. А.с №. 1161479 С 02 F 1/62 Способ очистки сточных вод от ионов железа и цветных металлов [Текст]./ Абдрахимов Ю. Р., Мукминов Р. А., Салимова Л. Н. (СССР). – № 3638880; заявл 08.09.1983 опубл. 15.06.1985.

71. 76. А.с №.1244104 С 02 F 1/62 Способ очистки сточных вод от ионов меди (II) [Текст]/ Дыханов Н.Н, Курган, Е.В. (СССР). – № 3718386; заявл. 29.03.1984; опубл. 15.07.1986.
72. Домрачева В.А. Извлечение металлов из сточных вод и техногенных образований: Монография. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2006. – 152 с.
73. Покопова Ю.В. Эффективные адсорбенты для очистки и выделения тяжёлых металлов из водных растворов // Л.: ЛДНТП, 1991.– 67 с.
74. Никифоров И.А. Сорбция катионов тяжелых металлов на опоке/ Никифоров А.Ю., Севостьянов В.П. // Журн. прикл. химии. –1997. – Т. 70, Вып 7. – С. 1215–1216.
75. Пат. 2401804 Российская Федерация, С02F1/62 Способ очистки дренажного стока и устройство для его осуществления [Текст]. / Щедрин В.Н., Васильев С.М, Пацера А.А., и др. № 2009116667/05; заявл.30.04.2009; опубл. 10.04.1998.
76. Свительский В.П. Применение бентонитовых глин для очистки сточных вод [Текст]. / Свительский В.П., Омецинский Б.Ф., Тарасевич Ю.И. и др. // Химия и технология воды. – 1981. – т. 3, №4. – с. 374 – 377.
77. Keramida V., Etzel J. Purification of electroplating wastewater controlled material. Proc. 37 th Ind. Waste Conf. West Lafayette, Ind., 1983, – p.181 – 188.
78. Ludwig G., Simon J. Очистка промышленных сточных вод от тяжелых металлов с помощью фильтров с гранулированным сорбентом на основе торфа. «Geol Jahrb» 1983, № 6, p. 365.
79. Косов В.И., Баженова Э.В. Исследование очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов с применением модификации торфяных сорбентов. // Вода и экология, 2001, №1. – С.40–45.
80. Плеханов К.А. Использование торфяных сорбентов для очистки промышленных стоков от ионов тяжелых металлов / Рудой Г.Н, Суворов А.Л, Ятлуг Ю.Г, Гревцев Н.В, Александров Б.М. // Ресурсосберегающие технологии. Экспресс–информация, 2004, № 18.–с.11–15.
81. Покопова Ю.В. Эффективные адсорбенты для очистки и выделения тяжёлых металлов из водных растворов // Л.: ЛДНТП, 1991.– 67 с.

82. Пат. 2401804 Российская Федерация, В01J20/30 Способ получения сорбента для очистки сточных вод от тяжелых металлов [Текст]. / Запорожских Т.А. Третьякова Я.К. и др. № 2006126112/15; заявл. 18.07.2006.; опубл. 20.05.2008.
83. Зосин А.П., Примаков Т.И. Очистка промышленных стоков от катионов никеля, кобальта, меди, сорбентом на основе магнезиально–железистых шлаков цветной металлургии // Химия и технология неорганических сорбентов: Минвуз. Сб. науч. тр. Перм. политехн. ин-т. – Пермь. 1980.– с.123–127.
84. Проскурина И.И., Сеергузова С.В., Василевич Н.Н. Использование металлургических шлаков для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. // Экология и промышленность России. Май, 2006.– С. 16–18.
85. Березин В.Н. Применение природных органических соединений для очистки воды от тяжёлых металлов. // Пенза: ПГАСА, 1997. – 41с.
86. А.С. № 1696399 СССР, 5 С02F1/62. Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. // Пилат Б.В., Якунин А.И., Палийчук Г.М., Зайцева В.Н.// БИПМ, 1991 –N 45 – С. 87.
87. Пат. 2284300 Российская Федерация, С02F1/28 Способ осветления воды и извлечения золота [Текст]. /Мельникова Т.Н., Ятлукова Н. Г., Билевич И.Я.– № 2005116635/15; заявл.31.05.2005; опубл. 27.09.2006.
88. Далимова Г.Н., Штырлов П.Ю., Якубова М.Р. Сорбция ионов металлов техническими лигнинами и их производными // Химия природных соединений. 1998. №3. С. 362–363 Пат. 2284300 Российская Федерация, С02F1/28 Способ осветления воды и извлечения золота [Текст]. /Мельникова Т.Н., Ятлукова Н. Г., Билевич И.Я.– № 2005116635/15; заявл.31.05.2005; опубл. 27.09.2006.
89. Беляев Е.Ю., Беляева Л.Е. Применение целлюлозы в решении экологических проблем // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. №8. С. 755–761
90. Беляев Е.Ю., Беляева Л.Е. Использование растительного сырья в решении проблем защиты окружающей среды // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. №8. С. 763–772.

