

На правах рукописи



**СТЕФУНЬКО МАРИЯ СЕРГЕЕВНА**

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

Специальность 25.00.36 - Геоэкология  
(горно-перерабатывающая промышленность)

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Москва, 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук (ИПКОН РАН)

**Научный руководитель:**

**Шадрунова Ирина Владимировна**, доктор технических наук, профессор, заведующий отделом горной экологии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова РАН (ИПКОН РАН).

**Официальные оппоненты:**

**Ксенофонтов Борис Семенович**, доктор технических наук, академик РЭА, профессор кафедры «Экология и промышленная безопасность» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» (МГТУ им. Н.Э. Баумана)

**Никитина Изабелла Михайловна**, кандидат технических наук, ведущий инженер Научно-учебной испытательной лаборатории «Физико-химия углей» Национального исследовательского технологического университета «МИСиС»

**Ведущая организация** – Федеральное государственное бюджетное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского» (ФГБУ «ВИМС»)

Защита диссертации состоится «01» октября 2019 г. в 14 час. 00 мин на заседании диссертационного совета Д 002.074.01 при Институте проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова РАН по адресу: 111020, г. Москва, Крюковский тупик, д. 4; тел./факс 8 (495) 360-89-60.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять в адрес совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИПКОН РАН и на сайте [www.ипконран.рф](http://www.ипконран.рф).

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор технических наук



Матвеева Т.Н.

## **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. Кадмий – высокотоксичный металл, относящийся ко 2 классу опасности загрязняющих веществ, с ярко выраженной кумулятивной опасностью для фитоценозов и гидробионтов естественной биоты и способностью к распространению по пищевым цепям биологических систем, что обусловлено его способностью замещать другие химические элементы в разнообразных биоструктурах.

**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 биоты.

## **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 технозомах, 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 биоты;
- предложить метод цифровой оптимизации процедуры выбора методов очистки вод;

## **Объекты исследования:**

- природные воды р. Карагайлы и р. Туяляс;
- донные отложения р. 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 УГОК, отвал хвостов Сибайской обогатительной фабрики (СОФ);
- клевер ползучий (лат. *Trifolium repens*);
- полые стеклянные микросферы, керамические микросферы, 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, фундамен-

тальных 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 12.1:2.2:2.3:3.2-03. Рентгенофазовые измерения (XRD) проводились на дифрактометре 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, pH-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 абноте 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 pH 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 природные водные объекты.

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

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

4. Определены зависимости и преобладающий механизм сорбции кадмия микросферосодержащими сорбентами.

**Личный вклад автора** состоит в определении задач исследования, разработке методик исследования, организации и участии в выполнении исследований, анализе и обобщении полученных результатов, наблюдениях в лабораторных условиях, обработке, анализе и обобщении полученных результатов, 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, заключающегося 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 мероприятия по предупреждению миграции кадмия в депонированных 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, применением 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 Международной научно-технической конференции «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 опубликована 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.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Кадмий – высокотоксичный металл, кумулятивный яд. Токсичен уже при низких концентрациях. Накопление высоких концентраций кадмия оказывает токсическое воздействие на биоту за счет замещения других элементов в разнообразных биоструктурах, нарушения обменных процессов вплоть до полного подавления многих важнейших функций живых организмов. Вызывает патологоанатомические изменения во внутренних органах гидробионтов, характеризующиеся сосудистыми расстройствами, токсическим отеком эпителия жабр, почек, головного мозга. Изменяет активность многих гормонов и ферментов. У растений вызывает задержку роста, повреждение корневой системы и хлороз листьев уже при низких концентрациях. Изменяет проницаемость клеточных мембран. Замещает цинк в растениях, что приводит к цинковой недостаточности, угнетению и гибели растений.

Кадмий способен распространяться по пищевым цепочкам. Сложившийся уровень антропогенного загрязнения является одной из основных причин, вызывающих деградацию рек, водохранилищ, озерных систем, накопление в донных отложениях, водной растительности и водных организмах загрязняющих веществ, в том числе токсичных, и

ухудшение качества вод поверхностных водных объектов, используемых в качестве источников питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения и являющихся средой обитания водных биологических ресурсов. Основным источником загрязнения окружающей среды кадмием в горнопромышленных регионах являются горные предприятия, разрабатывающие гидротермальные сульфидные месторождения. Кадмий содержится в виде изоморфной примеси во многих минералах и всегда в минералах цинка. Распределение кадмия в земной коре неизменно связано с распределением цинка. Средняя концентрация кадмия в сфалерите составляет 0,4–0,6 %. В колчеданных рудах содержание кадмия колеблется от 0,0031 до 0,218 %.

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. Чангурия, 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. Ксенофонов, 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, K.D. Ferguson, D.K. Nordstrom, Т.И. Моисеенко, В.Н. Экзарян, В.П. Мязин, Л.В. Шумилова и др.

