

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»

На правах рукописи



УЛЬРИХ ДМИТРИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ
КОМПЛЕКСНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТЕХНОГЕННО-НАРУШЕННЫХ
ТЕРРИТОРИЙ В РАЙОНАХ ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ МЕДНЫХ РУД**

Специальность: **25.00.36 – Геоэкология**
(горно-перерабатывающая промышленность)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора технических наук

Научный консультант:

доктор технических наук, профессор

Тимофеева Светлана Семеновна

Москва, 2020

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ РАЗВИТИЯ МЕДНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ. СОВРЕМЕННЫЕ СПОСОБЫ РЕАБИЛИТАЦИИ ТЕРРИТОРИЙ С ИНТЕНСИВНОЙ АНТРОПОГЕННОЙ НАГРУЗКОЙ.....	19
1.1. Краткая характеристика состояния и основные тенденции развития медной промышленности	19
1.2. Воздействие горных и горно-перерабатывающих производств на экосистемы.....	26
1.3. Современные методы восстановления техногенных грунтов.....	32
1.4. Обзор методов очистки поверхностных стоков от тяжелых металлов	40
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1	51
ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВАНИЯ ВЫБОРА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГЕОТЕХНИЧЕСКИХ СИСТЕМ.....	53
2.1. Методологический подход к решению вопроса очистки поверхностных сточных вод в фиторемедиационных сооружениях	54
2.2. Методология комплексной ремедиации почв и атмосферных стоков	58
2.3. Методология рекультивации хвостохранилищ с использованием грунтобетона и биополотна.....	61
2.4. Разработка аналитической методики оценки эффективности предлагаемых технологий на основе теории нечетких множеств	69
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2	77
ГЛАВА 3. ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПОСЛЕДСТВИЯ ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ МЕДНОКОЛЧЕДАНЫХ РУД В ЮЖНО-УРАЛЬСКОМ ПРОМЫШЛЕННОМ РЕГИОНЕ	79
3.1. Геохимия почв в геотехнических системах.....	88
3.2. Геоэкологическая нагрузка на водные экосистемы	95
3.3. Геоэкологическая нагрузка отходами добычи и переработки	103
3.4. Прогнозная оценка состояния здоровья населения исследуемых территорий	125
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3	135
ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СОРБЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ.....	137
4.1. Выбор сорбционных материалов.....	137
4.1.1. Результаты электронно-микроскопического и микрорентгеноспектрального анализа сорбентов	139

4.1.2. Исследование структуры образцов сорбентов методом низкотемпературной адсорбции азота	145
4.1.3. Дифференциально-термический анализ исследуемых сорбентов ...	151
4.2. Исследование сорбции катионов металлов на природных сорбентах в статических условиях	156
4.2.1. Закономерности сорбции катионов меди (II), железа (III), цинка (II)	159
4.2.2. Влияние температуры на процесс сорбции катионов металлов	166
4.3. Исследование сорбции металлов на природных сорбентах в динамических условиях	172
4.4. Сорбция катионов металлов композитным сорбентом	176
4.4.1. Закономерности сорбции катионов меди (II), железа (III), цинка (II) композитным сорбентом в статических условиях	177
4.4.2. Влияние температуры на процесс сорбции металлов композитным сорбентом в статических условиях	180
4.4.3. Изучение сорбции катионов металлов композитным сорбентом в динамических условиях	182
4.5. Обоснование механизма сорбции ионов металлов исследуемыми сорбентами	183
4.6. Моделирование оптимальных условий очистки поверхностных стоков от тяжелых металлов композитным сорбентом	194
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4	197
ГЛАВА 5. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФИТОЭКСТРАКЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ И ПОЧВ РАСТЕНИЯМИ-БИОАККУМУЛЯТОРАМИ	199
5.1. Фитоэкстракция тяжелых металлов макрофитами	199
5.1.1. Изучение закономерностей фитоэкстракции металлов макрофитами из водного раствора в зависимости от pH среды	200
5.1.2. Изучение механизма фитоэкстракции металлов макрофитами из водного раствора в зависимости от температуры среды	210
5.1.3. Способность макрофитов к накоплению тяжелых металлов	216
5.1.3.1. Моделирование оптимальных условий очистки поверхностных стоков от тяжелых металлов в биологическом пруду	229
5.1.4. Влияние тяжелых металлов на процесс фотосинтеза водных погруженных растений	231
5.1.5. Влияние тяжелых металлов на выход электролитов из клеток листьев водных погруженных растений	233
5.2. Фитоэкстракция тяжелых металлов из почв многолетними растениями	236
5.2.1. Интенсивность транспирации исследуемых растений в процессе фитоэкстракции	246
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5	248

ГЛАВА 6. РАЗРАБОТКА И АПРОБАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГЕОТЕХНИЧЕСКИХ СИСТЕМ В ЗОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРЕДПРИЯТИЙ ПО ДОБЫЧЕ И ПЕРЕРАБОТКЕ МЕДНЫХ РУД.....	250
6.1. Разработка технологических решений восстановления геотехнических систем	250
6.2. Прогнозирование эффективности технологий на основе теории нечетких множеств.....	270
6.3. Эколого-экономическая эффективность использования технологий ликвидации накопленного ущерба.....	283
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 6	287
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	289
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	293
ПРИЛОЖЕНИЯ	337

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В XXI веке экологическая ситуация в мире характеризуется достаточно высоким уровнем негативного воздействия промышленного производства на окружающую среду и значительными отрицательными экологическими последствиями прошлой экономической деятельности. Улучшение экологической ситуации является необходимым условием повышения качества жизни и здоровья населения, а также обеспечения экологической безопасности и охраны окружающей среды.

Неблагополучная экологическая ситуация, которая сложилась в большинстве стран с развитой горной промышленностью, требует достаточно серьёзных усилий как ученых, так и общества в целом, направленных на оздоровление загрязненных территорий горных выработок.

В настоящее время Россия входит в пятерку мировых лидеров горнорудной промышленности (наряду с Чили, Австралией, Южной Африкой и Канадой). Добыча и переработка полезных ископаемых относятся к стратегическим направлениям экономики страны. В то же время экологические последствия деятельности горнорудных предприятий для биосферы огромны. В официальных докладах о состоянии окружающей среды сообщается, что в результате производственной деятельности горнодобывающих и перерабатывающих производств ежегодно в атмосферу поступает более 45 млн т вредных веществ, в водоемы сбрасывается около 2,5 млрд м³ загрязнённых сточных вод, на поверхности земли складировается более 8 млрд т твёрдых отходов различных классов опасности.

Проживание на техногенно-нарушенных территориях, в непосредственной близости к горным предприятиям приводит к ухудшению здоровья населения, развитию экологически обусловленных заболеваний, в том числе изменению активности ферментов, дисфункции органов дыхания, нервной системы, врожденным уродствам, смерти и т. п.

Главные надежды в решении острейших экологических проблем возлагают

сегодня на экологизацию горного производства. Принцип экологизации предусматривает комплекс научно-исследовательских и организационно-хозяйственных мероприятий, направленных на воспроизводство земельных, минеральных и водных ресурсов, а именно: сохранение плодородного слоя земли, биологическую рекультивацию загрязненных земель, облагораживание рекультивируемых территорий, утилизацию отходов добычи и переработки минерального сырья, использование и совершенствование новейших технологий переработки сырья, внедрение высокоэффективных биотехнологий для восстановления почв и водных ресурсов, проведение научных исследований в области технологии разработки месторождений и переработки сырьевых запасов.

Особое внимание следует обратить на регионы, где ведется добыча и переработка медных руд в течение длительного времени, и возникли зоны экологического бедствия, накоплен значительный экологический ущерб. К таким регионам относится Южный Урал, где имеется более 20 месторождений медных руд и работают обогатительные фабрики, образованные в основном еще в эпоху Российской империи и СССР: Карабашская (1910 г.), Медногорская (1939 г.), Сибайская (1913 г.), Бурибайская (1938 г.), Учалинская (1939 г.) с запасами хвостов: 9,1; 29,0; 18,4; 5,4 и 24,0 млн т соответственно. Рассеивание техногенных выбросов в атмосфере и последующее выпадение приводят к формированию в почвенном покрове техногенных аномалий и деградации почв. Загрязненные территории необходимо очищать и восстанавливать. Во многих странах мира уже создана целая индустрия по ремедиации территорий, существуют фирмы по очистке почв, разработке технологий. Создание комплексных технологий восстановления техногенно-нарушенных территорий с учетом региональных особенностей является важной народно-хозяйственной и актуальной научной проблемой.

Наиболее радикальным решением проблемы восстановления и предотвращения дальнейшего загрязнения природной среды горно-перерабатывающими производствами, в частности предприятиями по добыче и переработке медных руд, является внедрение комплексных ресурсо- и

энергосберегающих технологий восстановления техногенно-нарушенных территорий.

Создание ресурсо- и энергосберегающих технологий для горных предприятий соответствует приоритетному направлению, прописанному в Указе Президента Российской Федерации от 1 декабря 2016 г. № 642 и определившему Стратегию научно-технологического развития нашей страны. Поставлены цели, основные задачи научно-технологического развития Российской Федерации, установлены принципы, приоритеты, основные меры и направления реализации государственной политики для сбалансированного развития страны на долгосрочный период.

Изучению вопросов влияния горных предприятий на окружающую среду, очистки загрязненных вод и рекультивации нарушенных почв горной промышленностью посвящено большое количество работ таких ученых, как В.А. Чантурия, И.В. Шадрюнова, Д.Р. Каплунов, Г.В. Калабин, В.С. Коваленко, И.М. Щадов, Н.Н. Мельников, Б.Л. Тальгамер, Д.В. Макаров, С.С. Тимофеева, С.Е. Денисов, В.Б. Заалишвили, И.В. Зеньков, А.Н. Попов, А.А. Батоева, Н.Н. Орехова, С.И. Иванков, В.А. Домрачева, Е.В. Зелинская, Л.Т. Крупская, В.Н. Макаров, Т.И. Моисеенко, Z. Yao, J.H. Fu, R.J. Abumaizar, M.D. Ulsido, De Ceballos BSO, J.T. De Sousa, L. Beesley, K. V. Cantrell, L. Cui, D. Houben и др.

В данном направлении работают многие научные школы Института проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова РАН, Российского научно-исследовательского института комплексного использования и охраны водных ресурсов, Иркутского национального исследовательского технического университета, ОАО Подмосковного научно-исследовательского и проектно-конструкторского института, Уральского государственного горного университета, Дальневосточного научно-исследовательского института лесного хозяйства, Института проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, Горного института КНЦ РАН, Национального исследовательского технологического университета «МИСиС», Санкт-Петербургского горного университета и других учреждений.

Однако в литературе явно недостаточно внимания уделено экотехнологиям, способствующим восстановлению техногенно-нарушенных территорий в районах с развитой медной промышленностью. Применение в экотехнологиях природных материалов и композитов на их основе при правильном их подборе может быть высокоэффективным и экономически целесообразным по сравнению с традиционными методами очистки поверхностных вод, почв и атмосферного воздуха.

Для обеспечения максимальной эффективности применения экотехнологий с целью ревитализации техногенно-изменённых территорий освоения и эксплуатации медных месторождений необходимо проведение комплексных фундаментальных и прикладных исследований, включающих выбор и геоэкологическую оценку современного состояния территорий с высоким накопленным экологическим ущербом, обоснование методологических подходов и исследование закономерностей реабилитации загрязнённых территорий, разработка комплекса технических решений.

Разработка и апробация ресурсо- и энергосберегающих технологий для использования в горном деле соответствуют приоритетному направлению развития науки, технологий и техники в Российской Федерации – «Рациональное природопользование».

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Область исследования соответствует требованиям паспорта специальности научных работников 25.00.36 – Геоэкология (горно-перерабатывающая промышленность) по п. 3.1. «Горно-геологическая природная среда и ее изменение под влиянием хозяйственной деятельности при освоении месторождений (природного и техногенного происхождения) твердых полезных ископаемых: загрязнение массивов горных пород, поверхностных и подземных вод, развитие физико-геологических и техноприродных процессов, деградация криолитозоны, истощение ресурсов подземных вод»; п. 3.3. «Геоэкологические аспекты рационального использования и охраны минеральных ресурсов Земли и рекультивации территорий, нарушенных при разработке месторождений и

обогащении твердых полезных ископаемых»; п. 3.10. «Инженерная защита экосистем, прогнозирование, предупреждение и ликвидация последствий загрязнения окружающей среды при строительстве, консервации и ликвидации горных и горно-обогатительных предприятий».

Цель работы – Создание научных основ и разработка технологий комплексного восстановления техногенно-нарушенных территорий и ликвидации накопленного ущерба в районах добычи и переработки медных руд.

Идея работы: использование выявленных закономерностей сорбции природными минеральными сорбентами и фитоэкстракции макрофитами и многолетними растениями тяжелых металлов для комбинации этих методов в технологиях комплексного восстановления техногенно-нарушенных добычей, обогащением и переработкой медных руд территорий с учетом их геоэкологической оценки и прогноза эффективности технологий с применением теории нечетких множеств.

Задачи исследования:

– провести анализ современного развития медной промышленности и ее влияния на окружающую среду. Выполнить анализ практики применения современных методов очистки сточных вод и почв, загрязненных тяжелыми металлами;

– провести геоэкологическую оценку и выявить масштабы загрязнения объектов окружающей среды, подверженных длительному влиянию накопленных сульфидсодержащих отходов в районах добычи и переработки медных руд Южного Урала. Изучить на примере Учалинской, Сибайской, Бурибайской, Медногорской и Карабашской геотехнических систем процессы миграции тяжелых металлов в объекты окружающей среды под влиянием отходов добычи и переработки медных руд;

– выполнить на примере Карабашской геотехнической системы типизацию горнопромышленных отходов;

– определить возможность детоксикации поверхностных сточных вод от тяжелых металлов с применением макрофитов, природных материалов и

композитов на их основе, разработать математические модели оптимальных условий для фиторемедиационных и сорбционно-габионных сооружений;

– вскрыть механизмы и закономерности фитоэкстракции тяжелых металлов из загрязненных почв и поверхностных стоков растениями-биоаккумуляторами, осуществить выбор и научное обоснование структуры фитоценозов для ремедиации почв, стоков и хвостохранилищ;

– обосновать целесообразность использования отходов горнопромышленного производства (отходов пиromеталлургии) в качестве сырья для получения грунтобетона, предназначенного для экранирования хвостохранилищ с использованием разработанных математических моделей параметров композита;

– разработать энерго- и ресурсосберегающие технологии очистки тяжелометалльных поверхностных стоков, почв и атмосферного воздуха до уровня приемлемого экологического риска с получением продуктов из растительного сырья и сырья для закладочных смесей. Оценить эколого-экономическую эффективность использования технологий ликвидации накопленного ущерба;

– разработать аналитическую методику оценки эффективности использования предлагаемых технологий восстановления техногенно-нарушенных территорий и прогнозирования результатов воздействия технологических решений.

Объекты исследования:

– геотехнические системы «редуцированного» и «полного» технологического циклов, сформированные под влиянием горнопромышленного техногенеза – Учалинская, Сибайская, Бурибайская, Медногорская и Карабашская;

– техногенные почвы, представленные несколькими природными зональными типами: горные слаборазвитые черноземы, черноземы обыкновенные, черноземы выщелоченные, черноземы южные и неполнопрофильные, черноземы горные с редуцированным профилем, серые лесные почвы;

- сульфатные металлоносные воды различной кислотности;
- отходы добычи и обогащения руд; отходы процессов пиromеталлургии; отходы, образованные при нейтрализации кислых рудничных вод.

Методы исследований. Методологической и общетеоретической основой диссертационного исследования выступает синтезирование интеллектуального капитала, накопленного непосредственно в самой геоэкологии и других отраслях знания. Исследование опирается на положения системного и антропологического подходов, теорий геоэкологической безопасности существующих и создаваемых технологий, инженерной защиты экосистем и создания экологически безопасных технологий, теории нечетких множеств. Анализ концептуальных теорий проводится как в понятийном, так и в проблемном аспектах.

Методы исследования: анализ литературы и имеющихся эмпирических данных, обобщение работ отечественных и зарубежных исследователей, электронно-микроскопический, микрорентгеноспектральный, дифференциально-термический, рентгенофазовый анализ (Универсальный рентгеновский дифрактометр Rigaku Ultima IV (излучение $\text{CuK}\alpha$)), вольтамперометрия, метод атомно-абсорбционного анализа с пламенным способом атомизации пробы, метод низкотемпературной адсорбции азота (анализатор удельной поверхности и пористости ASAP Micromeritics 2020), методы трехмерного моделирования, ГИС-технологии, математическая статистика, эколого-экономический и технико-экономический анализы.