91. Никифорова Т.Е., Козлов В.А. Сорбция ионов Cu (II) соевым шротом, модифицированным монохлоридом натрия // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. №2. С. 428–433.
92. Березин В.Н. Применение природных органических соединений для очистки воды от тяжёлых металлов. // Пенза: ПГАСА, 1997. – 41с.
93. Ставицкая С.С., Миронюк Т.И., Картель Н.К., Стрелко В.В. Сорбционные свойства «пищевых волокон» во вторичной переработке вторичного сырья // Журнал прикладной химии. 2001. Т. 74. №4. С. 531–536.
94. Srivastava V.C., Mall I.D., Mishra I.M. Removal of cadmium(II) and zinc(II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2008. V. 312. P. 172–184.
95. Marshall W.E., Champagne E.T., Evans W.J. Use of rice milling byproducts (hulls & bran) to remove metal ions from aqueous solution // J. Environ. Sci. Heals. 1993. V. 28. №9. P. 1977–1992.
96. Румянцева Е.В., Чернышенко А.О., Неборако А.А., Сараева Е.Ю., Вихорева Г.А., Кильдиева Н.К. Сорбционные свойства хитозана с амортизированной структурой // Современные перспективы и исследования хитина и хитозана: Материалы VIII междунар. конф. М., 2006. С. 126–130.
97. Домрачева В.А. Очистка сточных вод от тяжёлых металлов при использовании сорбентов из бурых углей Иркутского угольного бассейна. // Безопасность жизнедеятельности. – 2005. – №6 – С11–14.
98. Рязанцев А.А., Дашибалова Л.Г. Ионный обмен на природных цеолитах из многокомпонентных растворов. // Журн. прикл. химии. 1998. –Т. 71. № 9. С. 1098–1102.
99. Патент № 2002106289 А RU. МПК 7 C02F3/34, C12N1/20, C12N1/20, C12R1:01. Способ микробиологической очистки сточных вод промышленных предприятий от ионов тяжелых металлов: цинка, кадмия и свинца / Соловых Г.Н., Ушакова Е.И., Ившина И.Б., Раимова Е.К. - № 2002106289/13; заявл. 11.03.2002, опубл. 20.09.2003.