Кадмий из твердого раствора (изоморфное замещение цинка в сфалерите) переходит в природные растворы более интенсивно чем цинк, и распространяется по территории горнопромышленного природного комплекса. Существующие станции очистки сточных вод настроены на очистку от основных компонентов (меди, цинка и др.) В системе «цинк-вода» образование гидроксида цинка при положительных значениях  $E_h$  начинается с pH 5,2. Образование  $Cd(OH)_2$  начинается при pH=9, достигая максимума при 11. На основании этих данных можно считать, что в сточных водах с pH от 5,2 до 6,7 кадмий будет индифферентен к гидротермической очистке.

Особенностью кадмия является то, что он практически не связывается гумусовыми веществами почв. В любой почве активность кадмия сильно зависит от pH, наиболее легко он подвижен при pH 4,5–5,5.

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.

Для изучения характера нахождения кадмия в элементах абиоты были выбраны техногенные и поверхностные воды, илы рек водоприемников и техноземы в зоне гипергенеза. Наиболее значимые факторы, определяющие качество воды рек, были рассмотрены на примере р. Карагайлы, являющейся приёмником шахтных и подвальных вод Сибайского филиала УГОК, а также ливневых стоков с промплощадки Сибайской обогатительной фабрики (СОФ). На основе вышеуказанных факторов нами была разработана схема отбора проб воды и донных отложений водных объектов в районе техногенного воздействия Сибайского филиала УГОК (рис.1).

Содержание кадмия в фоновых точках превышает ПДК незначительно. После сброса сточных вод СФ УГОК наблюдается превышение кадмия в 4–9 раз. Значительное превышение ПДК наблюдается и по другим тяжелым металлам. Далее по течению превышение нарастает, что свидетельствует о накоплении концентраций. Наибольшую экологическую опасность в связи с высоким содержанием металлов, возможностью дренажа этих вод в почву и самопроизвольным стеканием их в природные воды представляют подотвальные воды.



Рисунок 1 – Точки отбора проб в Сибайском горнопромышленном районе

Основными средами накопления металлов 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 (табл.1).

Таблица 1 – Результаты сравнения концентраций тяжелых металлов в отобранных пробах воды с ПДК рыбхоз

Проба, (точка отбора)	Кратность превышение ПДК					
	Cu	Mn	Zn	Cd	Co	Ni
р.Карагайлы, фоновая за чертой города (1)	14	12,5	5,8	<b>0,07</b>	0,11	0,53
р.Карагайлы, фоновая в черте г. Сибай (2)	35	12,8	7,7	<b>0,03</b>	0,11	0,89
Самопроизвольное место скопления подотвальных вод (3)	43950	4374	12090	<b>77</b>	167,4	42,4
Талые воды в черте г.Сибай (4)	28	6,1	15,9	<b>0,12</b>	0,07	0,3
р. Карагайлы , рядом с хвостохранилищем СОФ (5)	787	329	887,3	<b>4,2</b>	6,6	2,18
р. Карагайлы, рядом с п. Калинино, 2 км от хвостохранилища (6)	1149	578	1628	<b>7,7</b>	12,6	4,5
Устье р. Карагайлы (7)	786	460	1070	<b>5,45</b>	8,6	3,44
р. Туяляс после впадения р. Карагайлы (8)	602	319	914	<b>4,18</b>	6,98	2,6
Талые воды в черте города Сибай (9)	28	6,1	15,9	<b>0,37</b>	0,01	0,89
р. Карагайлы ниже сброса сточных вод СФ УГОК (10)	1585	515	1470	<b>7,22</b>	19,01	3,14
р. Карагайлы, 1км ниже сброса ст. вод (11)	1760	414	1511	<b>7,6</b>	10,8	3,9
р. Карагайлы, 1,5 км после сброса сточных вод (12)	2079	513	1832	<b>8,9</b>	13,7	4,41
р.Туяляс до впадения р.Карагайлы (13)	8	0,06	0,4	<b>0,01</b>	0,12	1,89
р. Камышбузьяк, влияние карьера Камаган (14)	379	35,9	66,9	<b>0,38</b>	0,68	0,89
Водная фаза хвостов (сброс в хвостохран.) (15)	14	0,02	17,6	<b>0,16</b>	0,38	5,57

Была установлена связь между концентрацией элементов и гранулометрическим составом отложений. Тесная корреляция массовой доли Cd с процентным содержанием

фракций в илах характерна для очень тонких фракций менее 10 мкм. Преимущественное нахождения кадмия – в форме сорбата на тонких железистых и алюмосиликатных новообразованиях в илах. Сульфат кадмия образуется при повышении pH, например, в результате разбавления дождевой водой.

Определение содержания неподвижных и подвижных форм металлов (кислотные вытяжки  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , pH 4,8, T=85 °C) 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%.

И новообразования, и минеральная взвесь имеют преимущественно техногенное происхождение. Содержание металлов в донных осадках реки Карагайлы представлено на рисунке 2



Рисунок 2 – Содержание металлов в донных осадках реки Карагайлы

Значительную опасность представляют загрязнённые кадмием почвы. Поскольку кадмий поглощается растениями чрезвычайно легко, у цинка же степень биоаккумуляции растениями относительно почвы средняя. 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. Проведенные исследования показывают, что почва в отдельных точках изучаемой территории (рис 3.) загрязнена кадмием до 12-ти и более ПДК.