Обработка экспериментальных данных проведена с использованием пакетов прикладных программ Correlay, Statistica, MicrosoftExcel 10.0, Gold Surfer.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Горнопромышленные отходы-генераторы пылеаэрозольных выпадений, кислотопродуцирования и поступления в поверхностные водотоки комплекса халькофильных и сидерофильных элементов в аномальных концентрациях на техногенно-нарушенных территориях в районах добычи и переработки медных руд разделяются на четыре промышленно-генетических типа. Потенциальные формы нахождения халькофильных элементов в депонирующих средах

определяются зональным типом почв: в Бурибайской и Сибайской ГТС (неполнопрофильные черноземы) основной формой нахождения является «карбонатная», а в Учалинской и Карабашской ГТС (серые лесные почвы) – фракция, связанная с гидроксидами Fe и Mn, а значение суммарного показателя загрязнения (8–12 см) в техногенных интервалах гумусово-аккумулятивных горизонтов профиля почв в импактных зонах ГТС «полного» технологического цикла на порядок превышает таковой для ГТС «редуцированного» технологического цикла.

2. Повышение сорбции халькофильных и сидерофильных элементов до 84 % из поверхностных сточных вод с территорий горно-перерабатывающих предприятий с рН 1,58–7,85 достигается за счет сорбционной способности композитного сорбента из природных материалов в виде глауконита, вспученного перлита и вспученного вермикулита в соотношениях 50:25:25, а его минимальная кажущаяся плотность $0,184 \text{ г/см}^3$ и полученный математической моделью предел удельной поверхности от 15–20 $\text{м}^2/\text{г}$ позволяют использовать композит в сорбционно-габионных очистных сооружениях для их удешевления.

3. Повышенная фитоэкстракция тяжелых металлов из поверхностных стоков и почв в зоне воздействия предприятий по добыче и переработке медных руд достигается за счет создания растительных биоценозов с коэффициентом биогеохимической активности макрофитов от 2490 до 10098 для системы поверхностный сток – растение и коэффициентом обогащения растений-биоаккумуляторов от 2,3 до 52,5 для системы поверхностный сток – почва – растение.

4. Необходимые экозащитные свойства грунтобетона, состоящего из медеплавильного отвального шлака АО «Карабашмедь», цемента и белой глины, достигаются применением математических моделей, позволяющих определить оптимальный состав композита (шлак : глина + цемент до 1:4) и высоту слоя (от 15 см), исключающие миграцию тяжелых металлов в окружающую среду за счет повышенной прочности и сниженной влагопроницаемости композита.

5. Разработанные комплекс схем и технологические решения с

использованием композитов и растительных сообществ позволяют снизить техногенную нагрузку на биогеоценоз и ликвидировать накопленный ущерб в геотехнических системах с длительным воздействием сульфидсодержащих отходов горно-перерабатывающей промышленности с получением товарных продуктов из отработанного растительного сырья и сырья для закладочных смесей.

6. Аналитическая методика, разработанная на основе использования адаптированного инструментария теории нечетких множеств, расширяет возможности анализа увеличением числа релевантных природных, техногенных и технологических показателей и позволяет выполнять интегральную оценку потенциальной эффективности предлагаемых технологий восстановления окружающей среды и ликвидации накопленного ущерба в геотехнических системах; прогнозирование результатов различных технологических решений.

Научная новизна:

– Впервые разработаны методологические основы выбора технологических решений восстановления геотехнических систем в зоне воздействия предприятий по добыче и переработке медных руд с использованием энерго- и ресурсосберегающих технологий.

– В результате проведенной геоэкологической оценки исследуемых территорий установлены импактные зоны загрязнения от источника эмиссии за счет миграции в аквальные системы, педосферу и атмосферу тяжелых металлов и иных поллютантов в аномальных концентрациях от накопленных отходов горно-перерабатывающей промышленности прошлых лет мощностью от 4 до 20 км. Выявлены тенденции геохимической миграции и динамики накопления тяжелых металлов в объектах окружающей среды.

– Впервые на основе природных материалов получен композитный сорбент, который обладает эффектом эмерджентности, способствующим интенсивному извлечению из сточных вод Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , в том числе трудноизвлекаемого Cd^{2+} , относящегося к первому классу опасности. Сорбционная емкость композитного сорбента в 1,6 раза превышает показатели

моносорбентов, входящих в состав композита. Установлены закономерности сорбции.

– Научно обоснованы и экспериментально определены оптимальные режимы биоаккумуляции ионов тяжелых металлов макрофитами в зависимости от pH, температуры, концентрации металлов, плотности посадки и других параметров. Доказано, что наиболее перспективной для использования в фиторемедиационных очистных сооружениях является композиция макроконцентраторов из рогоза узколистного, кубышки жёлтой, рдеста пронзеннолистного, урути колосистой, рдеста гребенчатого, рдеста блестящего, кладофоры сборной и хары обыкновенной, биогеохимическая активность которых варьирует от 2490 до 10098 в зависимости от pH и температуры среды. Разработаны и математически смоделированы технологические решения фитотехнологии очистки ливневых, талых и подотвальных вод от тяжелых металлов в фиторемедиационных очистных сооружениях, которые позволяют достигнуть максимальной степени очистки стоков при массе растений в сооружении от 0,15 до 0,16 кг/м².

– Детально исследованы закономерности фитоэкстракции тяжелых металлов из загрязненных почв и поверхностных стоков растениями-биоаккумуляторами. Установлено, что наиболее эффективными растениями-биоаккумуляторами выступают кустарниковые растения барбарис обыкновенный, бузина красная и многолетние травянистые растения пырей ползучий, житняк гребенчатый и овсяница луговая с коэффициентом обогащения от 2,3 до 52,5 в зависимости от концентрации металлов в почве и стоках. Доказано, что металлы концентрируются преимущественно в наземной части растений и могут быть извлечены и использованы после сжигания и последующей обработки.

– Для целей технологии рекультивации хвостохранилищ впервые предложен грунтобетон на основе медеплавильного гранулированного шлака, цемента, глины и воды. Доказано, что наличие большей доли шлака, обладающего пористым строением и способного аккумулировать в себе воду, поступающую из окружающей среды, способствует наименьшему промоканию композита при

составе смеси с соотношением шлак : глина + цемент до 1:4, при этом соотношение глины и цемента в этой смеси должно быть 1:1,5 или 2:1.

– Разработаны технологии, направленные на экологическое восстановление системы атмосферный воздух→почвы→поверхностные воды и ликвидацию накопленного ущерба с использованием композитов, макрофитов и растений-биоаккумуляторов с получением товарных продуктов из растительного сырья и сырья для закладочных смесей.

– Впервые предложена аналитическая методика комплексной оценки потенциальной эффективности разработанных технологий восстановления техногенно-нарушенных территорий для прогнозирования результатов воздействия различных сочетаний релевантных технологических параметров. Особенность аналитической методики заключается в использовании инструментов теории нечетких множеств, что позволяет увеличить число показателей природных условий и рассматриваемых технологических параметров и за счет этого расширить аналитические возможности предлагаемой методики оценки и прогнозирования.

Степень достоверности результатов научных положений, выводов и рекомендаций, изложенных в диссертационной работе, подтверждается сопоставимостью большого объема экспериментальных исследований с положительными результатами промышленных испытаний, а также обеспечивается применением современного комплекса физико-химических методов исследований с использованием современного сертифицированного оборудования, стандартных методов испытаний и способов измерений.

Практическое значение работы заключается в создании и промышленном внедрении новых технологий, обеспечивающих экологическую безопасность окружающей природной среды на территориях эксплуатации, консервации и ликвидации предприятий по добыче и переработке медных руд, а именно:

– комплексная технология восстановления загрязненных территорий с использованием растений-биоаккумуляторов и сорбционно-габионных модулей,

позволяющая повысить качество как почв, так и атмосферных стоков (Патент РФ на изобретение № 2603002, Приложение Л);

– технология очистки поверхностных сточных вод с водосборной территории медеперерабатывающих предприятий на основе фиторемедиационных очистных сооружений, позволяющая повысить качество поверхностных вод (Патент РФ на изобретение № 2572577, Приложение К);

– технология рекультивации хвостохранилищ с применением композитов и биополотна, обеспечивающая консервацию техногенных намывных грунтов и, как следствие, повышение качества атмосферного воздуха и атмосферных стоков.

Созданы композитный сорбент из смеси глауконита, вспученного перлита и вспученного вермикулита (Патент РФ на изобретение № 2682586, Приложение М) и грунтобетон из смеси медеплавильного шлака, цемента, глины и воды.

Разработанные технологии внедрены на территории обогатительной фабрики АО «Карабашмедь», в проекты предприятий ООО НПО «РОСГЕО» и ООО «ЮжУралНИИВХ» (Приложения Е, Ж и З соответственно).

Основные научные положения и практические решения диссертационной работы использованы при организации учебного процесса по направлениям: 25.00.36 Геоэкология (по отраслям); 20.03.01 Техносферная безопасность; 25.00.27 Гидрология суши, водные ресурсы, гидрохимия и 08.03(04).01 Строительство (Приложения И, Н).

Личный вклад автора состоит в обосновании идеи работы и ее реализации путем постановки цели и задач исследования, в формировании методологического подхода для решения поставленных задач, в обобщении данных и разработке на базе результатов теоретических, экспериментальных и опытно-промышленных исследований высокоэффективных технологий восстановления окружающей природной среды, в подготовке публикаций и обосновании выводов. Вклад автора является решающим во всех разделах работы.

Апробация полученных результатов. Результаты работы докладывались и обсуждались на международных и всероссийских конференциях, таких как: Всероссийская научно-практическая конференция «Охрана водных объектов

Челябинской области. Проблемы и пути их решения в условиях современного законодательства» (Челябинск, 2007); Всероссийская научно-практическая конференция «Водохозяйственный комплекс России: состояние, проблемы, перспективы» (Пенза, 2007); Областная научно-практическая конференция «Охрана водных объектов Челябинской области. Современные технологии водопользования» (Челябинск, 2008); Международная научно-практическая конференция «Экватэк-2008» (Москва, 2008); Научно-практическая конференция «Рациональное использование природных ресурсов» (Пермь, 2009); Всероссийская научно-практическая конференция «Охрана водных объектов Челябинской области. Современные технологии водопользования» (Челябинск, 2009); Симпозиум «Современная химическая физика» (Туапсе, 2009, 2011); I Всероссийская научная конференция «Методы состава и структуры функциональных материалов» (Новосибирск, 2009); Международный форум «Изменение климата и экология промышленного города» (Челябинск, 2010); XI Международный научно-практический симпозиум «Чистая вода России» (Екатеринбург, 2011); Всероссийская конференция с международным участием «Охрана окружающей среды и водных объектов» (Челябинск, 2011); I Международная научно-практическая заочная конференция «Актуальные проблемы охраны природы, окружающей природной среды и рационального природопользования» (Чебоксары, 2011); Международная научно-практическая конференция «Экология, охрана водных ресурсов и водоочистка» (Челябинск, 2011); Международная научная конференция «Теоретические и практические аспекты научных исследований» (Киев, 2011); Международная научно-практическая конференция «Динамика научных исследований – 2011» (Пшемысль, Польша, 2011, 2012); 3rd International scientific conference (Wiesbaden, 2012); International conference «Science, Technology and Higher Education» (Westwood, Canada, 2012); Международная научно-практическая конференция «Образование и наука на XXI век» (София, Болгария, 2012); International Multidisciplinary Scientific GeoConference & EXPO (Albena, Bulgaria, 2013, 2014); International Scientific and Practical Conference «Science and Society» (London,

2013); II научно-практическая конференция с международным участием «Науки о земле: современное состояние и приоритеты развития» (Дубаи, 2014); II региональная научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов «Техносферная безопасность в XXI веке» (Иркутск, 2014); XX Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Современный мир и безопасность» (Иркутск, 2015), Международная научно-техническая конференция «Пром-Инжиниринг» (Челябинск, 2016); Международная научно-техническая конференция «Строительство, архитектура и техносферная безопасность» (Челябинск, 2017, 2018).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 92 работы, в том числе 1 монография, 21 статья в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, 15 статей в изданиях, индексируемых Scopus и Web of Science, получено 3 патента РФ на изобретение.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав и заключения, изложенных на 361 странице машинописного текста, содержит 180 рисунков, 73 таблицы, библиографический список из 396 наименований и 13 приложений.

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» (ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)»).

Автор выражает истинную благодарность научному консультанту, заведующему кафедрой промэкологии и безопасности жизнедеятельности ФГБОУ ВО ИРНИТУ, профессору, доктору технических наук С.С. Тимофеевой за постоянную поддержку и консультации на всех этапах работы.

Автор выражает благодарность за помощь в организации проведения исследований и содействие в подготовке диссертации ректору ФГАОУ ВО ЮУрГУ профессору, д.т.н. А.Л. Шестакову; первому научному наставнику профессору, д.т.н. С.Е. Денисову; профессору, д.т.н. С.Д. Ваулину; профессору, д.т.н. Г.Г. Михайлову; д.х.н. В.В. Авдину; профессору, д.т.н. И.В. Зенькову; профессору, д.филос.н. Е.Г. Прилуковой; профессору, д.т.н. И.Л. Кравчуку; профессору, д.т.н. Н.Н. Ореховой; к.т.н. Т.М. Лонзингер; профессору, к.т.н. И.А. Аркановой; профессору, д.э.н. Г.М. Грейзу; соискателю М.Н. Брюхову и др.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ РАЗВИТИЯ МЕДНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ. СОВРЕМЕННЫЕ СПОСОБЫ РЕАБИЛИТАЦИИ ТЕРРИТОРИЙ С ИНТЕНСИВНОЙ АНТРОПОГЕННОЙ НАГРУЗКОЙ

1.1. Краткая характеристика состояния и основные тенденции развития медной промышленности

В современных условиях Российская Федерация продолжает оставаться всемирной кладовой полезных ископаемых. Россия поставляет на международный рынок цветных металлов около 75 % от производства в данной отрасли, среди которых значительное место занимает медь.

По разведанным запасам меди Россия удерживает шестое место и делит его с Китаем (30 млн т), однако по объемам производства отстает от него вдвое (Рис. 1.1) [272].

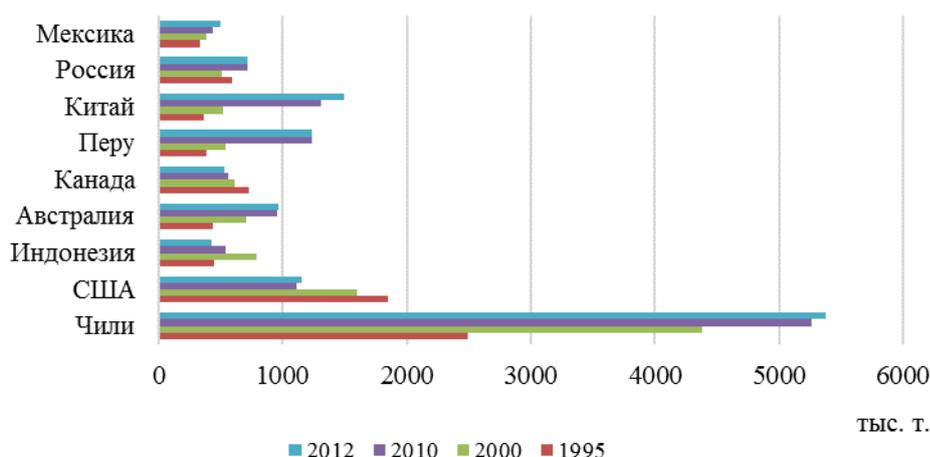


Рисунок 1.1 – Страны – лидеры по запасам и производству меди

В последние годы под воздействием высоких мировых цен в производственный оборот включаются все более бедные руды с содержанием металла менее 0,2–0,6 %. Повышению рентабельности их использования служат новые технологии, удешевившие процесс и позволившие извлекать из руд помимо меди сопутствующие высокостоящие металлы: золото, серебро, молибден. Так, Чили, благодаря новым способам переработки медной руды, в

короткое время стала мировым лидером по производству молибдена [217].

Добычу медных руд и производство медного концентрата осуществляют 44 страны мира. Мировое производство первичной меди в 1900 году составляло всего 495 тыс. т., в 1997 году – 11526 тыс. т., а в 2012 году – 20245 тыс. т. В период с 1900 по 1960 год производство меди в мире росло на 3,2 % ежегодно, с 1960 по 1970 год – на 3,4 % в год, в 1970-х годах – на 2,6 %, в 1980-х годах – на 2,2 %, в 1990-х годах – на 3,1 %, а в 2000-х годах – на 2,3 % в год.

Традиционно главный мировой поставщик медной руды и концентратов Чили увеличила свою долю в объемах мировой добычи меди с 13 % в 1978 году до 29 % в 1997 году, а затем снизила до 31,5 % к 2012 году. В 2012 году в Чили было произведено 5370 тыс. т. меди (в виде руды и концентратов). Страны Африки, напротив, сократили добычу меди [142].