100. Патент № 2228797 С2 RU. МПК  
7 B03D1/02, C02F1/24, C02F3/34. Способ флотации ионов кадмия из  
разбавленных водных растворов с носителем / Трубецкой К.Н., Чантурия В.А.,  
Соложенкин П.М., Небера В.П., Зубулис А.И. (GR), Матис К.А. (GR). -  
№ 2000107580/03; заявл. 29.03.2000, опубл. 20.05.2004.
101. И.В. Шадрунова, Н.Н. Орехова, М.С. Стефунько Техногенное  
воздействие кадмия на гидросферу горнопромышленного региона //  
Современные инновационные технологии в горном деле и при первичной  
переработке минерального сырья: материалы международной научно-  
технической конференции М.: ООО «Винпресс», 2018.- С.255-261
102. Стефунько М.С. Воздействие техногенных отходов переработки  
медноколчеданных руд на биоту // Научные основы и практика переработки  
руд и техногенного сырья: материалы XXIII Международной научно-  
технической конференции. Екатеринбург, Издательство "Форт Диалог-  
Исеть", 2018.- С.298-302
103. Семенова И. Н., Суюндуков Я. Т., Ильбулова Г. Р. Ферментативная  
активность черноземов Башкирского Зауралья в условиях техногенного  
загрязнения // Известия Самарского научного центра Российской академии наук.  
– 2012. – Т. 14. – №. 1-1.
104. Leopold A., 1990. Means and ends in wildlife management // Environmental  
ethics. — V. 12. — P. 329—332
105. Zhilina V., Shadrunkova I., Chekushina T., Stefunko M., Cadmium in  
anthropogenic load on biota // Metallurgical and Mining Industry, №1, 2017, P. 8-13
106. В.Д. Утехиным «Первичная биологическая продуктивность лесостепных  
экосистем» М.: Наука, 1977. - 144 с.
107. Фридланд В.М., Носин В.А., Лебедева И.И. Черноземы СССР. Поволжье  
и Предуралье. - Москва: Колос, 1978. — 305 с.
108. Соколова Галина Геннадьевна, Камалтдинова Галия Тахировна  
Морфогенетический полиморфизм листьев клевера ползучего // Известия  
АлтГУ. 2010. №3-1.

109. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах.- Л.: Гидрометеиздат, 1986 — 273с.
110. Мур Д. В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах: Контроль и оценка влияния: Пер. с англ. – мир, 1987.
111. Wang F., Tessier A. Cadmium complexation with bisulfide //Environmental science & technology. – 1999. – Т. 33. – №. 23. – С. 4270-4277
112. Гричук Д.В. Отношение Cd/Zn как индикатор вклада магматических флюидов в питание гидротермальных систем // Мат-лы VII Междунар. конф. «Новые идеи в науках о Земле». М., 2005. Т. 2. С. 83.
113. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. Кн. 5. М.: Экология, 1997. 575 с
114. Борисов М. В. и др. Распределение цинка и кадмия по восстанию рудных жил джимидонского полиметаллического месторождения (Северная Осетия, Россия) //Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. – 2011. – №. 3. – С. 10-14.
115. Базаркина Е. Ф. Перенос кадмия и цинка гидротермальными флюидами: эксперимент и физико-химическое моделирование //М.: ИГЕМ РАН. – 2010
116. Тарнопольская М.Е., Базаркина Е.Ф., Зотов А.В. в сборнике VIII Международная Школа по Наукам о Земле им. проф. Л.Л. Перчука, место издания г. Одесса, тезисы
117. Тарнопольская М.Е., Базаркина Е.Ф., Зотов А.В. в сборнике Первая научная школа молодых ученых и специалистов ИГЕМ РАН, тезисы
118. Шваров Ю.В. HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows // Геохимия. -2008.-№8.-С. 898-903.
119. Серавкин Проблемы и некоторые результаты изучения колчеданных месторождений Южного Урала
120. Орешкин Д.В. Модифицированный цементный композиционный материал с полыми стеклянными микросферами. Дисс... канд. техн. наук.- М.: МИСИ. - 1990. – 161 с.