Рисунок 3 – Ореол превышения значения ПДК по кадмию в почве Сибайского горнопромышленного района

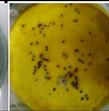
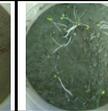
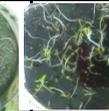
Емкость характерных для Башкирии почв по катионам составляет от 18 до 34 моль экв/кг. При плотности грунта  $1,5\text{г/дм}^3$  в  $1\text{ дм}^3$  почвы может аккумулироваться одновременно в среднем 39,34 моль-экв катионов (в пересчете на катион Fe (II) - 1,1г). В минерализованных водах такое количество катионов приходится на 1-100  $\text{дм}^3$ . При глубине почвенного горизонта 20 см  $1\text{ м}^2$  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.

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.

Для определения пределов толерантности и оценки устойчивости биоты к избыточным содержаниям металлов были отобраны и проанализированы пробы различных типов техногенных илов и хвостов обогатительной фабрики ГОКов. Следует отметить высокое содержание меди, цинка, марганца, кадмия во всех пробах, в десятки раз превышающие кларковые содержания. Несмотря на различающийся вещественный состав техногенных илов, коэффициент корреляционной связи содержаний кадмия и цинка составляет 0,976.

Были пророщены семена клевера ползучего (лат. *Trifolium repens*) — структурообразующего вида фитоценоза изучаемого горнопромышленного региона. Клевер к почвам нетребователен, влаго- и светолюбив, морозостоек; кормовое пастбищное растение, распространенное повсеместно.

Таблица 2 –Результаты проращивания семян *Trifolium repens* по ГОСТ 12038-84 на техногенных илах

День	Осадок станции нейтрализации шахтных и подотвальных вод УГОК (1)	Ил подотвальных вод УГОК (2)	Ил общего шахтного водосборника СФ УГОК (3)	Осадок ст.нейтр. подотвальных вод Гарньерское (4)	Ил шахтных вод около ст.нейтрализации УГОК (5)	Хвосты из отвала СОФ (6)	Фоновая почва (7)
							
	[Cd] 22,6 г/т	[Cd] 87,3 г/т	[Cd] 5,4 г/т	[Cd] 14,0 г/т	[Cd] 93,8 г/т	[Cd] 2,9 г/т	[Cd] 0 г/т
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

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

бах. Илы общего шахтного водосборника СФ УГОК (3) характеризуются силикатным составом и представлены 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. Наблюдалась очень слабая жизнеспособность (проросло 2 семени) и задержка роста возшедших растений в целом. Осадки станции нейтрализации (1 и 4) являются критической средой, в которой семена клевера не жизнеспособны. Эти осадки представляют наибольшую экологическую опасность для биоты и требуют отдельной утилизации. Илы подотвалных 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.

Также проращивали семена *Trifolium repens* в соответствии с ГОСТ 12038-84, раскладывая их на увлажненной фильтровальной бумаге растворами с 5-, 10-, 15-кратными превышениями ПДК по кадмию, в чашках Петри, по 100 семян на каждую чашку. Условия проращивания: предварительное охлаждение семян, температура проращивания 20°C; в темноте, оценка всхожести на 5-10 сутки. Результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Всхожесть *Trifolium repens*, %

День	Кратность превышения ПДК по кадмию и цинку						
	0	5		10		15	
		Cd	Zn	Cd	Zn	Cd	Zn
5	83	21	22	10	16	-	3
10	13	25	26	16	8	-	5
ИТОГ	96	46	48	26	24	-	8

По результатам эксперимента отмечены следующие особенности: по сравнению с фоновым отмечается снижение всхожести при 5-кратном превышении Cd и Zn почти в 2 раза, при 10-кратном почти в 4 раза. 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 по Cd отличаются удлинением стебля. Проросшие семена клевера с превышением ПДК Zn характеризуются замедлением роста. 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 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.

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 внесения на большую площадь и устранения возможности участия в биохимических процессах биоты. Мероприятия по локализации и ликвидации загрязнения кадмием должны учитывать высокую подвиж-

ность кадмия в депонированных средах и должны быть направлены на снижение подвижности в педосфере и максимальное ограничение попадания в гидросферу. 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 первое 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.**

Важным вопросом для разработки мероприятий по предупреждению загрязнения гидросферы кадмием и восстановлению загрязненных вод является вопрос форм нахождения металла в транспортирующей среде и взаимосвязь его концентрации с концентрацией других загрязнителей. 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 —  $7,03 \cdot 10^{-3}$ ). Очевидно, что состав твердого раствора ZnS–CdS будет влиять и на соотношение концентраций цинка и кадмия в рудничных водах. Так же важнейшую роль в переносе кадмия из техногенно-метоморфизованных руд, концентрации его в техногенных водах и отложении в почве играют гидротермальные процессы.

Расчеты проводились с помощью программного комплекса Nch. Создана физико-химическая модель растворов, образованных при контакте воды с техногенно-метоморфизованными минералами сульфидов цинка, кадмия и железа в присутствии известняка и кварца. Моделирование проводилось из расчета 1 кг дисперсной горной породы (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°C с шагом в 5°C. Достоверность результатов моделирования оценивалась по соответствию pH среды и концентрации загрязнений и составу фаз, соответствующих 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 растворы (pH 3,12 – 6,37) растворы, с величиной Eh – 97 – 168 мВ (рисунок 5).