Рисунок 1.2 – Районирование территории по добыче меди

В 2012–2014 гг. мировое производство меди превысило 21175 тыс. т. Большая часть меди в концентратах производится также в Индонезии, Перу, Австралии, Заире, Замбии, Китае, Польше, России и Казахстане.

Крупнейшими транснациональными компаниями по мировой добыче меди являются: «Codelco» – 12,1 %, «ВНР» – 6,8 %, «Phelps Dodge» – 6,8 %, «Rio Tinto» – 5,4 %, «Freeport» – 5,2 %, «Asarco» – 3,8 %, «КСНМ» – 3,5 %, «Cyprus Amax» –

3,5 %. ОАО «ГМК «Норильский никель»» – 3 % и «Anglo American» – 2,5 %.

В настоящее время Россия располагает достаточно большими запасами медных руд. По запасам меди она занимает третье место в мире после Чили и США. Разведанные запасы меди в стране составляют 11 % от мировых и 53 % от запасов стран СНГ [11]. Сырьевая база медной промышленности России вполне конкурентоспособна на мировом рынке и по своему качеству не уступает рудно-сырьевой базе зарубежных стран.

По своему составу минерально-сырьевая база меди России существенно отличается от минерально-сырьевой базы зарубежных стран. Если основной объем запасов медных руд и их добычи за рубежом (соответственно 77 и 81 %) связан с месторождениями медно-порфирового и стратиформного типов (70 % мировой добычи меди) со средним содержанием меди 0,6–0,7 % (Чили, Перу, США, Мексика, Канада) и эти руды характеризуются крупными запасами для открытой добычи и высокой технологичностью при обогатительном и металлургическом переделах, то в России это месторождения медно-никелевых (70 % добычи) и медноколчеданных (25 % добычи) руд со средним содержанием меди соответственно 2,22 и 1,26 %.

Балансовые запасы Российской Федерации приурочены к пяти основным промышленным типам.

Месторождения медно-никелевых (сульфидных) руд сосредоточены в месторождениях Печенгского и Норильского рудных районов. Руды Печенгских месторождений – бедные вкрапленные, кроме меди и никеля содержат кобальт, селен, теллур, металл платиновой группы. Сульфидные норильские руды имеют три основных типа: сплошные (богатые), вкрапленные и медистые, помимо меди и никеля содержат золото, серебро, кобальт и металлы платиновой группы, что повышает их конкурентоспособность.

Месторождения медноколчеданных и медно-цинковых руд расположены в Уральском экономическом районе. По своему составу колчеданные медные руды уральских месторождений являются комплексными (медь, цинк, сера, золото, серебро, кадмий, редкие и рассеянные металлы), но суммарная ценность полезных

компонентов, содержащихся в руде, значительно ниже, чем в норильской.

Месторождения медистых песчаников и сланцев являются одним из основных и наиболее эффективных источников меди в мире. В настоящее время успешно отрабатываются такие крупные месторождения, как Джеккаган в Казахстане, месторождения Меденосного пояса Центральной Африки (Нчанга, Нкана, Рон-Антелоп). В России единственным промышленно значимым является Удоканское месторождение в Читинской области, имеющее уникальные по масштабу запасы меди, которые составляют более 21 % от общероссийских. Порядка 80 % запасов месторождения пригодны для открытой разработки. Руды месторождения практически монометалльные медные с промышленным содержанием серы и серебра, незначительным содержанием железа магнетитового. Доказана возможность обогащения Удоканских руд с извлечением меди из руды от 72 до 90 % и получения высококачественных концентратов с содержанием меди 21 – 34 %.

Месторождения железомедных (ванадиево-железомедных) руд представлены единственным многокомпонентным Волковским месторождением в габброидах. В запасах учитываются ванадий, железо магнетитовое, сера, пятиокись фосфора, платиноиды, золото, серебро, селен, теллур, фтор. Открытыми работами должны быть отработаны 64 % всех разведанных запасов.

Скарновые месторождения имеют незначительный удельный вес и представлены разрабатываемым Вадимо-Александровским (Турьинский рудник) и Гумешевским (законсервирован в 1994 г.) месторождениями. Удельный вес добычи из скарновых месторождений весьма низкий.

Среди комплексных медьсодержащих месторождений наибольшее значение имеют оловорудные (разрабатывается АО «Солнечный ГОК» и АО «Хинганолово») и медно-молибденовые (АО «Молибден» и АО «Жирекенский молибден») [11].

Ввод новых добывающих и производственных мощностей и наращивание объемов производства являются следствием благоприятных прогнозов в отношении развития рынка, появления новых областей применения меди.

Вторым по значимости в добыче и производстве меди в России после Восточно-Сибирского экономического района является Уральский экономический район.

Урал характеризуется большими запасами разнообразных ресурсов цветных металлов. Это и медные руды (Красноуральское, Кировградское, Гайское и другие месторождения), и цинковые (преимущественно медно-цинковые) [195].

Добыча и переработка медных руд на Южном Урале занимают одно из ведущих мест [131]. Предприятия по выплавке черновой меди сосредоточены в районах добычи руд: в Карабаше и Медногорске. Последующая стадия обработки меди – ее рафинирование – осуществляется на электролитических заводах в Кыштыме.

На территории Южного Урала находится более 20 месторождений медьсодержащих руд [39]. В Оренбургской области известны такие месторождения, как Гайское, Летнее, Джусинское, Барсучий Лог и другие. Челябинская область представлена Александринским, Узельгинским, Маукским, Талганским, Султановским, Михеевским, Томинским, Тарутинским месторождениями и месторождением Чебачье. В Республике Башкортостан известны месторождения Учалинское, Сибайское, Ново-Учалинское, Западно-Озерное, Подольское и Юбилейное. Каждое из указанных месторождений имеет отличительные особенности по запасам как руд, так и самой меди (Рис. 1.3, 1.4).

В Челябинской области промышленное значение имеют колчеданные месторождения, руды которых кроме меди и цинка содержат золото, серебро и целый ряд редких металлов (теллур, германий, кадмий, селен, индий, галлий), а также серу и барит (Александринское, Узельгинское, Талганское, Чебачье, Молодежное, Султановское, Маукское). Начинается освоение медно-порфировых месторождений (Михеевское, Томинское).

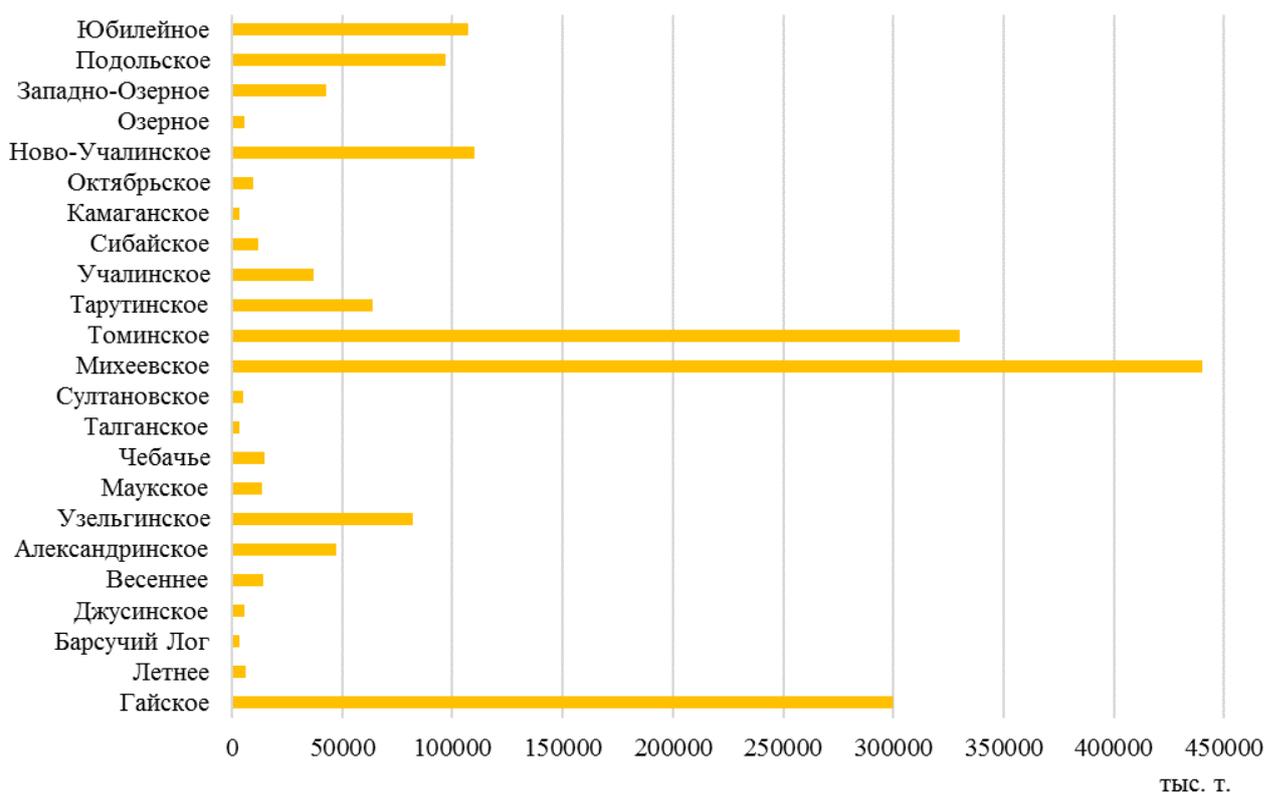


Рисунок 1.3 – Запасы медьсодержащих руд в основных месторождениях Южного Урала (тыс. т)

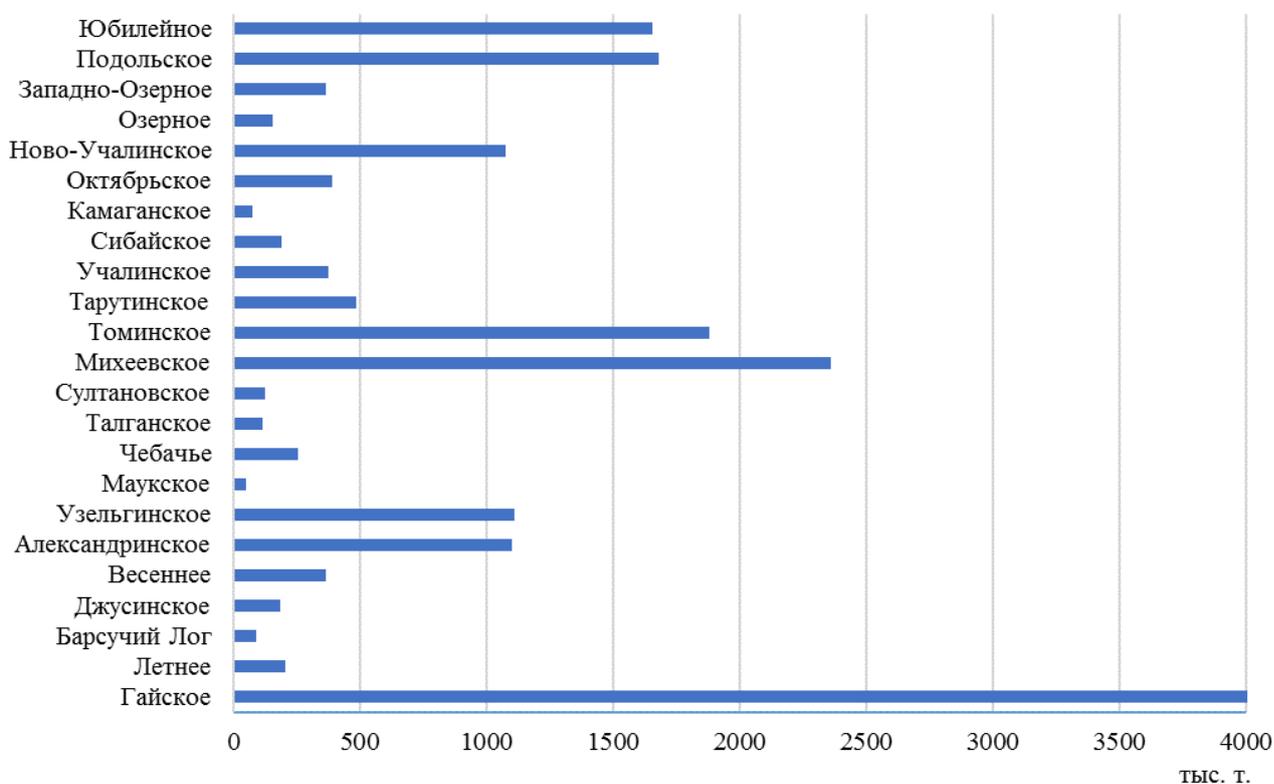


Рисунок 1.4 – Запасы меди в основных месторождениях Южного Урала (тыс. т)

Государственным балансом запасов на территории Челябинской области учтено 12 месторождений с общими разведанными запасами меди в количестве около 3 млн т [190]. Суммарные запасы медно-цинковых (колчеданных) руд в 11 месторождениях оцениваются примерно в 100 млн т руды (2,8 млн т меди).

Мероприятия по развитию медного производства предусмотрены и в Постановлении Правительства Челябинской области «О концепции промышленной политики Челябинской области на период до 2020 года» от 19 декабря 2012 года № 676-П.

На сегодняшний день наблюдается перспективное увеличение добычи и переработки вкрапленных медно-молибденовых руд в Варненском и Карталинском районах, где открыты Мехеевское, Новониколаевское, Биргильдинское и Томинское месторождения, что в свою очередь может привести к ухудшению экологической ситуации в области.



Рисунок 1.5 – Объемы добычи некоторых основных медьсодержащих руд в Челябинской области в 2013–2014 гг. (тыс. т)

За последнее время в связи с отработкой оставшихся запасов и нерентабельностью производства был ликвидирован или законсервирован целый ряд рудников и карьеров. Кроме того, на ряде медноколчеданных месторождений Урала завершилась отработка открытым способом (Учалинское, Сибайское и Гайское месторождения). В то же время компенсирующие мощности подземной

добычи на Узельгинском и Учалинском месторождениях находятся в стадии развития.

1.2. Воздействие горных и горно-перерабатывающих производств на экосистемы

Интенсивное развитие минерально-сырьевого комплекса обуславливает необходимость проведения исследований по выявлению и предотвращению негативного антропогенного воздействия горнопромышленных предприятий на природные экосистемы [199, 295, 296].

В последнее время среди других проблем, связанных с использованием минеральных ресурсов, всё большее внимание уделяется проблеме влияния добычи и использования минеральных ресурсов на окружающую среду, что объясняется рядом причин, в том числе: крупными нарушениями состояния биосферы в ряде горнопромышленных регионов, ставящими под угрозу здоровье проживающих там людей; возможностью пополнения резервов многих видов минеральных ресурсов в ряде стран только за счёт экологически «грязных» источников, таких как нефтяные пески, битуминозные сланцы, бедные руды, разработка которых серьёзно угрожает природной среде; перестройкой в настоящее время или в ближайшей перспективе ряда технологических процессов (из-за энергетических затруднений), которая может существенно ухудшить состояние окружающей среды; наглядностью отрицательного воздействия горного производства на окружающую среду (создание техногенного ландшафта, нарушение водного и воздушного режимов в горнопромышленных районах и др.); «ответственностью» минеральных ресурсов, используемых в различных отраслях промышленности и сельском хозяйстве, за экологическую чистоту последующей производственной цепочки [199].

Влияние горно-перерабатывающей промышленности может быть непосредственным (прямым) и косвенным, являющимся следствием первого (Рис. 1.6). Размеры зоны распространения косвенного воздействия значительно превышают размеры зоны локализации прямого воздействия, и, как правило, в

зону распространения косвенного воздействия попадает не только элемент биосферы, подвергающийся непосредственному воздействию, но и другие элементы [183, 49, 32].

Важнейшей стороной проблемы взаимодействия горного производства с окружающей средой в современных условиях является и всё более усиливающаяся обратная связь, а именно влияние условий окружающей среды на выбор решений при проектировании, строительстве горных предприятий и их эксплуатации (способ осушения месторождения, вид рекультивации, способ отбойки горной массы, размещение внешних отвалов и многое другое) [47, 172].



Рисунок 1.6 – Основные типы воздействия горного производства на окружающую среду [279]

В процессе горного производства образуются и быстро увеличиваются пространства, нарушенные горными выработками, отвалами пород и отходов переработки и представляющие собой бесплодные поверхности, отрицательное влияние которых распространяется на окружающие территории [31].

Атмосфера загрязняется пылегазовыми организованными и неорганизованными выбросами и выделениями различных источников, в том числе горных выработок, отвалов, перерабатывающих цехов и фабрик.