121. Орешкин Д.В. Разработка облегченных и сверхлегких тампонажных материалов с полыми стеклянными микросферами для цементирования нефтяных и газовых скважин. Дисс... докт. техн. наук. - Ухта: УГТУ. - 2004. – 360 с.
122. Орешкин Д.В., Фролов А.А., Ипполитов В.В. Проблемы теплоизоляционных тампонажных материалов для условий многолетних мерзлых пород. - М.: Недра. - 2004. - 232 с.
123. Первушин Г.Н., Орешкин Д.В. Проблемы трещиностойкости облегченных цементных материалов. – Ижевск: ИжГТУ. - 2003. – 212 с.
124. Вяхирев В.И., Ипполитов В.В., Орешкин Д.В., Белоусов Г.А., Фролов А.А., Янкевич В.Ф. Облегченные и сверхлегкие тампонажные растворы. - М.: Недра. - 1999. - 180 с.
125. Орешкин Д.В., Белоусов Г.А. Коррозия стеклянных микросфер в цементном камне // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2002, № 12. – С.18 – 21.
126. Первушин Г.Н., Орешкин Д.В. Критерии надежности системы «обсадная труба-цементное кольцо-горная порода» при строительстве и эксплуатации скважин // Нефтяное хозяйство. – 2006. - № 3. – С. 87-89.
127. Капцов П.В. Свойства облегченных изделий из экструдированных смесей при деформировании и разрушении // Вестник МГСУ. - 2013. - № 9. – С. 56-61.
128. Орешкин Д.В., Капцов П.В. Научно-технические предпосылки получения экструдированных облегченных цементных систем // Вестник МГСУ. - 2012. - № 3. – С. 115 - 119.
129. Капцов П.В. Активация облегченных цементных смесей путем экструдирования. Дисс... канд. техн. наук. – М.: МГСУ. - 2014. – 110 с.
130. Орешкин Д.В., Беляев К.В., Семенов В.С., Кретова У.Е. Полые микросферы - эффективный наполнитель для строительных и тампонажных растворов // Промышленное и гражданское строительство. - 2010. - № 9. - С. 50-51.
131. Кретова У.Е. Инновационный наполнитель для цементных систем - керамические микросферы // Вестник МГСУ. – 2010. - № 4. – С. 37-39.

132. Кретьова У.Е. Эффективные теплоизоляционные цементные растворы с алюмосиликатными полыми микросферами. - Дисс... канд. техн. наук. – М.: МГСУ. - 2012. – 145 с.
133. Розовская Т.А. Облегченные сухие строительные смеси для кладочных работ в условиях отрицательных температур // Научное обозрение. – 2015. – № 10. – С. 126-130.
134. Semenov V., Rozovskaya T. Properties of modified dry masonry mixtures for effective masonry units» – IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Vols. 71, 2015.
135. Semenov V.S., Rozovskaya T.A. Properties of the dry masonry mixtures with hollow ceramics microspheres – TTP Switzerland: Advanced Materials Research, Vols. 860-863, 2014. – pp. 1244-1247.
136. Розовская Т.А. Облегчённые сухие строительные смеси для кладочных работ с полыми керамическими микросферами. - Дисс... канд. техн. наук. – М.: МГСУ. - 2015. – 195 с.
137. Sabir B. B., Wild S., Bai J. Metakaolin calcined clay as pozzolan for concrete: a review // J of Cement and Concrete Composites (23), 2001, pp. 441 – 454.
138. Kakali G., Perraki T., Tsvivilis S., Badogiannis E. Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity, Appl. Clay Sci. 20 (2001) 73–80.
139. Ilich B.R., Mitrovich A.A., Milichch L.R. Termal Treatment of Kaolin Clay to Obtain Metakaolin. Chem. ind. 64 (4) 351–356 (2010).
140. Kostuch J.A., Walters G.V., Jones T.R. High performance concrete incorporating metakaolin – a review, Concrete 2000 2 (1993) 1799–811.
141. Shvarzman A., Kovler K., Grader G.S., Shter G.E. The effect of dehydroxylation/ amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite, Cem. Concr. Res. 33(2003) 405–416.
142. Arikan M., Sobolev K., Ertun T., Yeginobali A., Turker P. Properties of blended cements with thermally activated kaolin, Constr. Build. Mater. 23(2009) 62–70.