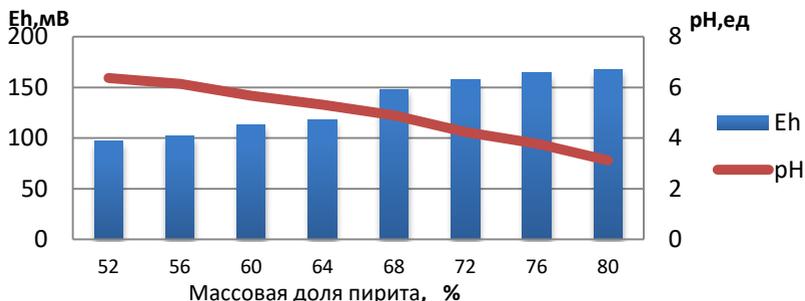


Рисунок 5 – Изменение параметров в модельной системе при увеличении массовой доли пирита

В растворах при этом находятся следующие ионы - производные элементов модельной сульфидно-карбонатной системы: 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  $\text{HFeO}_2$ ,  $\text{FeO}^+$ ,  $\text{FeO}_2^-$ ,  $\text{FeOH}_2^+$ ,  $\text{ZnO}_2^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ,  $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{ZnCO}_3$ ,  $\text{ZnHCO}_3^+$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnOH}^+$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{CdCO}_3$ ,  $\text{CdHCO}_3^+$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{CdOH}^+$ ,  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{CdHS}^+$ .

Установлено, что содержание ионов-производных вмещающих пород закономерно растет с увеличением массовой доли породы. 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 сульфат-иона обуславливают значительную долю миграции элементов в виде комплексов-ассоциатов с его участием. Карбонатные соединения цинка и кадмия образуются в очень малых количествах, вероятно в непосредственной близости от поверхности и карбонатных минералов. 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 2-8 pH. 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  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cd}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ ,  $\text{CdHS}^+$ .

Распределение преобладающих ионных форм цинка и кадмия в растворах, полученных при соотношении «порода:вода» (%): 85:15 при температурах 5 и 45 градусов Цельсия, изменении содержания серной кислоты и массовой доли в модельной горной массе пирита 64% представлено на рисунке 6.

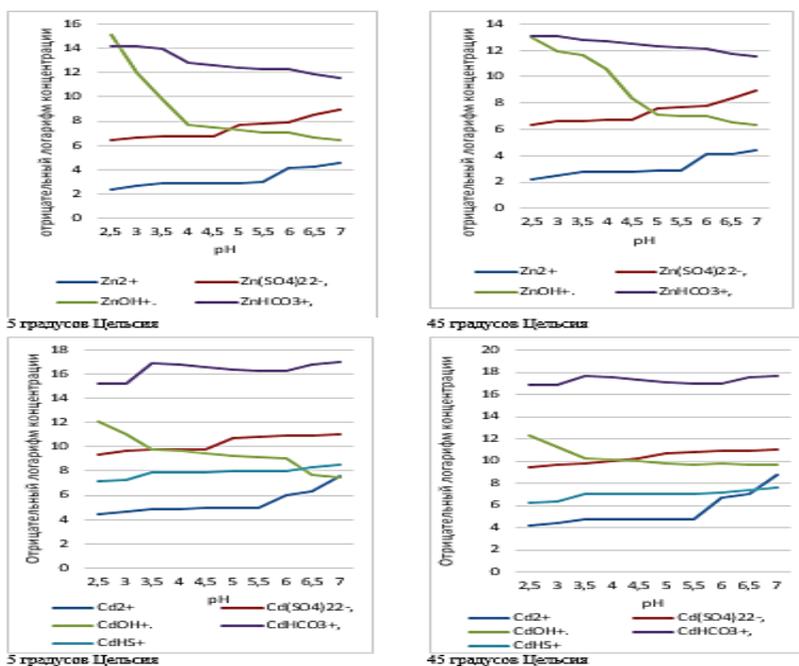


Рисунок 6 – Распределение количественно преобладающих ионных форм кадмия и цинка по данным моделирования в программе Hsch ( $\text{мг}/\text{дм}^3$ )

Эти результаты можно трактовать как относительное увеличение концентрации кадмия в поровых растворах при увеличении температуры. При этом меняется соотношение концентраций  $Zn^{2+}/Cd^{2+}$  (таблица 4), что объясняется опережающим ростом растворимости кадмия при повышении температуры

Таблица 4 – Результаты расчетов соотношения концентрации  $Zn^{2+}/Cd^{2+}$  при температуре образования техногенных вод

рН	Соотношение концентрации $Zn^{2+}/Cd^{2+}$ ,			
	5°C	15°C	25°C	35°C
2,5	98,2	96,4	94,8	91,6
3	98,0	95,2	91,2	89,1
3,5	97,7	94,3	91,2	85,1
4	95,7	92,4	89,4	83,4
4,5	96,2	92,4	89,1	82,4
5	95,5	92,2	89,2	83,2
5,5	95,5	91,9	88,7	82,2