Медное производство характеризуется большим количеством выбросов в атмосферу диоксида серы (SO_2) и частиц тяжелых металлов. Соединения серы по отрицательному воздействию на окружающую среду занимают одно из первых мест среди загрязняющих веществ [89]. Около 96 % серы поступает в атмосферу в виде SO_2 , остальное количество приходится на долю сульфатов, H_2S , CS_2 , COS и других соединений. Помимо диоксида серы в атмосферу попадает целый ряд тяжелых металлов, например, никеля (Ni), меди (Cu), кобальта (Co) и мышьяка (As). В атмосферном воздухе тяжелые металлы присутствуют в виде пыли и аэрозолей, а также в газообразной форме. При этом аэрозоли свинца, кадмия, меди и цинка состоят преимущественно из субмикронных частиц диаметром 0,5–1 мкм, а аэрозоли никеля и кобальта – из крупнодисперсных частиц (более 1 мкм). Частицы крупнее двух микрон постепенно осаждаются на почву, воду, растения. Тяжелые металлы и их соединения сохраняют свои вредные свойства постоянно, независимо от формы их состояния. Мельчайшие твердые частицы тяжелых металлов оказывают отрицательное воздействие на здоровье человека. Как отмечается в директиве ЕС 2004/107, к настоящему моменту еще не определен порог, ниже которого уровень содержания тяжелых металлов в воздухе не представлял бы угрозу для окружающей среды и человека. Загрязнение тяжелыми металлами представляет серьезную угрозу для окружающей природной среды [196, 184, 48].

В связи с осушением месторождений и сбросом дренажных и сточных вод (отходов переработки полезных ископаемых) в поверхностные водоёмы и водотоки резко изменяются гидрогеологические и гидрологические условия в районе месторождения, ухудшается качество подземных и поверхностных вод.

Сточные воды горно-обогатительных производств являются сложными поликомпонентными системами и существенно разнятся между собой по химическому составу вследствие различий в вещественном составе

перерабатываемых руд, схемах и в реагентных режимах их переработки, изменения состава загрязняющих примесей в условиях протекания сложных физико-химических процессов [199, 129].

На основании накопленного опыта по очистке сточных вод различными научно-исследовательскими организациями, работающими в этой области, проведена классификация стоков по степени их токсичности в случае сброса в открытые водоемы [92]. Согласно этой классификации, выделяются 4 группы стоков (Рис. 1.7) [199, 10]:



Рисунок 1.7 – Классификация стоков

При отработке медных месторождений вследствие окисления сульфидов, содержащихся в отходах, образуются сульфатные воды различной кислотности с высоким содержанием железа, марганца и других химических элементов (Zn, Cd, Cu, Pb, Al и др.). Такие воды резко отличаются от природных речных вод по физико-химическим условиям, уровню минерализации, лидирующим макрокомпонентам, содержанию рудных и литофильных элементов [158].

По данным, опубликованным в работе Н.Н. Ореховой [158], наиболее распространенными загрязнителями рудничных вод считаются хлористые соединения и свободная серная кислота, которой сопутствуют растворимые соли, главным образом сульфаты тяжелых металлов. На медноколчеданных месторождениях вблизи рудных тел, залегающих среди туфогенных пород кислого состава, под влиянием окисляющихся сульфидов формируются кислые

(рН 3,6–4,3) почти исключительно сульфатные воды (до 96% SO_4^{2-}) с минерализацией до 8–12 г/дм³ пестрого катионного состава [158].

Огромный вклад в загрязнение окружающей среды вносят так называемые хвосты обогащения. Стоки, образующиеся при инфильтрации атмосферных осадков через «тело» отвалов, представляют собой высокоминерализованные рассолы многокомпонентного состава [158].

Хвосты обогащения состоят из пустой породы различной крупности, недоизвлеченных ценных минералов и воды. Хвосты различаются между собой водно-физическими и механическими свойствами. К водно-физическим свойствам хвостов относятся объемная масса, влажность, пористость, плотность, коэффициент водонасыщения и коэффициент фильтрации (от 10 до 0,01 м/сут). К механическим свойствам хвостов относятся компрессионные свойства, коэффициент бокового давления, сопротивление сдвигу при вертикальных нагрузках [293].

Диапазон концентраций химических компонентов в почвогрунтах хвостохранилищ достаточно широк (Табл. 1.1).

Таблица 1.1 – Диапазоны химических компонентов в грунтах хвостохранилищ

Компоненты	Содержание, мг/кг	Компоненты	Содержание, мг/кг
рН	1-3	Ni	14-1700
As	6-500	Mn	0-40
Cu	100-30000	Fe	5000-100000
Zn	300-18000	Cd	0-20
Pb	10-15000	нефтепродукты	0-10

На хвостохранилищах при технологических процессах образуются так называемые сухие пляжи, занимающие от 25 до 30 % площади, которые длительное время остаются эрозионно опасными. Кроме того, на хвостохранилищах открытыми остаются откосы дамб и плотин различной площади. При ветреной сухой погоде пыль с поверхностей пляжей и плотин поднимается в воздух и разносится на значительные расстояния, загрязняя

воздушный бассейн и прилегающие территории. Количество пыли, сдуваемой с поверхности хвостохранилищ, зависит от влажности хвостов, их гранулометрического состава и скорости ветра.

Рассеивание техногенных выбросов в атмосфере и последующее выпадение их на загазованную поверхность путем гравитационного осаждения или выпадения с осадками приводит к формированию в почвенном покрове техногенных аномалий (почва является индикатором загрязнения, так как она сохраняет долгосрочную информацию о среде и отражает стабильное многолетнее накопление загрязнителей) [182].

В ходе хозяйственной деятельности предприятий медеперерабатывающего комплекса в почву попадает значительное количество соединений тяжелых металлов, которые в большинстве своем представлены оксидами. В результате взаимодействия соединений тяжелых металлов с почвой оксиды цветных металлов подвергаются изменениям и начинают существенно различаться по своей устойчивости (Рис. 1.8).

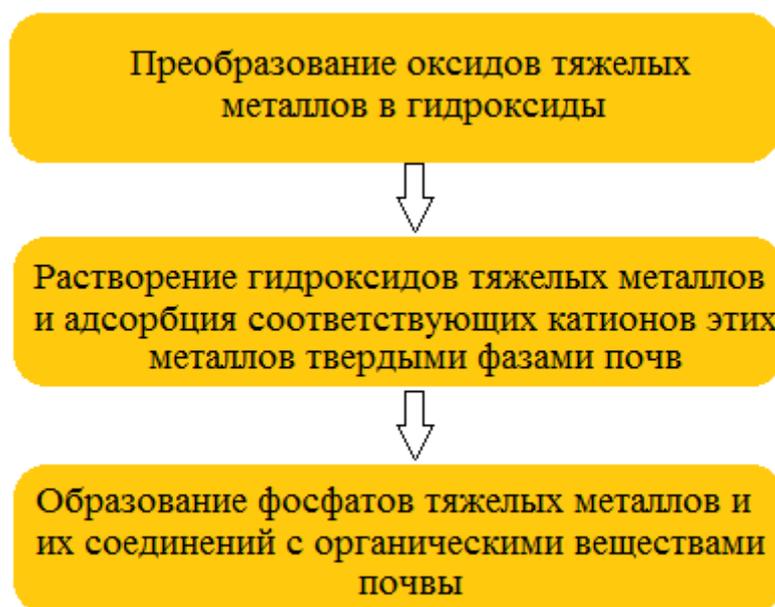


Рисунок 1.8 – Схема стадий трансформации тяжелых металлов, поступивших в почву

Уровень загрязнения почв определяет их деградацию, которая обусловлена наличием химических веществ в почвах, превышающих природный (фоновый) уровень [48].

Анализ литературных данных и патентных источников показывает, что,

несмотря на множество технологических решений, используемых в настоящее время для улучшения качества природной среды, ни одно из них не является универсальным и каждое отличается рядом недостатков [219, 86]. В связи с этим возрастает роль ряда геоэкологических исследований сложных природно-техногенных систем, формирующихся в зоне влияния горнодобывающих и горно-перерабатывающих производств.

1.3. Современные методы восстановления техногенных грунтов

Почвенный покров является саморегулирующейся биологической системой, важнейшей частью биосферы в целом. Воздействие человека на почву – составная часть общего влияния человеческого общества на земную кору и ее верхний слой, на природу в целом [90, 21, 241].

Среди множества техногенных факторов, отрицательно воздействующих на почвенный покров, особое место занимает загрязнение почв тяжелыми металлами, такими как цинк, свинец, кадмий. В почву тяжелые металлы поступают в различных формах: оксиды и различные соли, как растворимые, так и практически нерастворимые в воде (сульфиды, сульфаты, арсениты). Попадая на поверхность почв, металлы могут либо накапливаться, либо рассеиваться в зависимости от характера геохимических барьеров, свойственных той или иной территории [91, 105, 97]. В связи с этим особенно остро стоит вопрос о способах очистки почв от тяжелых металлов.

Универсального метода очистки почв от тяжелых металлов не существует. Эффективность метода зависит от свойств почвы, степени адаптации произрастающих на ней растений и целого ряда других факторов. Выбор конкретной технологии для обработки загрязненного участка зависит от химической структуры загрязняющих примесей и других характеристик [363]. Очистку почв, загрязненных ионами тяжелых металлов, традиционно осуществляют с применением земляных работ – снятия пластов загрязненной почвы с дальнейшим их размещением в местах складирования опасных отходов или на участках для рекультивации [363]. Все методы можно разделить на три

группы: ограничение, Ex situ и In situ обработка (Табл. 1.2).

Методы ограничения распространения загрязнителя в почве способствуют предотвращению интродукции тяжелых металлов и других загрязнителей в природную среду за счет удержания загрязнителя в строго определенном месте. Применение Ex situ методов ограничено из-за необходимости специально оборудованных площадок. In situ методы могут быть эффективными в восстановлении почв от тяжелых металлов только при правильном их сочетании. Для снижения степени токсичности загрязненной почвы тяжелыми металлами также может применяться выщелачивание легкоподвижных и перевод остальных металлов в неподвижную форму, так как трансформация многих металлов ($\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{CH}_3\text{-Hg}^+$), как правило, приводит к образованию более токсичных соединений [112].

Следует отметить, что применяемые технологии ограничения распространения тяжелых металлов в почве приводят лишь к их стабилизации в загрязненной среде. Методы отмывания почвы могут усложнять экологическую обстановку за счет использования жестких химико-технологических процессов с применением агрессивных реагентов [112, 323, 352, 103, 357, 356]. К тому же медленная кинетика десорбции металлов из почвы требует длительного периода отмывания с применением насосного оборудования [360]. Данные методы очистки не всегда эффективны и менее рентабельны по сравнению с экологически безопасными биологическими методами обработки почвы, загрязненной металлами [112, 103]. Существует мнение [112, 103, 357], что биологические способы ремедиации почв из-за их постоянного совершенствования и удешевления, должны со временем заменить традиционные методы.

В качестве примера физических и химических способов очистки почв, загрязненных тяжелыми металлами, можно рассмотреть такие приемы, как физическая адсорбция загрязненных веществ почвами [159], добавление сорбентов-мелиорантов [99], удаление верхнего слоя почвы и замена его другим [63, 104], внесение извести, цеолитов и органических удобрений [57, 67]. В

Таблица 1.2 – Современные технологии по очистке загрязненных тяжелыми металлами почв

Методы		Область применения, эффективность удаления металлов (η)	(+) Достоинства метода (-) Недостатки метода	Стоимость метода
Биологическая « <i>In situ</i> » очистка почв	Фиторемедиация	Очистка почвы за счет выращивания некоторых видов растений на загрязненном участке грунта, $\eta \approx 85-99\%$	(+) низкая стоимость, экологичность, высокая эффективность очистки почв от тяжелых металлов, переработка биомассы отработанных растений (-) длительность процесса очистки почвы, ограничение использования растений по сезонам года	≈ 20 \$ за 1 м ³ почвы
Химико-физическая « <i>In situ</i> » обработка почв	Электрокинетическая обработка	Удаление тяжелых металлов из почвы за счет электрофореза и электроосмоса, $\eta \approx 80-99\%$	(+) высокоэффективная очистка почвы (-) высокая стоимость, может успешно применяться только для глинистых и суглинистых, насыщенных влагой частично или полностью (-) образование нежелательных продуктов	$\approx 100-170$ \$ за 1 м ³ почвы
	Электрохимическая	Удаление тяжелых металлов из почвы за счет электролиза воды, электрокоагуляции, реакции электрохимического окисления и электрофлотации, $\eta \approx 90-100\%$	(+) качественное обеззараживание почвы (-) высокая стоимость	$\approx 100-250$ \$ за 1 м ³ почвы
	Отмывание	Удаление водорастворимых соединений тяжелых металлов из почв, $\eta \approx 75-85\%$	(+) качественное обеззараживание почвы (-) использование жестких химико-технологических процессов с применением агрессивных реагентов	≈ 200 € Евро/тонна
	Витрификация	Остеклование загрязнителя при высокой температуре, $\eta \approx 90-95\%$	(+) разложение и стабилизация металлов (-) высокая стоимость	$\approx 350-900$ \$/тонна
Химико-физическая « <i>Ex situ</i> » обработка почв	Химическая экстракция	Выделения опасных загрязнителей (тяжелых металлов) из почвы, $\eta \approx 85-95\%$	(-) применение технологических установок промышленного масштаба (-) использование химических препаратов	$\approx 100-350$ \$/тонна
	Физическая сепарация	Сбор загрязняющих веществ в более мелкие концентрированные объемы, $\eta \approx 75-95\%$	(+) использование относительно негабаритного оборудования (-) необходимы специально оборудованные площадки	$\approx 50-240$ \$/тонна
	Промывка земли	Промывание почвы водой для удаления загрязняющих веществ, $\eta \approx 90\%$	(+) отсутствие жестких химико-технологических процессов с применением агрессивных реагентов (-) сложный состав почв (по тяжелым металлам) затрудняет разработку состава промывной жидкости	$\approx 100-300$ \$/тонна
	Отверждение / стабилизация	Инкапсуляция или иммобилизация металлов	(+) создание композитных материалов устойчивых к выщелачиванию (-) влияние природных условий на долгосрочность иммобилизации загрязняющих веществ	$\approx 70-300$ \$/тонна
	Пирометаллургическая обработка	Удаление высоких концентраций загрязнителей в почвах, $\eta \approx 80-95\%$	(-) необходимы специально оборудованные площадки	$\approx 200-9000$ \$/тонна
Ограничение	Использование геоконтейнеров	Предотвращение или ограничение миграции загрязнений, $\eta \approx 75-95\%$	(+) предотвращают интродукцию высокотоксичных ионов металлов в объекты природной среды (-) стабилизация металлов в загрязненной среде	$\approx 18-75$ \$/тонна
	Механическая изоляция			$\approx 15-85$ \$/тонна
	Герметизация			$\approx 65-300$ \$/тонна

качестве основного недостатка данных методов может называть аккумуляцию тяжелых металлов в почве и изменение ее физико-химических показателей.

Шламонакопители и хвостохранилища как составная часть техногенного ландшафта занимают особое место в рамках исследований по рекультивации нарушенных земель, в частности при разработке путей и методов их рекультивации. Основной акцент при выборе направления рекультивации шламонакопителей сделан на технологических, механических и физико-химических способах борьбы с пылением, разработанных и рекомендованных на объектах цветной металлургии.

Основными этапами рекультивации хвостохранилищ являются горнотехнический и биологический (Рис. 1.9). Задачей горнотехнической рекультивации является восстановление природного ландшафта и возможная подготовка к следующему этапу рекультивации. Биологическая рекультивация предусматривает комплекс мелиоративных и агротехнических мероприятий по восстановлению плодородия и хозяйственной ценности земель. Мелиорация включает в себя известкование, гипсование, промывку, пескование, глинование и другие приемы, направленные на улучшение химических и физических свойств рекультивационного слоя. Агротехнические приемы предусматривают систему обработки и удобрения хвостового слоя, посадку растений и так далее. Обычно биологический этап рекультивации длится от 4 до 10 лет.

Следует отметить, что мелиорация созданного рекультивационного слоя проводится на биологическом этапе рекультивации земель перед посевом трав путем внесения минеральных удобрений или биогумуса.

Несмотря на приоритет создания на хвостохранилищах растительного покрова из травянистых видов, в отдельных случаях могут найти применение также древесные и кустарниковые породы. Ландшафтное оформление больших территорий может предусматривать озеленение откосов и создание системы лесополос на площадях с посевом трав.

Лесные насаждения, созданные на нарушенных территориях, выполняют несколько функций: защищают ландшафты от развития водной и ветровой

эрозии; способствуют улучшению гидрологического режима; снижают интенсивность загрязнения окружающих территорий [202].