143. Badogiannis E., Kakali G., Tsvilis S. Metakaolin as supplementary cementitious material – Optimization of kaolin to metakaolin conversion, J. Therm. Anal. Calorim. 81 (2005) 457–462.
144. . Rahier H., Wullaert B., Van Mele B. Influence of the degree of dehydroxylation of kaolinite on the properties of aluminosilicate glasses, J. Therm. Anal. Calorim. 62 (2000) 417–427.
145. Нгуен Т.Т. Эффективный неавтоклавный газобетон с метакеолинитом. - Дисс... канд. техн. наук. – М.: МГСУ. - 2014. – 175 с.
146. . Ильичев В.А., Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Лернер В.Г., Гильштейн С.Р. Монолитно-прессованная обделка из высокопрочного бетона // Подземное пространство мира, № 2-3. - 1999. - С. 37-41.
147. Житкевич Р.К., Лазопуло Л.Л., Шейнфельд А.В., Ферджулян А.Г., Пригоженко О.В. Опыт применения высокопрочных модифицированных бетонов на объектах ЗАО «Моспромстрой»//Бетон и железобетон, № 2, 2005. - С. 2-8.
148. Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Ферджулян А.Г., Пахомов А.В., Лившин М.Я. Опыт применения высокопрочных бетонов // Монтажные и специальные работы в строительстве, № 8, 2002. - С. 33-37.
149. Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Карпенко Н.И., Кузнецов Е.Н. О регулировании модуля упругости и ползучести высокопрочных бетонов с модификатором МБ-50С // Бетон и железобетон, № 6. – 2003. - С. 8-12.
- 150.. Каприелов С.С., Карпенко Н.И., Шейнфельд А.В., Кузнецов Е.Н. Влияние органоминерального модификатора МБ-50С на структуру и деформативность цементного камня и высокопрочного бетона. // Бетон и железобетон, № 3. – 2003. - С. 2-7.
151. Кардумян Г.С., Каприелов С.С. Новый органоминеральный модификатор серии «МБ» – Эмбэлит для производства высококачественных бетонов. // Строительные материалы, № 8. – 2005. - С. 12-15.
152. Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Кардумян Г.С., Дондуков В.Г. Модифицированные высокопрочные мелкозернистые бетоны с улучшенными

- деформационными характеристиками // Бетон и железобетон, № 2. – 2006. - С. 2-6.
153. Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Кардумян Г.С., Дондуков В.Г. Структура и свойства высокопрочных бетонов, содержащих комплексный органоминеральный модификатор «Эмбэлит». II Всероссийская Международная конференция по бетону и железобетону «Бетон и железобетон – пути развития». - М.: НИИЖБ. - 2005, т. 3. - С. 657-671.
154. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. - М.: Наука. - 1985. - 399 с.
155. Израелашвили Д. Межмолекулярные и поверхностные силы. – М.: Научный мир. - 2011.
156. Стефунько М.С. Предупреждение загрязнения горнопромышленного региона кадмием //Проблемы и перспективы комплексного освоения и сохранения земных недр: материалы 3 конференции Международной научной школы академика К.Н.Трубецкого. М.: ИПКОН РАН, 2018.- С.322-325.
157. I.V. Shadrunkova, N.N. Orekhova, M.S. Stefunko, Study of adsorption of cadmium on aluminosilicate sorbents // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (MSE)", 2018.
158. Jiang M.Q., Jin X.Y., Lu X.Q. and Chen Z.L. 2010 Adsorption of Pb (II), Cd (II), Ni (II) and Cu (II) on to natural kaolinite clay *Desalination*, vol. 252 1-3, pp 33-39
159. Шадрунова И.В., Ожогина Е.Г., Орехова Н.Н., Горлова О.Е., Чекушина Т.В., Колодежная Е.В., Воробьев К.А., Стефунько М.С., Адаптация технологий сухой переработки горнопромышленных отходов, Екатеринбург, ООО «Издательские решения», 2018.-50с.
160. Стефунько М.С. Управление водно-технической системой горно-перерабатывающих предприятий// Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых: материалы 12 Международной научной школы молодых ученых и специалистов. М.: ИПКОН РАН, 2015. – С.332-335.