Анализ диаграммы Пурбе систем «кадмий-вода» и «цинк-вода» показывает, что существует две области образования гидроксида кадмия в зоне устойчивого состояния воды при положительных значениях Eh. Первая область образования гидроксида кадмия по реакции  $Cd^{2+}+2H_2O=Cd(OH)_2+2H^+$  находится вблизи линии рН 6,7. Вторая область образования гидроксида кадмия по реакции  $Cd+2H_2O=Cd(OH)_2+2H+2e^-$  находится между значениями рН 6,7и 8,0. До рН 6,7 кадмий находится в форме иона  $Cd^{2+}$ . Образование гидроксида цинка при положительных значениях Eh начинается с рН 5,2. На основании этих данных можно считать, что в сточных водах с рН от 5,2 до 6,7 кадмий будет индифферентен к гидролитической очистке, что следует учитывать при обосновании параметров очистки от ионов кадмия. Эти предсказанные результаты подтверждаются изменением соотношения концентраций цинка и кадмия при изменения рН в данном диапазоне вдоль русла реки водосборника. После сброса в реку Карагайлы рН 6,32, соотношение концентраций цинка и кадмия равно 407, а через 500 м от сброса рН 6,44– соотношение концентраций цинка и кадмия равно 402, а после 1000 м от сброса рН 6,56, и соотношение концентраций цинка и кадмия равно 397. 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.

Преобладающие в фазовом составе вод, образованных в результате взаимодействия «вода:порода», ионы кадмия и цинка не меняются с увеличением температуры в зоне образования, при этом соотношение концентрации загрязняющих веществ  $Zn^{2+}/Cd^{2+}$  имеет устойчивую тенденцию к снижению, что свидетельствует об относительном к цинку увеличении содержания кадмия в поровых растворах с увеличением температуры. Выше представленные результаты подтверждают справедливость защищаемого положения:

**Экологическим индикатором повышения содержания концентрации кадмия в абноте 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.**

Анализ теории и практики восстановления качества воды и почвы показал, что в виду небольших количеств кадмия в общей массе загрязнений наиболее целесообразным для очистки от него является использование сорбции. В качестве сорбентов предлагается использовать новые алюмосиликатные сорбенты– полые стеклянные и кера-

мические микросферы, метакоалин и микрокремнезём в которых кремнийкислородные и алюминийкислородные ионы, образующиеся на поверхности частиц имеют отрицательные заряды (рис.7).

### Полые стеклянные микросферы

удельная поверхность 34000 см<sup>2</sup>/г;  
поверхностный заряд -52,1 мV

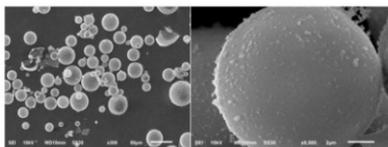


Рисунок -Микроструктура полых стеклянных микросфер

### Керамические микросферы

удельная поверхность 25000 см<sup>2</sup>/г;  
поверхностный заряд -41,5 мV

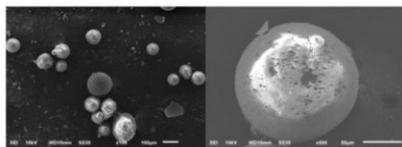


Рисунок -Микроструктура керамических микросфер

### Метакоалин

удельная поверхность 16225см<sup>2</sup>/г;  
поверхностный заряд -48,85 мV

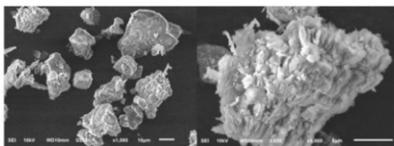


Рисунок -Микроструктура метакоалина

### Микрокремнезём

удельная поверхность 24100 см<sup>2</sup>/г;  
поверхностный заряд -37,55 мV

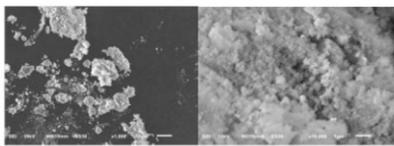


Рисунок -Микроструктура микрокремнезёма

Рисунок 7 – Микроструктура и характеристики сорбентов

Это позволяет использовать в качестве сорбентов для очистки сточных промышленных вод. Преобладающей фазой сорбентов является оксид кремния. Его доля превышает 50 % в керамических микросферах и метакоалине, 60% в полых стеклянных микросферах и 80% в микрокремнеземе.

Определение фазового состава, удельной поверхности и поверхностного заряда проводили с использованием оборудования Центра изучения природного вещества ИПКОН РАН. Исследования сорбции ионов Cd<sup>2+</sup> проводились в статических условиях. Соотношение Ж:Т составляло 1:50, температура 20°С. 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 рН на сорбцию проведено при фиксированной концентрации модельного раствора 0,5 ммоль/дм<sup>3</sup> при изменении рН от 3 до 8 и представлено на рис. 8.