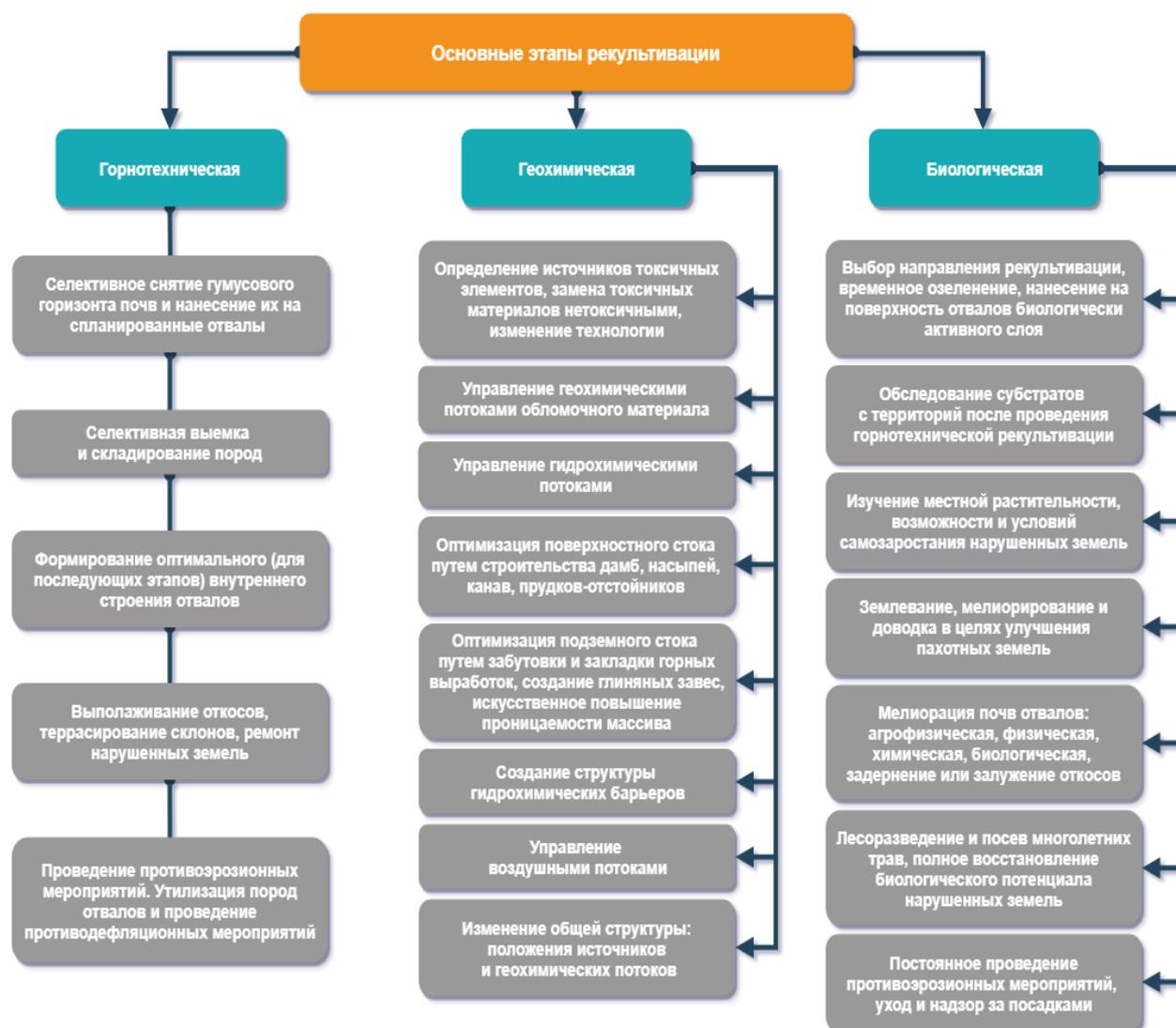


Рисунок 1.9 – Этапы рекультивации хвостохранилищ

Лейтмотивом отечественных и зарубежных исследований проблемы биологической рекультивации хвостохранилищ является обязательное формирование рекультивационного слоя и испытание видов, не требовательных к экологическим факторам среды обитания, тем не менее способных сформировать достаточно мощную корневую систему, скрепляющую песчаные частицы, и развить фотосинтетическую поверхность, обеспечивающую поддержание газового состава атмосферы.

При биологической рекультивации хвостов обогащения медной,

молибденовой, свинцовой и цинковой промышленности в США широко применяется нанесение потенциально плодородного грунта мощностью до 0,8 м, внесение минеральных удобрений и бытовых отходов сточных вод в количестве от 60 до 325 кг/га с последующим аэросевом. Применяется также способ химико-биологической стабилизации поверхности, то есть обработка химическими реагентами после посева. Последняя стимулирует всхожесть и развитие растений.

Первые исследования по биологической рекультивации хвостохранилищ в нашей стране касались в основном предприятий цветной металлургии, где хвосты, как правило, токсичны для растений и поэтому являются более трудным объектом рекультивации, чем подобные объекты обогащения руд черных металлов.

Первым этапом биологических исследований при разработке технологии рекультивации и подборе видов растений является изучение процессов самозарастания. Последнее является своеобразным индикатором пригодности субстратов для биологического освоения.

При изучении процессов самозарастания на хвостохранилищах предприятий цветной металлургии установлено, что заселение их высшими растениями либо отсутствует, либо протекает крайне медленно [300].

Рекультивация намывных дамб хвостохранилища Зырянского свинцового комбината проведена с использованием регулярного полива песков. Это обеспечило благоприятные условия для произрастания костреца, пырея, эспарцета, а при минимальном добавлении грунта и без полива успешно культивируются ячмень, пшеница, клевер, люцерна и ряд других культур.

Перспективным способом биологической рекультивации хвостохранилищ Криворожского бассейна предложено считать восстановление их под орошаемые земли. После планировки поверхности хвостохранилища рекомендовано создание закрытой сети орошения, нанесение 30–40 см почвенного слоя и 2–3-летнее выращивание кормовых трав с последующим переводом этих площадей под зерновые или овощные культуры. Откосы в этом случае предлагалось закрепить лесными культурами.

В зарубежных исследованиях анализируются общие и специфические черты

отходов обогащения: недостаток питательных веществ, кислая или щелочная среда, неблагоприятные для растительности физические свойства, радиоактивность. Приводятся данные по целесообразности нанесения плодородных или потенциально плодородных пород в сочетании с мелиорантами, по формированию экранирующего (капилляропрерывающего) слоя; рациональной мощности рекультивационного слоя; подбору ассортимента травянистых и древесных видов [314, 345, 388, 385, 189].

Опыт рекультивации хвостохранилища Северного ГОКа заключался в нанесении на поверхность слоя лессовидных суглинков, отрабатываемых в Анновском карьере.

К настоящему времени специалистами ГИКФ РАН разработан не только метод химического закрепления пылящих поверхностей хвостохранилища водной дисперсией латексов с помощью карьерных оросительных машин УМП-1, но и химико-биологический – с использованием волоснеца песчаного. На первых этапах рекультивацию предложено осуществлять на слое торфа толщиной 0,3–0,5 м.

Важным прогрессивным шагом вперед в деле рекультивации техногенных территорий, в частности хвостохранилищ, явилась разработка полимерного покрытия «биорекулат», применение которого обеспечивает противоэрозионную стойкость хвостов и нормальные воздушный и водный режимы для прорастания семян. При этом в 10 раз снижаются затраты на восстановление растительного покрова по сравнению с рекультивацией на фоне создаваемого рекультивационного слоя из органических материалов. Сформировавшаяся дернина прекратила пыление, в результате территория хвостохранилища АНОФ-1, находящегося в черте г. Кировска, отнесена к пригодной для гражданского строительства [77].

Также существует способ рекультивации хвостохранилищ, включающий размещение на их поверхности дренажного слоя из песчано-обломочной массы, водоупорного слоя, затем слоя почвенной массы, создание системы дренажных водоотводящих канав, отличающийся тем, что предохранение почвенного слоя от

загрязнения достигается путем уменьшения эрозии водоупорного слоя при рекультивации хвостохранилищ, содержащих токсичные отходы. Между слоем почвенной массы и водоупорным слоем дополнительно укладывают слой песчано-обломочной массы, при этом водоупорный слой укладывают с уклоном до 2° от центра рекультивируемого хвостохранилища к его границам.

Одним из направлений рекультивации техногенных грунтов является биорекультивация с присутствием процесса микробного выщелачивания, которое признано эффективной альтернативой традиционным физическим и химическим методам обогащения руд благодаря значительному сокращению пагубного воздействия на окружающую среду, снижению потребления энергии и прочих прямых затрат.

За последние десятилетия в мире промышленное применение микроорганизмов с целью извлечения ценных компонентов из руд достигло достаточно широких масштабов. Компаниями стран Северной и Южной Америк, Африки, Австралии активно используются бактериально-химические технологии добычи меди, кобальта, никеля, золота, цинка, урана, являющиеся высококонкурентными по отношению к традиционным технологиям добычи и обогащения этих минералов. Применение данной технологии для переработки хвостохранилищ (в том числе от добычи и переработки урановой руды) комплексно решает экологическую проблему (полное обеззараживание территории от радиоактивного излучения) и позволяет извлечь ценные минералы из отвальных пород и хвостов для возврата этих минералов в хозяйственный оборот.

На наш взгляд, одним из наиболее перспективных методов восстановления техногенных грунтов с позиции близости к биосферным процессам самовосстановления является метод фиторемедиации, который находится в фазе бурного развития и открывает новые возможности очистки почв от тяжелых металлов при помощи растений.

Известно [119], что растительные организмы чувствительны к составу окружающей среды и активно реагируют на изменение ее состояния. Причем

влияние техногенных факторов в одинаковой степени испытывают как культурные растения, так и сорняки. Но последние, в силу большей устойчивости, часто оказываются лучше приспособленными к условиям техногенного загрязнения. Многие дикорастущие растения нормально переносят высокие концентрации токсических веществ в почве, атмосфере и активно накапливают их в своих тканях без видимого ущерба для жизнедеятельности. Все это позволяет рассматривать их в качестве перспективных аккумулянтов-фиторемедиантов, а исследования в этой области считать целесообразными с точки зрения получения эффективных технологий ремедиации техногенных грунтов.

1.4. Обзор методов очистки поверхностных стоков от тяжелых металлов

В настоящее время катастрофически увеличивается количество различных водоемов, основных и малых рек, где качество воды оценивается как неудовлетворительное практически для всех видов пользования. Проблема обработки стоков актуальна во многих местах, где на относительно малых площадях сконцентрировано большое количество требующих очистки вод различного происхождения [263, 278]. Наибольший вред различного рода стоки приносят рекам и природным водоемам, так как в них попадают как отходы производств, так и недоочищенные, хлорированные стоки, из-за чего происходит эвтрофирование водных объектов.

Кроме того, недоочищенные или вовсе неочищенные поверхностные и промышленные стоки вносят в водоемы и подземные воды тяжелые металлы и другие загрязнители в концентрациях, опасных для водных экосистем и здоровья человека, контактирующего с загрязненными водами или потребляющего их.

Существующие методы очистки сточных вод (Табл. 1.3), как правило, не вполне соответствуют необходимым требованиям. Основным недостатком и значимой сложностью распространенных технологий очистки промышленных стоков является низкая экономическая эффективность, обусловленная, в первую очередь, энергоемкостью оборудования.

Таблица 1.3 – Характеристика методов очистки поверхностных сточных вод

Методы	Область применения, эффективность удаления металлов (η)	(+) Достоинства метода (-) Недостатки метода	Стоимость метода
Фиторемедиация	Очистка сточных вод с применением растений-биоаккумуляторов $\eta \approx 90-99\%$	(+) экологичность, возможность переработки биомассы отработанных растений-макрофитов (-) ограничение использования растений по сезонам года, высокие концентрации металлов могут быть токсичны для растений-макрофитов, необходимы достаточно большие площади	Зависит от конструкции и площади сооружений
Адсорбция / абсорбция	Поглощение, очистка и разделение веществ $\eta \approx 80-95\%$	(+) селективное извлечение компонентов; зачастую отсутствие аппаратного оформления (-) высокая стоимость метода при высоких концентрациях металлов в стоке	Зависит от стоимости сорбента
Ионный обмен	Для стоков с часовым расходом до $500 \text{ м}^3/\text{ч}$ и концентрацией металлов до $50 \text{ мг}/\text{дм}^3$ $\eta \approx 98-99\%$	(+) эффективность, экологичность, получение на выходе чистой воды с минимальными остаточными концентрациями металлов (-) повышенная стоимость метода, сложность в эксплуатации, дефицит ионообменных смол, необходимость регенерации ионитов	До $125 \text{ р}/\text{м}^3$
Электродиализ	Для стоков с концентрацией металлов от 2500 до $15000 \text{ мг}/\text{л}$ $\eta \approx 96-98\%$	(+) возможность утилизации ценных компонентов (-) необходима предварительная очистка сточных вод от органики, масел, солей жесткости, ПАВ; достаточно большой расход электроэнергии, дефицитность мембран, сложность эксплуатации, отсутствие селективности	Расход энергии при очистке стоков составляет $7 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$

Флотация	Метод применяется для выделения коллоидных взвесей, мелких твердых частиц и растворенных веществ $\eta \approx 98 \%$	<p>(+) относительно невысокие эксплуатационные затраты, простота оборудования, выделение определенных примесей</p> <p>(-) использование реагентов для повышения гидрофобности загрязнителей</p>	До 86 р/м ³
Электрофлотация	Метод применяется для очистки сточных вод от взвешенных веществ, тяжелых металлов, смолистых веществ, суспензий $\eta \approx 87-95 \%$	<p>(+) способность выделения тяжелых металлов, загрязняющие вещества собираются в верхней части жидкости</p> <p>(-) необходимость разбавления высококонцентрированных растворов, незначительное снижение металлов в очищаемых стоках, дефицитных материалов</p>	До 58 р/м ³
Электрокоагуляция	Применяется для стоков с расходом до 80 м ³ /ч, с концентрацией металлов до 30 мг/л $\eta \approx 60-90 \%$	<p>(+) отсутствие необходимости в реагентах, компактность установок, низкая чувствительность к изменениям среды в процессе очистки</p> <p>(-) повышенный расход электроэнергии</p>	Расход электроэнергии и составляет 0,05...0,5 кВт·ч/т воды, при скорости потока воды между пластинами не менее 0,5 м/с.
Обратный осмос	Рекомендуется использовать для очистки стоков после предварительного осветления $\eta \approx 99,6 \%$	<p>(+) высокая степень очистки стоков</p> <p>(-) высокие эксплуатационные расходы на содержание, необходимость предварительной очистки</p>	Для очистки стоков нет данных

В настоящее время применение гидрботанического способа с высшей водной растительностью рассматривается как самостоятельный высокоэффективный метод очистки сточных вод [176, 177, 236, 250, 319]. По предложению ПНИУИ (ОАО Подмосковный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт) этот метод получил название «ботанический», а очистные сооружения – «ботанические площадки». Ботанические площадки представляют собой весьма эффективное средство для очистки шахтных вод, сточных шахтных вод бытовых комбинатов и других объектов, расположенных вне города и поселка, а также для глубокой доочистки канализационных вод городов и промышленных предприятий [106].

Очистку воды на ботанических площадках обеспечивает комплекс факторов: кислород атмосферы, солнечные лучи, почва, высшие растения, водоросли, микроорганизмы, простейшие организмы, черви [266]. Высшие растения имеют здесь наибольшее значение, являясь субстратом, на котором собираются взвешенные вещества и формируется активный ил. Их корневые и листовые выделения существенно ускоряют разложение органических веществ, насыщение воды кислородом и очищение окружающего воздуха от газообразных продуктов разложения ингредиентов [117, 161–171].

Исключительно интересные исследования проведены на лимнологической станции в г. Крефельде (Германия). Здесь установлен факт усиленного поглощения камышом озерным некоторых органических веществ, в частности фенола и двадцати его производных, а также ряда веществ, поступающих со стоками промышленных предприятий. Проведены многосторонние исследования поглотительной мощности камыша в связи с различного рода его физиологическими, анатомическими и морфологическими особенностями. Результаты санитарно-гигиенических исследований позволили провести инженерные работы по подготовке питьевой воды и очистке сточных вод некоторых фабрик и заводов с использованием камыша озерного. Это растение в концентрированных растворах увеличивало поглощаемость меди в 2,5 раза, кобальта – в 8 раз, марганца – в 10 раз, хрома – в 50 раз, ванадия – в 25 раз.

Применение данного растения обуславливается еще и тем, что камыш озерный не вызывает вторичного загрязнения, так как его стебли состоят в основном из аэренхимы и покрыты восковым налетом, благодаря чему не тонут, а выносятся на берег.