161. Стефунько М.С., Громов М.Е., Моделирование технологической цепочки процессов очистки техногенных вод // VI Уральский Горнопромышленный Форум. Официальный каталог. Екатеринбург: Изд-во АМБ, 2015.-С.149-151
162. Шадрунова И.В., Орехова Н.Н., Громов М.Е., Стефунько М.С. «Интерактивный выбор комплекса мероприятий для очистки сточных вод горно-перерабатывающего предприятия», Программа для ЭВМ, свидетельство №2015661012.
163. Шадрунова И.В., Орехова Н.Н., Громов М.Е., Стефунько М.С., Современный подход к технологиям обезвреживания металлоносных вод горных предприятий // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал), 2015. № S19. С. 215-221.
164. Стефунько М.С. Антропогенное воздействие кадмия на экосистему при освоении медно-колчеданных месторождений // 50 лет Российской научной школе комплексного освоения недр Земли: материалы международной научно-практической конференции. М.: ИПКОН РАН, 2017. - С. 580-583.
165. Шадрунова И.В., Орехова Н.Н., Громов М.Е., Стефунько М.С., Алгоритм интерактивного формирования комплекса мероприятий для очистки техногенных вод // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал), 9/2015, С.380-385
166. Емлин Э.Ф. Кадмий в геотехносфере Урала. – Екатеринбург: УГГГА, 1997. 283 с.
167. Алексеенко В.А., Алексеенко Л.П. Геохимические барьеры: Учебное пособие. – М.: Логос, 2003. –144с.
168. Страх Л.И. Барьерная геосистема. Барьерная геохимическая инверсия. // Геохимические процессы в зоне гипергенеза. М., 1999. – С. 145 – 157.
169. Санжанова С. С., Зонхоева Э. Л. Сравнительное исследование сорбционных свойств морденитсодержащего туфа и вспученного вермикулита // Восточно-Сибирского государственного университета технологий и управления. – 2015. – Т. 5. – №. 56. – С. 201531.

170. Гимаева, А. Р., Валинурова, Э. Р., Игдавлетова, Д. К., & Кудашева, Ф. Х. (2011). Сорбция ионов тяжелых металлов из воды активированными углеродными адсорбентами. Сорбционные и хроматографические процессы, 11(3), 350-356.
171. Алыков Н. М., Шачнева Е. Ю., Арчибасова Д. Е. Извлечение кадмия из водных растворов нефтяных месторождений модифицированными сорбентами //Геология, география и глобальная энергия. – 2012. – №. 3. – С. 114-123.
172. McLean, J. E. Groundwater issue: Behavior of metals in soils [Электронный ресурс] / J. E. McLean, B. E. Bledsoe // EPA/540/S-92/018. 1992. 25 p.
173. Пындак В.И., Новиков А.Е. Природные мелиоранты на основе кремнезёмов и глинозёмов // Известия НВ АУК. 2015. №2 (38).
174. Баюрова Юлия Леонидовна, Нестеров Дмитрий Павлович, Корнева Евгения Александровна, Светлов Антон Викторович, Макаров Дмитрий Викторович, Маслобоев Владимир Алексеевич Искусственные геохимические барьеры для решения экологических и технологических задач // Вестник МГТУ. 2013. №3.
175. Экологический словарь: Делятицкий С., Зайонц И., Чертков Л., Экзарьян В. Москва, 1993.
176. Электронный ресурс - Экологический словарь <http://dic.academic.ru/contents.nsf/ecolog/>
177. ГОСТ 17.5.1.01–83 Охрана природы. Рекультивация земель. Термины и определения. [Текст] Введ. 1984–07–01 //Охрана природы. Земли: Сб. ГОСТов. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2002.–7с
178. ГОСТ 30772–2001 Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Термины и определения. Введ. 2001– 12–28 М.: Госстандарт России: Стандартинформ, 2008.– 20с
179. ГОСТ Р 52104–2003. Ресурсосбережение. Термины и определения. [Текст] Введ. 2004–06–01 М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003 – 19с

180. Межгосударственный стандарт «Охрана природы. Гидросфера. Использование и охрана вод: основные термины и определения» [Текст] Введ.01.07.1978./Государственный контроль качества воды: Сб. ГОСТов. –М.: ИПК Издательство стандартов, 2001.–9с.