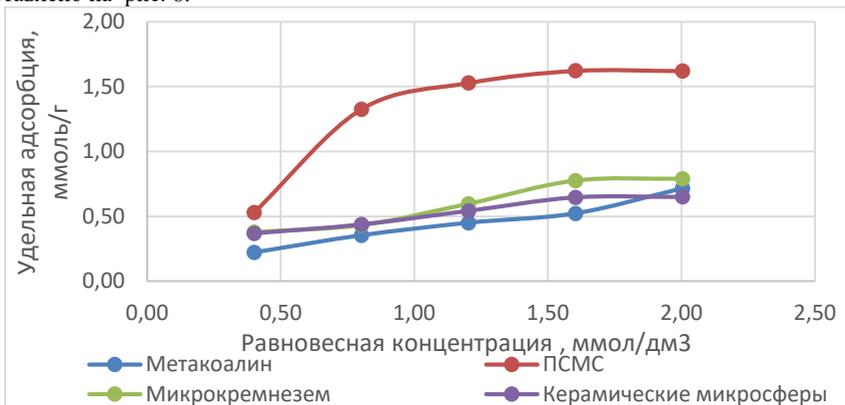


Рисунок 8 – Изотермы сорбции по экспериментальным данным

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. 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. 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 (табл.5).

Таблица 5 – Параметры сорбции для различных моделей изотерм

Сорбент	Удельная поверхность см <sup>2</sup> /г	Предельная адсорбция Г, mmol / м <sup>2</sup>	Уравнение Ленгмюра		Уравнение Фрейндлиха		
			Г, 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.

Установлено, что время достижения сорбционного равновесия в системе «сорбент – раствор соли кадмия» составляет 40 мин для метакаолина и полых стеклянных микросфер. Для остальных сорбентов за 60 мин контакта сорбента с раствором сорбционное равновесие не достигнуто (рис.9).

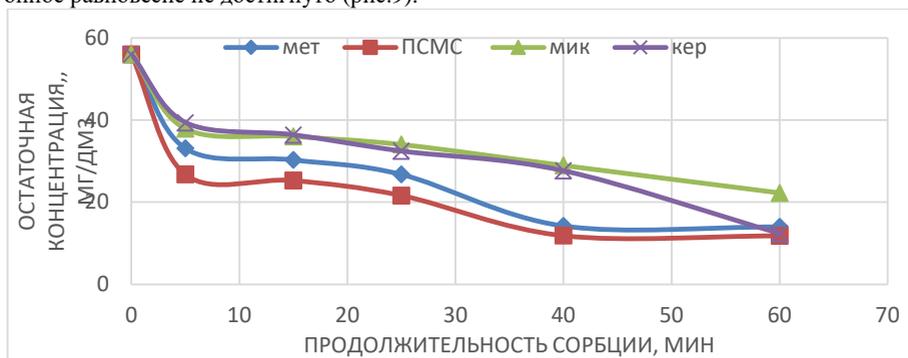


Рисунок 9 – Зависимость сорбции ионов Cd<sup>2+</sup> от продолжительности сорбции

Результаты изучения влияния pH на адсорбцию представлены на рис 10. Из диаграммы видно, что в случае микрокремнезема и метакаолина адсорбция возрастает с увеличением pH. 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<sup>2+</sup> и адсорбцией по электростатическому механизму.



Рисунок 10 – Влияние pH на адсорбцию кадмия

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 мV; КМС-41Ф,5 мV; метакаолин -48,85 мV; полые стеклянные микросферы.-52,1 мV. 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 их использования для очистки от кадмия сточных вод в широком диапазоне значений pH. Величина удельной адсорбции по кадмию составляет 0,12 ммоль/г или 13,4 мг/г. Использование остальных изученных сорбентов менее эффективно. 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 мV) при времени контакта более 40 минут обеспечивает адсорбцию кадмия на уровне 0,12 ммоль/г.**

#### *Рекомендации по предупреждению и ликвидации загрязнения горнопромышленного региона кадмием*

Разнообразие условий формирования техногенных вод обуславливает необходимость разработки научно-обоснованного подхода к выбору мероприятий очистки, обеспечивающих экологическую безопасность. Используемый в работе подход основан на моделировании водной технологической системы. Под водной технологической системой понимается совокупность взаимодействующих элементов:

- источники техногенных потоков  $U_i$ ,  $U_i = \sum m_l + m_{H_2O}$ , где  $i$ -номер источника,  $m_l$ -масса компонента,  $l$ -компонент,  $m_{H_2O}$ -масса воды;

- водопользователи  $V_j$ ; Природные водные объекты ( $m_{H_2O} + m_{пдкл}$ ) и технологические процессы ( $m_{H_2O} + m_{тех.л}$ );  $V_j = \sum m_l^v + m_{H_2O}$ , 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 с экологической и экономической позиций.

То есть должно выполняться условие:

$$\left\{ \begin{array}{l} m_l^v < m_{\text{пдкл}} \text{ или } m_{\text{пдкл}} \leq m_l^v \leq m_{\text{техн.л}} \\ \text{при } \min_{t \rightarrow T_p} Z \end{array} \right. , \text{ где } Z\text{-затраты при технологических про-}$$

цессах

Основой модели служит баланс масс в системе:  $\sum U_i = \sum V_j + \sum m_l^c + m_{H_2O}$ , где  $m_l^c$  - масса извлечённых компонентов.