Для очистки стоков, содержащих тяжелые металлы, используется также комбинированное воздействие тростника и активируемых им микроорганизмов. Отмечается, что накопление прибрежно-водными растениями вторичных прудов-отстойников, хвостохранилищ обогатительных фабрик меди, цинка, натрия и других химических элементов в 10–15 раз превышает накопление их растениями незагрязненных водоемов. При этом каких-либо признаков угнетенного действия сточных вод обогатительных фабрик на растения не наблюдается.

Практика эксплуатации биогидроботанической очистки общего стока производственных слабозагрязненных сточных вод предприятий, сложного химического комплекса по двухступенчатой схеме (канал-пруд) показала высокую ее эффективность как в теплый, так и в холодный период года [138]. Поскольку в зимнее время поглощение веществ растениями не происходит, то очистка осуществляется за счет химических и микробиологических процессов. Так, например, в воде и илах пруда хвостохранилища число микроорганизмов ничтожно (200–400 кл/мл), в то время как в воде биологического пруда их количество возрастает в сотни (50–80 тыс. кл/мл), а в илах в десятки тысяч раз (200–400 млн кл/мл). Несмотря на наличие таких токсичных компонентов, как ионы тяжелых металлов и цианиды, в воде отстойных прудов при обогатительных фабриках обитает разнообразная микрофлора.

Очистка воды от ионов металлов при гидробиологическом способе зоочистки может происходить также за счет микробиологического окисления металлов переменной валентности, так, гетеротрофные микроорганизмы, для которых окисление органического вещества является основным источником получения энергии, осуществляют окисление трехвалентного мышьяка в нерастворимый пентавалентный.

Наряду с высшей водной растительностью ионы металлов поглощаются другими гидробионтами. Так, водоросли способны концентрировать металлы в своих клетках и при отмирании накапливать их в илах. В отличие от микроорганизмов они не обладают развитой системой гидролитических ферментов, поэтому их влияние на содержание элементов в воде определяется ассимиляционной функцией. Будучи автотрофами, водоросли накапливают в водоемах значительную биомассу, служащую после отмирания источником питания для гетеротрофных микроорганизмов.

Очистка и доочистка воды гидрботаническим способом – это сложный процесс, обусловленный комплексом физико-химических и биологических реакций. Химические реакции ведут к соосаждению металлов в результате сорбции и образования нерастворимых солей. Часть ионов металлов поглощается живыми организмами, в результате чего их концентрация в воде снижается. Однако удержание металлов организмами носит временный характер, так как после их отмирания и минерализации металл может оказаться в водной фазе или донных отложениях. Химическая же связь металлов с белком достаточно прочна, поэтому следует ожидать, что металлы выпадут вместе с осажденным органическим веществом.

Из анализа опыта применения гидрботанического способа [372] видно, что перспектива использования макрофитов для очистки вод от ионов металлов и органических соединений в сточных водах несомненна.

В нашей стране и за рубежом проводятся исследования, направленные на изыскание и внедрение в практику новых методов биологической очистки, позволяющих добиться лучших результатов очистки и сохраняющих возможность естественного биоценоза при попадании в реки и озера стоков, что является одним из самых серьезных вопросов защиты биосферы.

Из наиболее распространенных способов доочистки поверхностных стоков можно назвать выдерживание их в биологических прудах-отстойниках, в которых концентрация загрязнителей в течение того или иного периода времени снижается до требуемых норм за счет естественного процесса самоочищения, который

осуществляется микроорганизмами, водорослями, беспозвоночными организмами и высшими водными растениями (ВВР).

Высшая водная растительность регулирует качество воды благодаря не только фильтрационным свойствам, но и способности поглощать биогенные элементы. Способность ВВР к накоплению, утилизации, трансформации многих веществ делает их незаменимыми в общем процессе самоочищения водоемов.

Получаемые данные проведенных работ по очистке и доочистке сточных вод с помощью ВВР по степени доочистки сточных вод после биопрудов с высшей водной растительностью соответствуют и отвечают требованиям и санитарно-гигиеническим показателям, предъявляемым к качеству воды, выпускаемой в естественные водоемы или подаваемой в систему оборотного водоснабжения или для различных технологических целей.

Практика эксплуатации биопрудов с высшей водной растительностью показала ее высокую эффективность и надежность. Независимые источники и хозяйственники сходятся во мнении, что «традиционные» затраты по очистке воды более чем на порядок выше по сравнению с технологией с высшей водной растительностью [138].

Для интенсификации процесса очистки стоков, в основном в безморозные периоды, многие исследователи предлагают использовать культуру высшей водной растительности, способную к быстрому росту, размножению и интенсивному поглощению из водной среды практически всех биогенных элементов и их соединений [138].

Одним из самых экономически эффективных способов очистки (доочистки) является биологический метод с применением тропического цветкового растения – эйхорнии (водного гиацинта) – представителя высшей водной растительности, учитывая способность к быстрому росту при периодическом удалении излишков.

Эйхорния, как и все высшие водные растения, способна в значительных количествах накапливать тяжелые металлы (свинец, ртуть, медь, кадмий, никель, кобальт, олово, марганец, железо, цинк, хром), а также радионуклиды (цезий,

стронций, церий, кобальт). При этом их концентрации в растительной ткани могут быть в сотни (железо, стронций), тысячи (ртуть, медь, кадмий, цезий), сотни тысяч раз (цинк, марганец) выше их содержания в воде [235].

Степень доочистки сточных вод после биопрудов с ВВР соответствует требованиям к качеству воды, выпускаемой в естественные водоемы или подаваемой в систему оборотного водоснабжения хозяйства, для различных технических целей, и санитарно-техническим показателям [331].

Также применение гидрботанического способа при совместной очистке промышленных и хозяйственно-бытовых стоков позволяет создать систему замкнутого оборотного водоснабжения предприятия.

В работах [340, 348, 72, 316, 355, 341, 325, 346, 358, 291, 360, 368, 109, 369, 339, 71, 74, 27, 222, 127, 116, 353, 115] выделяют поверхностные, инфильтрационные и наплавные конструкции биоплато. В качестве поверхностного биоплато используют инженерные сооружения или естественные заболоченные территории со свободным движением воды через сообщества воздушноводной и укоренившейся погруженной растительности. Инфильтрационные биоплато представляют собой земляные фильтрующие сооружения с загрузкой из щебня, гравия, керамзита, песка и других материалов.

Фильтрация сточной воды может осуществляться как в горизонтальном, так и в вертикальном направлениях. На поверхности загрузки высаживаются наиболее стойкие древесно-кустарниковые и / или травянистые растения. Очистка сточных вод осуществляется за счет жизнедеятельности земноводных растений-макрофитов, микроорганизмов биопленки и ризосферы, а также грибов и актиномицетов ризосферы корней и в пласте перегноя, который постепенно формируется. Применяются также наплавные биоплато, при этом на поверхности плавающих в воде матов, которые изготавливают из синтетических волокон, высаживают травянистые многолетние растения, которые образуют развитую корневую систему. Наплавные биоплато хорошо зарекомендовали себя в очистке вод от плавающих примесей (пены, СПАВ, нефтепродуктов).

Известны искусственно созданные биоплато открытым зеркалом воды,

которые преимущественно предназначены для очистки сточных вод, где в качестве водных растений используют ирис, рогоз, касатик, рдест, тростник озерный, стрелолист с плотностью посадки 1–15 растений на 1 м². Вид растений выбирают в зависимости от природы загрязнений. Биоплато заполняют водой до уровня от 0,3 до 1,5 м при скорости течения 0,005–0,01 м/с [293]. Эффективность работы таких открытых биоплато снижается в осенне-зимний период (до 70 % [360]), но качество очистки не ухудшается выше ПДК для выпуска очищенной воды в естественные водоемы [363].

В Украине использование ВВР на разных типах биоплато – инженерно-биологических сооружений, которые обеспечивают очистку и доочистку хозяйственно-бытовых, производственных сточных вод и загрязненного поверхностного стока, не требуя (или почти не требуя) затрат электроэнергии и использования химических реагентов при незначительном периодическом эксплуатационном обслуживании, – началось еще в прошлом веке. В Институте гидробиологии НАНУ (г. Киев) было предложено и исследовано использование биоплато как сооружения доочистки воды в каналах, по которым транспортируется вода из Днепра для водообеспечения таких регионов, как Крым, Донбасс, а также для других отраслей [358, 355]. Широкое изучение и внедрение биоинженерных сооружений с использованием ВВР выполняется в Институте экологических проблем (г. Харьков).

В научно-инженерном центре (НИЦ) «Потенциал-4» работы по разработке технологии доочистки и водоотведения возвратных вод с применением ВВР в закрытом биоплато гидропонного типа начаты в 1990 г. НИЦ «Потенциал-4» предложены разные типы инженерно-биологических сооружений на основе закрытого биоплато гидропонного типа (ЗБГТ). ЗБГТ используется в разработках и технологиях очистки сточных вод как водоохранное сооружение, которое объединяет основные элементы очистки с использованием иммобилизованной на инертном субстрате микрофлоры и высших водных растений и водоотведение доочищенных возвратных вод в водоем непосредственно или опосредованно (через поток грунтовых вод) при наличии благоприятных гидрогеологических

условий площадки, на которой обустривают ЗБГТ.

Особенностью ЗБГТ является регулирование качества воды с помощью искусственно созданного гидробиоценоза, качественные и количественные характеристики составных компонентов которого формируются под непосредственным действием ВВР в выполненном согласно инженерным расчетам сооружении без открытого зеркала воды.

Научно-инженерным центром «Потенциал-4» вместе с Институтом гидробиологии НАНУ выполнены многолетние исследования разных типов ЗБГТ, на основе которых Институтом гигиены и медицинской экологии ЗБГТ признано сооружением, обеспечивающим нормативное качество возвратных вод для водоемов хозяйственно-питьевого и рыбохозяйственного использования. В основу технологии утепленного ЗБГТ положено как использование естественных процессов самоочищения, присущих водным и околородным экосистемам, так и управление этими процессами на основе расчетов, базирующихся на учете внешних факторов (температуры воды и воздуха, рН и Eh среды, периода года, гидравлической нагрузки на сооружения, начальной концентрации растворенного в воде кислорода и загрязняющих веществ воды, которая подается на очистку), а также технологических параметров биоплато (площади и материала эффективных поверхностей как субстрата прикрепления для разнообразных водных организмов: бактерий, актиномицетов, грибов, простейших и одноклеточных водорослей, ракообразных, червей, насекомых и мшанок; внесение в период запуска биопрепаратов с селективно подобранными гидробионтами-биодеструкторами для конкретных типов загрязнений в водах, которые подлежат очистке) [45]. Наиболее важными характеристиками искусственно сформированного биоценоза макрофитов и микроорганизмов в биоплато являются общая площадь биоплато, которую занимают растения, их видовой состав и численность на 1 м², время контакта потока воды с биоценозом, режим эксплуатации биоплато.

Разработаны разные конструкции биоплато (одно- и двухъярусные, одно- и многоступенчатые, прямоугольной, овальной и произвольной формы),

позволяющие осуществлять эффективную очистку и водоотведение доочищенных вод в поток грунтовых вод или непосредственно в водоем [235]. Использование принципов ландшафтного дизайна при проектировании и строительстве сооружений биоплато позволяет широко использовать декоративные возможности сооружений для улучшения эстетических характеристик окружающих территорий.

Кроме своих функций как биоинженерных сооружений, ЗБГТ, как высокопродуктивная экосистема, создает пространственную неоднородность в существующих обедневших антропогенно-природных ландшафтах, предоставляет дополнительные места обитания и пищевые ресурсы для многих видов флоры и фауны, которая, в свою очередь, создает благоприятные условия для поддержки биоразнообразия [360, 352].

В таблице 1.4 приведена эффективность очистки от загрязнений в биоинженерных сооружениях на основании анализа зарубежной и российской литературы [18, 106, 109, 115, 116, 138, 178-180, 291, 326, 328, 339, 346 и др.]

Таблица 1.4 – Эффективность очистки от загрязнений в биоинженерных сооружениях

Сооружения	Степень очистки, %	
	Взвешенные вещества	Тяжелые металлы
Фильтрационные склоны	40–70	52–65
Фильтрационные каналы	35–68	40–70
Биоплато	50–85	60–90
Биопруды	72–98	70–99
Фитофильтры	65–97	65–90

Выбор типа биоинженерных сооружений зависит от технологических, территориальных, климатических факторов и их сочетаний. Одной из проблем биоинженерных сооружений является их использование в зимний период, а именно: низкие температуры могут привести к замерзанию трубопроводов, снижению биологической активности растений, скорости осаждения, количества кислорода в воде. Возникает необходимость применения видов растений, устойчивых к низким температурам и вегетирующих круглый год.

Выводы по главе 1

1. Краткая характеристика состояния и основные тенденции развития медной промышленности указывают на увеличение добычи и переработки медьсодержащих руд как на Южном Урале, так и в России в целом. На территории Южного Урала находится более 20 месторождений медьсодержащих руд с общим запасом меди от 49 до 4050 тыс. т. По запасам меди месторождения Южного Урала можно расположить в следующие ряды в убывающем порядке: Гайское → Михеевское → Томинское → Подольское → Юбилейное → Узельгинское → Александрийское → Ново-Учалинское. Объемы добычи медно-цинковых, медно-порфировых и медноколчеданных руд в Челябинской области составляет 3520, 4525 и 3560 тыс. т соответственно.

2. Горное производство способствует комплексному загрязнению окружающей среды в геотехнических системах за счет пылегазовых организованных и неорганизованных выбросов в объеме более 300 тыс. т в год, содержащих диоксид серы (SO_2), частицы тяжелых металлов и другие загрязняющие вещества и образования сульфатных вод.

3. Анализ литературных данных и патентных источников, посвящённых проблемам восстановления компонентов окружающей среды, свидетельствует о том, что, несмотря на множество технологических решений, ни одно из них не является универсальным и каждое характеризуется рядом недостатков: для очистки загрязнённых почв – экономическая нецелесообразность, использование жестких химико-технологических процессов с применением агрессивных реагентов, необходимость в специально оборудованных площадках, влияние природных условий на долгосрочность иммобилизации загрязняющих веществ; для очистки поверхностных стоков – высокие эксплуатационные расходы на содержание оборудования, необходимость предварительной очистки, повышенный расход электроэнергии, необходимость разбавления высококонцентрированных растворов, использование реагентов для повышения

гидрофобности загрязнителей, необходимость в предварительной очистке сточных вод и т. д.

4. Для разработки технологических решений, способствующих комплексному восстановлению окружающей среды в зоне влияния горнодобывающих и горно-перерабатывающих производств, возрастает роль ряда геоэкологических исследований в сложных геотехнических системах. Предлагаемые технологии должны обладать низкой стоимостью и конструктивно сочетаться с ландшафтами за счет использования природных сорбентов, водных растений, многолетних трав и кустарниковых растений.

Очистка поверхностных стоков с применением природных сорбентов и макрофитов может быть высокоэффективной и экономически целесообразной по сравнению с традиционными методами очистки при правильном подборе как сорбентов, так и растений.

Очистка загрязненных тяжелыми металлами почв многолетними травами и кустарниковыми растениями может иметь ряд преимуществ перед другими способами их очистки: безопасность для окружающей среды; низкая себестоимость; отсутствие необходимости транспортировки почвы; возможность экстракции ценных металлов (Cu, Ni, Au) из растений; высокоэффективность очистки при рассеянном загрязнении почв; возможность одновременной очистки как почв, так и формирующихся на них загрязненных поверхностных стоков.

ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВАНИЯ ВЫБОРА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГЕОТЕХНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Развертывание деятельности и развитие в ней человека привели к небывалым изменениям и открытию новых возможностей воплощения ее результатов в различных формах производственных и технологических процессов. Сложные технологические процессы предполагают становление новых – междисциплинарных – научных направлений, основной задачей которых становится изучение изменений жизнеобеспечивающих ресурсов геосферных оболочек под влиянием природных и антропогенных факторов.

Наш анализ разработки технологий комплексного восстановления (ревитализации (от лат. *re...* – возобновление и *vita* – жизнь, дословно: возвращение жизни) – понятие, используемое в научной и практической деятельности, характеризующее процессы восстановления, оживления, воссоздания) техногенно-нарушенных территорий в районах добычи и переработки медных руд мы начнем с уточнения содержания понятий «Геотехническая система», «Биологический пруд», «Макрофиты», «Поверхностные сточные воды», «Фиторемедиационные сооружения», «Сорбционно-габионный модуль», «Ремедиация», «Биополотно», «Фиторемедиация», «Хвостохранилище», «Грунтобетон», «Теория нечётких множеств», «Водный объект», «Биогеохимическая активность видов», «Адаптация метода», «Утилизация отходов», «Отвалы», «Отходы». Обусловлено это тем, что любое понятие отражает те или иные аспекты реальности, поскольку человек «... *живет не только в предметном мире, но и в мире понятий, и они (понятия) во многом определяют нашу жизнь*». Человек постоянно уточняет и изменяет понятия, в рамках которых осуществляется и развивается его деятельность [221].

2.1. Методологический подход к решению вопроса очистки поверхностных сточных вод в фиторемедиационных сооружениях

Формирование технологических решений очистки поверхностных сточных вод в фиторемедиационных сооружениях следует осуществлять поэтапно.

На первом этапе необходимо оценить состояние поверхностных стоков в районах геотехнических систем, формирующихся в зоне влияния горных предприятий. Под *геотехническими системами* понимается совокупность природных объектов и технических сооружений (комплексов), находящихся в тесной взаимной зависимости [303, 82, 83]. *Поверхностными сточными водами* (дождевые, талые, поливомоечные) принято считать сточные воды, отводимые с селитебных территорий, территорий промышленных зон, строительных площадок и других объектов, образующиеся в результате выпадения атмосферных осадков, таяния снега, полива и мойки твердых покрытий [188]. Содержание тяжелых металлов в стоках таких геотехнических систем Южного Урала, как Гайская, Карабашская, Бурибайская, Медногорская и Сибайская, может варьировать в достаточно широких пределах: $\text{Cu} \approx 150$; $\text{Zn} \approx 800$; $\text{Cd} \approx 3\text{-}5$; $\text{Pb} \approx 3\text{-}5$; $\text{Fe} \approx 500$ и $\text{Ni} \approx 25$ мг/л.

На следующем этапе осуществляется подбор макрофитов, способных аккумулировать тяжелые металлы из поверхностных стоков. *Макрофиты* – водные фотосинтезирующие растения, плавающие на поверхности воды или погруженные в ее толщу [137].

Принципиально важно осуществлять подбор растений, наиболее часто встречающихся на Южном Урале. В условиях Южного Урала интересны для исследований такие растения, как аир обыкновенный, рогоз узколистный, сабельник болотный, рдест плавающий, кубышка желтая, рдест блестящий, рдест пронзеннолистный, рдест гребенчатый, уруть колосистая, роголистник темно-зеленый, кладофора сборная, хара обыкновенная, хара щетинистая. Особое внимание следует уделять фитоэкстракции тяжелых металлов макрофитами из водных растворов в зависимости от pH и температуры среды, а также

неотъемлемой частью исследований является оценка способности растений к накоплению тяжелых металлов с определением биогеохимической активности видов. Под **биогеохимической активностью видов** следует понимать способность того или иного вида накапливать в своем организме химические элементы, которая выражена в суммарных кларках концентрации [244].

Способность растений к накоплению тяжелых металлов рассчитывается по формуле:

$$K_n = \frac{C_{\text{раст.}}}{C_{\text{вода}}}. \quad (2.1)$$

Далее определяется влияние тяжелых металлов на процесс фотосинтеза и выход электролитов из клеток листьев водных погруженных растений.

Предлагаемое автором математическое моделирование позволяет определить оптимальную степень очистки поверхностного стока и необходимую массу растений на 1 м² биологического пруда. Варьируемыми факторами в этом случае могут являться: масса растений X_1 , концентрация катионов X_2 и pH раствора X_3 .

На следующем этапе осуществляется разработка **фиторемедиационных сооружений**, под которыми понимаются искусственные или природные заболоченные участки, биофильтрационные каналы, биофильтрационные склоны, биоплато, биопруды, фитофильтры [239].

Биофильтрационный канал представляет собой открытый канал небольшой глубины, засаженный водной растительностью и имеющий небольшой уклон для движения воды. Биофильтрационные каналы располагают вдоль улиц, парковочных площадок или по периметру жилой застройки.

Биофильтрационный склон мы определяем как засаженную растительностью площадку, имеющую незначительный уклон, предусмотренный для движения поверхностного стока. Движение воды происходит в тонкослойном режиме.

Биоплато представляют собой мелководную территорию произвольной конфигурации с зарослями высшей водной растительности, созданную в

пониженной части рельефа. В основном биоплато образуют заросли тростника обыкновенного, рогозов узколистного и широколистного, камыша озерного, элодеи. Чаще всего применяются для доочистки сточных вод.

Биологические пруды представляют собой естественные или искусственно созданные понижения рельефа, служащие для накопления поверхностного стока и его очистки в период пребывания в сооружении [239]. Очистка происходит в условиях, близких к естественному течению биохимических процессов, обеспечивающих самоочищение водоемов [141]. В отличие от биоплато пруды имеют большую глубину.

Фитофильтры для очистки поверхностных вод представляют собой пониженный участок территории, засыпанный фильтрующей загрузкой и засаженный растительностью.

Все перечисленные сооружения имеют ограниченную область применения, и выбор того или иного типа сооружений должен производиться применительно к конкретной территории с учетом климатических, топографических, геологических, гидрологических особенностей территории, а также экологических характеристик растений [239].

Для того чтобы техногенно-нарушенные территории можно было восстановить и запустить в хозяйственный оборот, следует действовать, руководствуясь рядом принципиальных положений: принципом оптимального соответствия использования отхода потребностям общества и природной среды; принципом энергоэффективности; принципом экономической эффективности.

Разработанное автором сооружение должно содержать последовательно расположенные от стока фильтрующие элементы, биопруд с высаженными водными растениями в виде комплекса гидатофитов, гидрофитов, гелофитов и водоотвод. Фильтрующие элементы должны быть представлены в виде фильтрационной секции, заполненной известняком, и сорбционно-габионных модулей, заполненных композитным сорбентом для кислых стоков, для стоков с более высоким рН следует предусматривать фильтрационные секции с гравием. Фильтрация через гравий будет способствовать предварительной очистке стоков

от мусора, а известняк и композитный сорбент повысят рН очищаемых стоков и будут способствовать их предварительной очистке от поллютантов. После очистки сток отводится в водный объект. Под **водным объектом** понимается сосредоточение вод на поверхности суши в формах ее рельефа либо в недрах, имеющее границы, объем и черты водного режима [183]. Переработка отработанных растений должна осуществляться за счет процессов пиролиза, сбраживания и фитомайнинга с получением побочных продуктов.

Площадь биопруда зависит от концентрации загрязняющих веществ, оставшихся в поверхностных сточных водах, и определяется по формуле, предложенной В.Г. Магомедовым:

$$S = \frac{QT_{к.опт}}{h}, \quad (2.2)$$

где S – площадь биопруда, м²; h – высота столба воды в сооружении, м (1,6, но не менее 0,5); Q – расход воды, поступающей на доочистку, м³/сут; $T_{к.опт}$ – оптимальное время контакта потока с макрофитами, при котором достигается требуемое снижение концентрации загрязняющих веществ, сут:

$$T_{к.опт} = \alpha_1 T_{к1} + \alpha_2 T_{к2} + \dots + \alpha_n T_{кn}, \quad (2.3)$$

где $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ – доли относительного содержания загрязнителей, превышающих ПДК;

$$\alpha_i = \frac{C_i}{\text{ПДК}_i} : \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{\text{ПДК}_i}, \quad (2.4)$$

где $T_{к1}, T_{к2}, \dots, T_{кn}$ – оптимальное время контакта потока с каждым загрязнителем, сут [160].

Общий экономический эффект определялся по формуле (2.5) и должен составлять не менее 20,0 тыс. руб. /100 м².

$$\mathcal{E}_{\text{общ}} = W_2 - W_1, \quad (2.5)$$

где W_1 – сумма приведенных затрат по предлагаемой технологии, руб.; W_2 – сумма приведенных затрат по существующей технологии, руб.

2.2. Методология комплексной ремедиации почв и атмосферных стоков

В данной работе под *ремедиацией* понимается восстановление изначальных показателей почвы, воды или воздуха при ликвидации последствий загрязнения или ослаблении воздействия на окружающую среду [26]. Значимыми для данной работы направлениями ремедиации являются методы биоремедиации и фиторемедиации. **Биоремедиация** – комплекс методов очистки почв и вод, основанный на использовании биохимического потенциала микроорганизмов (бактерий, грибов), водорослей, высших растений. **Фиторемедиация** (одно из направлений биоремедиации) – комплекс методов очистки почв, сточных вод и атмосферного воздуха с использованием зеленых растений.

В исследуемых геотехнических системах содержание тяжелых металлов имеет следующие пределы: в почвах – Zn \approx 3200, Cu \approx 5010, Cd \approx 25, Pb \approx 1520 и Ni \approx 310 мг/кг; в снеговом инфильтрате – Zn \approx 12, Cu \approx 6, Cd \approx 0,5, Pb \approx 1,5 и Ni \approx 0,01, Fe \approx 10 мг/л; атмосферных осадках – Zn \approx 25, Cu \approx 11, Cd \approx 1,2, Pb \approx 0,7, Ni \approx 0,04 и Fe \approx 0,25 мг/л.

Основным результатом данной работы является разработка технологии очистки загрязненных тяжелыми металлами почв и атмосферных стоков. Комплексность данной технологии заключается в применении сорбционной очистки путем использования сорбентов в сорбционно-габионных модулях и фитоочистки за счет применения многолетних растений-биоаккумуляторов.

Автором впервые введено понятие сорбционно-габионный модуль, под которым понимается функционально независимое фильтрующее сооружение, представляющее собой сетчатую емкость, заполненную сорбентами [234].

Для определения наиболее перспективных растений-биоаккумуляторов и сорбентов проводятся экспериментальные исследования.

На первом этапе в качестве сорбентов исследуются природные пористые материалы, наиболее доступные на территории Южного Урала: глауконит, вспученный вермикулит, вспученный перлит, опока, древесная щепка, активированный уголь АГ-3, дроблённый антрацит и зола ТЭЦ. После выбора

сорбентов проводятся их электронно-микроскопический и микрорентгеноспектральный анализ; исследования структуры образцов сорбентов методом низкотемпературной адсорбции азота; дифференциально-термический анализ; исследование сорбции катионов металлов в статических и динамических условиях.

Для расчёта кинетических параметров процесса сорбции катионов меди, железа и цинка использовали уравнение Лэнгмюра в линейной форме (2.6):

$$\frac{c}{A} = \frac{1}{A_{\text{мк}}} + \frac{1}{A_{\text{м}}} \times c, \quad (2.6)$$

где c – равновесная концентрация катионов металлов; $A_{\text{м}}$ – предельная сорбционная ёмкость монослоя; K – константа сорбционного равновесия; A – сорбционная ёмкость в статическом режиме.

Расчёт статической обменной ёмкости проводится по формуле:

$$\text{СОЕ} = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \cdot \Xi, \quad (2.7)$$

где C_0 – исходная концентрация катиона в модельном растворе, мг/л; C – текущая концентрация, замеренная в процессе сорбции, мг/л; V – объём сорбата, мл; m – масса сорбента, г; Ξ – эквивалент катиона металла.

Константа скорости сорбции ионов металлов определяется уравнением:

$$K = \frac{2,303}{\tau} \log \frac{C_0}{C_{\tau}}, \quad (2.8)$$

где τ – время контакта сорбента с сорбатом; C_0 – концентрация катиона металла в начальный момент времени, мг/л; C_{τ} – концентрация катиона металла в заданный момент отбора пробы, мг/л; K – константа скорости сорбции.

Величина энергии активации процесса определяется по уравнению Аррениуса:

$$K = k_0 \cdot e^{-E/RT}, \quad (2.9)$$

где K – константа скорости адсорбции; E_a – энергия активации; R – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль К; T – температура К.

Количество сорбируемого вещества C_c , мг/г рассчитывается по формуле:

$$C_c = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m_c}, \quad (2.10)$$

где C_0 – исходная концентрация металла в растворе, мг/дм³; C – концентрация металла в очищенной воде, мг/дм³; V – объём раствора, дм³; m_c – масса сорбента, г.

Полная динамическая обменная ёмкость (ПДОЕ) определяется по формуле:

$$\text{ПДОЕ} = \frac{C \cdot V}{V_{c \cdot \text{Э}}}, \quad (2.11)$$

где C – концентрация катиона в модельном растворе, мг/л; V – объём модельного раствора, прошедший через сорбент до выравнивания концентрации в начале и конце колонки, м³; V_c – объём сорбента в колонке, л: (равен $25,6 \times 10^{-3}$); Э – эквивалент катиона.

После проведения исследований определяется сорбент, имеющий оптимальные сорбционные характеристики. Если же ни один из исследуемых сорбентов не соответствует технологическим параметрам, путем экспериментальных исследований создается композитный сорбент из смеси вышеуказанных сорбентов.

Для определения оптимальной степени очистки поверхностного стока, а также выявления необходимой удельной поверхности сорбента и его рабочей поверхности проводится математическое моделирование, варьируемыми факторами которого являются удельная поверхность сорбента X_1 , концентрации катионов в стоке X_2 и скорость фильтрации X_3 .

Следующим этапом является исследование многолетних трав и древесных кустарниковых растений по фитоэкстракции тяжелых металлов из почв. В качестве исследуемых растений представлены: боярышник обыкновенный, барбарис обыкновенный, бузина красная, шиповник майский, пырей ползучий, житняк гребенчатый, овсяница луговая и мятлик луговой. Выбор растений обусловлен исходя из особенностей климатических условий Южного Урала.

В процессе экспериментальных исследований определяются коэффициенты обогащения растений и интенсивность их транспирации в процессе фитоэкстракции.

Завершающим этапом этой работы является разработка комплексной технологии ремедиации атмосферных стоков и почв от тяжелых металлов. Одним из этапов данной технологии следует считать фиторемедиацию. Под **фиторемедиацией** понимается технология восстановления загрязненной среды с использованием различных видов растений [98].

Рекомендованные сорбенты предлагается заключать в сорбционно-габионный модуль, а многолетние травянистые растения в биополотно. **Биополотно** – многослойная, полностью биологически разлагающаяся основа, между слоями которой уложена смесь, включающая семена многолетних растений и питательные вещества [13].

Разработанная автором технология должна содержать последовательно расположенные от стока сорбционно-габионные модули с сорбентом, между которыми располагается биополотно и при необходимости высаживаются древесные кустарниковые растения, противofiltrационное габионное сооружение и водослив. Переработка отработанных растений должна осуществляться за счет процессов пиролиза, сбраживания и фитомайнинга с получением побочных продуктов, а отработанные сорбенты необходимо утилизировать путем их включения в грунтбетон. **Утилизация отходов** – деятельность, связанная с использованием отходов на этапах их технологического цикла, и / или обеспечение повторного (вторичного) использования или переработки [54].

Общий экономический эффект определяется по формуле (2.5) и должен составлять не менее 10,0 тыс. руб. /100 м².

2.3. Методология рекультивации хвостохранилищ с использованием грунтбетона и биополотна

Под **хвостохранилищем** понимается гидротехническое сооружение для приёма и хранения отходов обогащения полезных ископаемых (хвостов) [46]. **Отходы** – остатки продуктов или дополнительный продукт, образующиеся в процессе или по завершении определенной деятельности и не используемые в

непосредственной связи с этой деятельностью [54].

С целью повышения эффективности покрытия хвостохранилищ для снижения загрязнения окружающей среды за счет смыва загрязняющих веществ, предотвращения испарения с поверхности хвостохранилищ, а также минимизации фильтрования влаги в техногенный грунт автором впервые предлагается технология их рекультивации с применением грунтобетона из смеси шлак – цемент – глина и биоценоза многолетних растений, изначально заключенных в биополотно согласно п. 2.2.

Под *грунтобетоном* понимается материал, формируемый на основе грунтов и минеральных вяжущих, представляющих собой соединения кальция – цементов, извести и гипса [383].

Состав и параметры предлагаемого грунтобетона как композита выявлены на основании лабораторных исследований. В качестве сырьевых материалов грунтобетона предлагается исследовать цемент ЦЕМ II-32,5Н, медеплавильный шлак, находящийся в отвалах АО «Карабашмедь» и белую глину. Состав шлака представлен CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , FeO и Cu . Под *отвалами* следует понимать искусственные насыпи из отвальных грунтов или некондиционных полезных ископаемых, промышленных отходов [53].

В работе использовался цемент ЦЕМ II-32,5Н (ПЦ400-Д20), по ГОСТ 10178 [51], ГОСТ 30515, ГОСТ 31108, производства ООО «Урал-Цемент», в котором в качестве активной минеральной добавки используется гранулированный доменный шлак в количестве 13,5–15,0 %. Данный цемент отличается высоким качеством, постоянством химического и минералогического состава клинкера и широко применяется в Уральском регионе для производства высококачественного бетона. Минералогический, химический состав и свойства цементного клинкера приведены в таблицах 2.1–2.3.