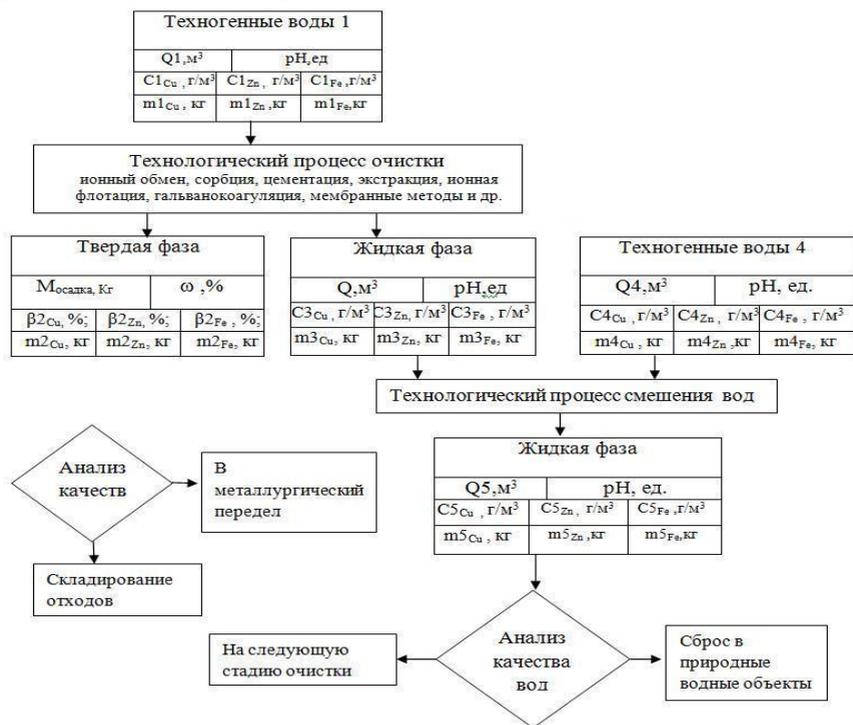
Математическое описание технологического процесса  $P_k : P_k(m_l^c) = \alpha_k^l(\beta_l) \cdot m_l$ , где  $\alpha_k^l$  - коэффициент извлечения компонента  $l$  при технологическом процессе  $k$  в зависимости от концентрации компонента  $\beta_l$ :

$$\beta_l = \frac{m_l - m_l^c}{m_{H_2O}}$$

Коэффициент извлечения компонента  $\alpha_k^l(\beta_l)$  является функцией от параметров технологического процесса  $\alpha_k^l(\beta_l) = \int_{t=0}^T f(t, c, I, \tau, \dots) dt$

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

С учетом данных расчётов разработана компьютерная программа (рис.11) для интерактивного формирования 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.



$M_{\text{прод.}}$ , кг – масса осадка;  $\omega, \%$  - влажность осадка;  $\beta_{Cu}, \%$  - массовая доля металла;  $C_{Cu}, \text{г/м}^3$  – концентрация металла;  $m_{Cu}, \text{кг}$  - масса металла; pH, ед. - водородный показатель техногенных вод;  $V, \text{м}^3$  – объем техногенных вод

Рисунок 11 – Алгоритм интерактивного формирования комплекса мероприятий для очистки техногенных вод

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 с помощью цифровизации процедуры выбора методов и компоновки технологии очистки вод от загрязнений.

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

Очистные сооружения шахтных и подотвальных вод Сибайского и Камаганского месторождений предназначены для сбора и очистки вод с последующим выпуском очищенных стоков в 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. Эффективность очистки по кадмию находится на уровне 60 - 70 %. 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: фильтры с зернистой загрузкой (кварцевый песок) для снижения мутности вод в период пиковой нагрузки на очистные сооружения; контактные чаны для процесса сорбции в динамических условиях; нутч-фильтры для отделения сорбента от очищенной воды; питатели, насосы, расходомеры и средства автоматизации и управления технологическим процессом очистки сточных вод.

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

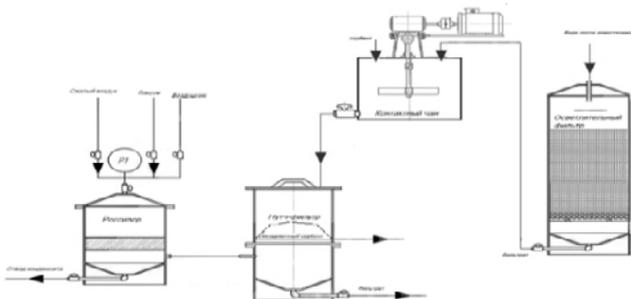


Рисунок 12 – Схема цепи аппаратов доочистки вод от кадмия сорбцией

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

Средняя протяженность загрязнения тяжелыми металлами и кадмием с высоким уровнем загрязненности от Сибайского карьера составляет 7,4 км, а от Сибайской обогатительной фабрики 4,8 км. Загрязнение преобладает в восточном направ-

лении. В большинстве своем это техногенно-преобразованные – почвы, имеющие профили с измененной верхней частью (10 см) и малонарушенной по сравнению с фоном средней 10 - 20см или нижней (20 - 30 см) частью профиля.

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 преобразованными в результате горных работ почвами, на которые изначально загрязняющие вещества могли поступать с атмосферными осадками или с поверхностным стоком с вышележащей территории горного отвода.

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 искусственных нейтрализационных и поглощительных геохимических барьеров на пути миграции загрязнителей.

Конструктивно минеральный нейтрализатор или поглотитель кадмия может быть расщеплен по большой территории (площадной барьер) внесением в слой почвы и сосредоточен в местах перехвата потока.

Результаты наших исследований показали, микрокремнезем обладает высокой поглотительной способностью по отношению к кадмию и развитой кремнекислородной поверхностью. 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. Для определения мест приоритетного внесения кремнезема предлагается в весенне-летний сезон применить мониторинг состояния почвенного покрова с использованием *Trifolium repens*.

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

Посев семян клевера производится в подготовленные вспашкой полосы. Ширина полос зависит от ширины захвата используемого почвообрабатывающего орудия 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 цинком и кадмием.

## 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 в рудах 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 для определения 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.

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 мВ; керамические микросферы -41,5 мВ; метакаолин -48,85 мВ; полые стеклянные микросферы -52,1 мВ. 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 0,0017 мг/дм<sup>3</sup>.

7. Загрязнение кадмием в Сибайском горнопромышленном районе 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 выступающая в том числе в качестве мелиоранта, и сосредоточен в местах перехвата пото-

ка. 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 благодаря цифровизации процедуры выбора методов и компоновки технологии очистки вод.

**Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах автора:**

*Научные статьи в изданиях из перечня ВАК России:*

1. Стефунько М.С. Формирование комплекса мероприятий очистки техногенных вод /Шадрунова И.В., Орехова Н.Н., Громов М.Е./ Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал), 7/2015, С.109-114
2. Стефунько М.С. Алгоритм интерактивного формирования комплекса мероприятий для очистки техногенных вод/ Шадрунова И.В., Орехова Н.Н., Громов М.Е./ Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал), 9/2015, С.380-385
3. Стефунько М.С. Современный подход к технологиям обезвреживания металлоносных вод горных предприятий/ Шадрунова И.В., Орехова Н.Н., Громов М.Е./ Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал), 2015. № S19, С. 215-221.
4. Стефунько М.С. Горно-перерабатывающие предприятия как источники загрязнения окружающей среды кадмием/ Петрова А.И./ Маркшейдерия и недропользование, 2016. Т. 1. № 1 (81). С. 52-55

*Другие публикации:*

5. 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.
6. Стефунько М.С. Воздействие гидроминеральных отходов добычи и переработки медноколчеданных руд на биоту/ Шадрунова И.В.// Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья: материалы международного совещания «Плаксинские чтения – 2014». Алма-Аты, ТОО «Арко». — Караганда, 2014.- С.435-438
7. 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.
8. 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.
9. Стефунько М.С. Моделирование технологической цепочки процессов очистки техногенных вод /Громов М.Е.// VI Уральский Горнопромышленный Форум. Официальный каталог. Екатеринбург: Изд-во АМБ, 2015.- С.149-151
10. 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

11. 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.: ИПКОНРАН, 2016. - С 408-411.
12. Stefunko M., Cadmium in anthropogenic load on biota/ Zhilina V., Shadrunkova I., Chekushina T.// Metallurgical and Mining Industry, №1, 2017, P. 8-13
13. Стефунько М.С. Антропогенное воздействие кадмия на гидросферу/ Заварухина Е.А., Петрова А.И.// Проблемы и решения в экологии горного дела: материалы международной научно-практической конференции, М.: ООО «Винпресс»,2017. - С 207-213.
14. Stefunko M.S. Mining processing enterprises as sources of environmental cadmium pollution /Petrova A.I.// MedGeo'17: Conference materials 7th International Conference in Medical Geology. Publishing House of I.M, Sechenov First MSMU. M.: 2017 - ,p.91.
15. Stefunko M.S. 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»/ Petrova A.I.// MedGeo'17: Conference materials 7th International Conference in Medical Geology. Publishing House of I.M, Sechenov First MSMU, M.: 2017- ,p.91.
16. 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.
17. Стефунько М.С. Адаптация технологий сухой переработки горнопромышленных отходов/ Шадрунова И.В., Ожогина Е.Г., Орехова Н.Н., Горлова О.Е., Чекушина Т.В., Колодежная Е.В., Воробьев К.А./ Екатеринбург, ООО «Издательские решения», 2018.-50с.
18. 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.
19. Стефунько М.С. Техногенное воздействие кадмия на гидросферу горнопромышленного региона/ Шадрунова И.В., Орехова Н.Н.// Современные инновационные технологии в горном деле и при первичной переработке минерального сырья: материалы международной научно-технической конференции М.: ООО «Винпресс»,2018.- С.255-261
20. 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.
21. M.S. Stefunko Study of adsorption of cadmium on aluminosilicate sorbents/ I.V. Shadrunkova, N.N. Orekhova// IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (MSE)", 2018.

#### *Программа для ЭВМ*

Стефунько М.С. «Интерактивный выбор комплекса мероприятий для очистки сточных вод горно-перерабатывающего предприятия»/ Шадрунова И.В., Орехова Н.Н., Громов М.Е.// Программа для ЭВМ, свидетельство № 2015661012.