Таблица 2.1 – Минералогический состав клинкерной части

C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
62...65	22...23	5...7	13...16

Глина как осадочная порода, состоящая из гидроалюмосиликатов с общей химической формулой $n \text{Al}_2\text{O}_3 \times m \text{SiO}_2 \times z \text{H}_2\text{O}$, является

неотъемлемой частью грунтобетона. Частицы глинистых материалов имеют

малый размер (0,01–10 мкм) и в основном пластинчатую форму. Они не только способны включать воду в свою химическую структуру (химически связанная вода), но и удерживать ее вокруг частиц в виде тонких прослоек (физически связанная вода). При смачивании глины вода входит в межслойное пространство минерала, и его слои получают возможность легко сдвигаться относительно друг друга. Этим объясняется одно из важнейших свойств глин – пластичность. В наших исследованиях предлагается использовать Курганскую белую глину, основными компонентами которой являются кремнезем SiO_2 , глинозем Al_2O_3 , оксиды щелочных и щелочноземельных металлов K_2O , Na_2O , CaO , MgO , оксиды Fe и Ti. В белой глине содержится (%): каолинита – 5–90, кварца – 7–10, полевого шпата – 3–5.

Таблица 2.2 – Химические составы цемента

Класс цемента по прочности	Содержание основных оксидов в составе цемента, % по массе							ППП, %
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	$\text{CaO}_{\text{своб}}$	SO_3	
ЦЕМ II-32,5Н	20,5-22,3	4,9-5,3	4,4-4,7	63,2-65,8	1-2	0,5-0,7	0,4-1	2,16

Таблица 2.3 – Свойства цемента ЦЕМ II-32,5Н

Показатель	Значение	Требования
Нормальная плотность, %	23	-
Предел прочности при изгибе в возрасте 28 суток, Мпа	6,2	Не менее 5,4
Предел прочности при сжатии в возрасте 28 суток, Мпа	45,3	Не менее 39,2
Начало схватывания	2ч 40 мин	Не ранее 45 мин
Конец схватывания	3 ч 30 мин	Не позднее 10 ч
Остаток на сите № 008, %	4,1	Не более 15
Предел прочности при сжатии после пропаривания, Мпа	32,1	Не менее 27

Для разработки оптимального состава предлагаемого грунтобетона использовали как математическое моделирование, так и лабораторные исследования.

Взвешивали сырьевые материалы согласно матрице планирования по

таблице 2.4. Сырьевые материалы тщательно перемешиваются в течение 5 мин до получения однородной консистенции смесей. Соотношение сырьевых компонентов внутри композиционных смесей было представлено согласно таблице 2.5.

Таблица 2.4 – Матрица планирования двухфакторного эксперимента

X1 (Ц:Г)		X2 (Щ:Ц+Г)	
Кодовое значение	Физическое значение	Кодовое значение	Физическое значение
-1	1	-1	2
0	2,5	0	4
1	4	1	6
-1	1	0	4
0	2,5	-1	2
1	4	-1	2
-1	1	1	6
0	2,5	1	6
1	4	0	4

Таблица 2.5 – Соотношение сырьевых компонентов внутри композиционных смесей

№ п/п	Ц:Г	Ш:ЦГ	№ п/п	Ц:Г	Ш:ЦГ
1	1:2	1:6	5	1:1	1:3
2	1:1,33	1:3,5	6	1:1,5	1:4
3	1:1,67	1:2,67	7	1:3	1:5
4	1:4	1:2,5	8	2:1	1:2

По окончании перемешивания смеси определяли подвижность растворной смеси. Расплыв конуса (подвижность растворной смеси) определяли путем измерения диаметра полученной лепешки в двух перпендикулярных направлениях (Рис. 2.1–2.3).



Рисунок 2.1 – Образец смеси Ц:Г



Рисунок 2.2 – Образец смеси Ш:ЦГ



Рисунок 2.3 – Образцы на основе композитных материалов

Увеличение пластичности смеси Ш:ЦГ дает возможность снизить водоцементное отношение. Подвижность растворной смеси представлена в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Результаты определения подвижности смесей при различных соотношениях сырьевых компонентов

№ п/п	Ц:Г	dcp	Ш:ЦГ	dcp	№ п/п	Ц:Г	dcp	Ш:ЦГ	dcp
1	1:2	16,85	1:6	16,5	5	1:1	16,35	1:3	17,6
2	1:1,33	20,35	1:3,5	18,7	6	1:1,5	19,0	1:4	18,1
3	1:1,67	16,35	1:2,67	16,4	7	1:3	14,6	1:5	16,1
4	1:4	13,4	1:2,5	12,45	8	2:1	19,1	1:2	19,6

Как видно из таблицы 2.6, для получения подвижных смесей на основе цемента и глины необходимо использовать соотношение компонентов до 1:1,5.

Таблица 2.7 – Матрица двухфакторного эксперимента

X1 (Ц:Г)		X2 (Ц:Ц+Г)		Отклики (У)
Кодовое значение	Физическое значение	Кодовое значение	Физическое значение	dcp
-1	1	-1	2	19,6
0	2,5	0	4	17,6
1	4	1	6	16,1
-1	1	0	4	18,1
0	2,5	-1	2	16,4
1	4	-1	2	12,5
-1	1	1	6	16,7
0	2,5	1	6	16,5
1	4	0	4	18,7

В составе смесей отношение воды и суммарного количества цемента и глины оставалось неизменным, следовательно, оценивалось пластифицирование смесей в зависимости от количества глины.

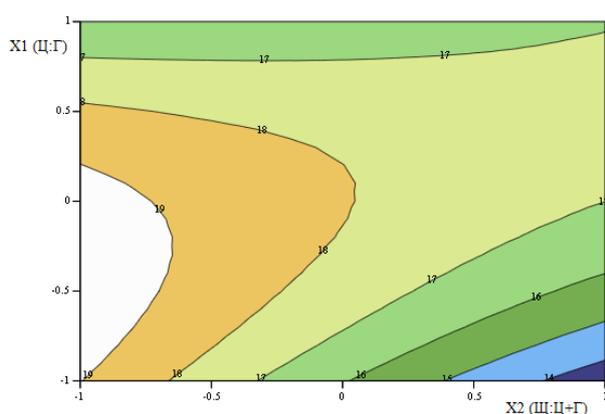


Рисунок 2.4 – Зависимость подвижности смесей от соотношения сырьевых компонентов

Как видно из рисунка 2.4, при увеличении количества глины происходит изменение расплыва конуса в большую сторону, однако это происходит до определенного оптимума, после которого диаметр расплыва начинает плавно уменьшаться, что объясняется мелкодисперсным слоистым строением глины, которая обладает высокой водоудерживающей способностью. То есть происходит увеличение структурной вязкости смеси.

Как видно из рисунка 2.4, при увеличении количества глины происходит изменение расплыва конуса в большую сторону, однако это происходит до определенного оптимума, после которого диаметр расплыва начинает плавно уменьшаться, что объясняется мелкодисперсным слоистым строением глины, которая

Для того чтобы получить пластичную смесь, необходимо использовать составы с соотношением (Щ:Ц+Г) до 1:3, при этом соотношение глины и цемента в этой смеси должно быть 1:1.

Таблица 2.8 – Предел прочности при сжатии композитов в различные сроки твердения при различных соотношениях компонентов

Ц:Г	R 3 суток	R 7 суток	R 21 сутки	R 28 суток	Щ:ЦГ	R 3 суток	R 7 суток	R 21 сутки	R 28 суток
1:2	5,6	8,3	11,5	10,15	1:6	4,6	7,02	10,9	11,4
1:1,33	8,2	11,1	13,45	14,6	1:3,5	6,9	9,7	13,75	14,9
1:1,67	6,45	9,7	12,1	12	1:2,67	5,4	9,0	11,13	12
1:4	2,95	4,4	5,2	6,08	1:2,5	1,9	3,4	5,63	5,8
1:1	8,65	14,95	17,6	19,5	1:3	7,3	12,9	19,3	19,6
1:1,5	5,95	9,45	11,15	12,1	1:4	5,6	8,25	12,8	14,8
1:3	3,95	6,05	7,9	8,1	1:5	3,1	4	6,5	7,4
2:1	13,05	19,45	22,05	26,0	1:2	8,2	16,5	22,1	25,1

Как видно из таблицы 2.8, наибольшей прочностью в различные сроки твердения обладают образцы композитов, в которых соотношение цемента и глины 2:1. Это объясняется гидравлической активностью цемента, который в данном составе содержится в большем объеме, следовательно, структура данного композита сложена гидросиликатами кальция и уплотнена глиной. Поэтому для получения прочного основания можно рекомендовать именно это соотношение сырьевых компонентов.

Как видно из графиков изолиний (Рис. 2.5 – 2.8) пределов прочности при сжатии в разные сроки твердения композитов с уменьшением количества глины в составах композитов (соотношение Щ:Ц+Г до 1:3) относительно массы вяжущего, пределы прочности при сжатии увеличиваются. Это объясняется тем, что основной активной составляющей структурной фазы данного вида композита является цемент, который проявляет свою гидратационную активность и влияние на процессы структурообразования композиционного материала.

Таблица 2.9 – Матрица результатов определения предела прочности смесей при сжатии в различные сроки твердения

X1 (Ц:Г)		X2 (Щ:Ц+Г)		Отклики (Y)			
Кодовое значение	Физическое значение	Кодовое значение	Физическое значение	R 3 суток	R 7 суток	R 21 сутки	R 28 суток
-1	1	-1	2	8,2	16,5	22,1	25,1
0	2,5	0	4	7,3	12,9	19,3	19,6
1	4	1	6	3,1	4	6,5	7,4
-1	1	0	4	5,6	8,25	12,8	14,8
0	2,5	-1	2	5,4	9	11,13	12
1	4	-1	2	1,9	3,4	5,63	5,8
-1	1	1	6	5,1	8,5	11,2	11,8
0	2,5	1	6	4,6	7,02	10,9	11,4
1	4	0	4	6,9	9,7	13,75	14,9

Глинистая порода, следовательно, играет второстепенную роль в оценке качества формируемой структуры данной твердеющей системы исходных материалов и лишь уплотняет структуру композита, что должно снизить водопроницаемость составов.

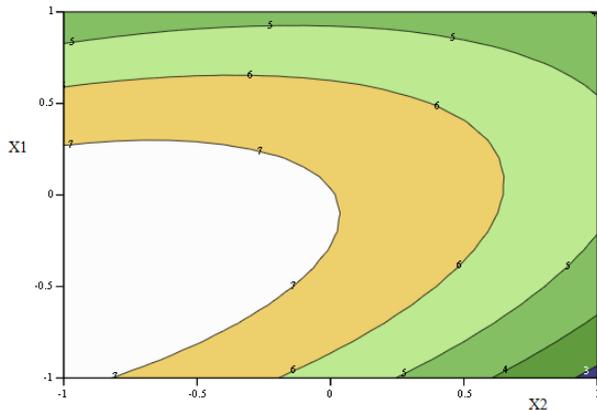


Рисунок 2.5 – Зависимость прочности композитов в возрасте 3 суток

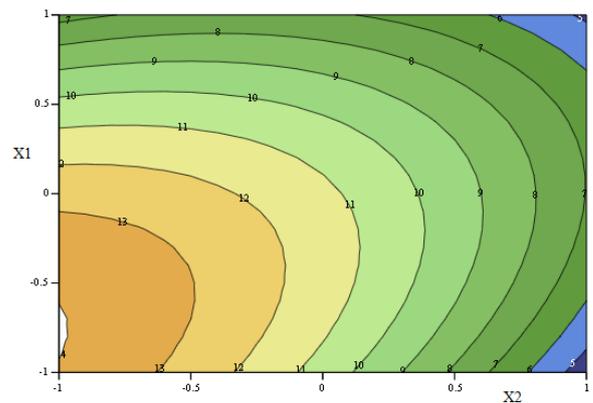


Рисунок 2.6 – Зависимость прочности композитов в возрасте 7 суток

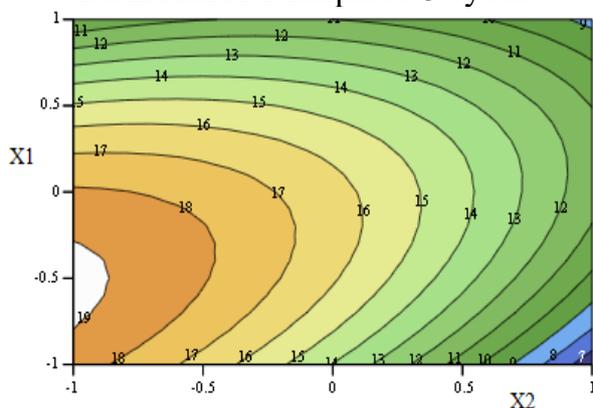


Рисунок 2.7 – Зависимость прочности композитов в возрасте 21 суток

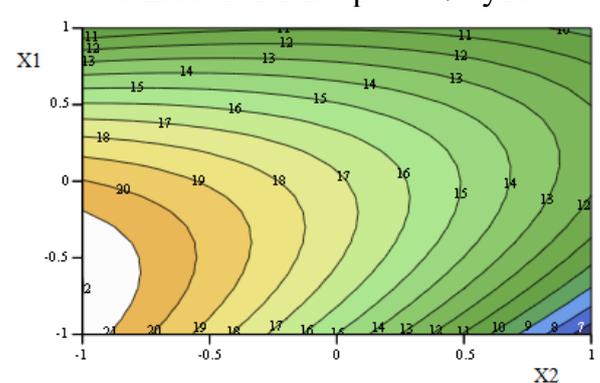


Рисунок 2.8 – Зависимость прочности композитов в возрасте 28 суток

Анализ полученных результатов включает в себя математическую обработку результатов исследования с целью получения значений коэффициентов полинома второй степени.

Результатами математической обработки являются зависимость предела прочности композитов от соотношения Г:Ц и соотношения Щ:Ц+Г в виде уравнения регрессионной зависимости:

$$M(x, y) = b_0 + b_1 \cdot x + b_2 \cdot y + b_{11} \cdot x^2 + b_{12} \cdot x \cdot y + b_{22} \cdot y^2, \quad (2.12)$$

где $b_0 \dots b_{22}$ – расчетные коэффициенты модели; x, y – значения варьируемых факторов.

В результате обработки получились следующие зависимости:

$M(x, y) = 7,022 + (-1,167) \cdot x + (-0,45) \cdot y + (-0,633) \cdot x^2 + 1,075 \cdot x \cdot y + (-1,883) \cdot y^2$ – предел прочности композитов на основе шлака, цемента и глины в возрасте 3 суток;

$M(x, y) = 11,22 + (-2,842) \cdot x + (-1,713) \cdot y + (-1,398) \cdot x^2 + 1,925 \cdot x \cdot y + (-2,363) \cdot y^2$ – предел прочности композитов на основе шлака, цемента и глины в возрасте 7 суток;

$M(x, y) = 16,33 + (-3,395) \cdot x + (-1,488) \cdot y + (-1,595) \cdot x^2 + 2,667 \cdot x \cdot y + (-3,845) \cdot y^2$ – предел прочности композитов на основе шлака, цемента и глины в возрасте 21 суток;

$M(x, y) = 17,16 + (-3,925) \cdot x + (-2,05) \cdot y + (-1,042) \cdot x^2 + 3,725 \cdot x \cdot y + (-4,22) \cdot y^2$ – предел прочности композитов на основе шлака, цемента и глины в возрасте 28 суток.

Полученные уравнения регрессионной зависимости позволяют сделать прогноз о прочности на сжатие композитов в различные сроки твердения на различных расходах сырьевых компонентов в исследуемом диапазоне. Коэффициент Фишера составил 3,65 – 3,95 и не превышает 4,3, что говорит о значимости полученных зависимостей.

При оценке степени капиллярного подсоса полученными композитами определено, что наименьшей высотой подъема воды по капиллярам и порам

обладают составы с соотношением шлак : глина+цемент до 1:4, при этом соотношение глины и цемента в этой смеси должно быть 1:1,5 или 2:1 (Рис. 2.9).



Рисунок 2.9 – Оценка степени капиллярного подсоса полученными композитами Ш:Г+Ц [383]

Это объясняется наличием большой доли шлака, обладающего пористым строением и способного аккумулировать в себе воду, поступающую из окружающей среды, данная вода затем будет создавать благоприятные условия для дальнейшего набора прочности цементом, который, как было сказано выше, является основной активной составляющей структурной фазы данного вида композита. Для получения защитного слоя из полученного нами композита, способного сдерживать как

выход грунтовых вод, так и ливневые и талые воды, необходимо укладывать его толщиной не менее 15 см [378].

В случае оценки капиллярного подсоса композитами на основе двухкомпонентных смесей: цемент + глина – выявлено, что наименьшей высотой капиллярного подсоса обладают составы с соотношением 2:1. Но данные составы к концу испытаний полностью «промокли» и, как следствие, не могут быть рекомендованы в качестве барьера для грунтовых, ливневых и талых вод в технологиях рекультивации техногенных намывных грунтов.

Общий экономический эффект от внедрения предлагаемой технологии определяется по формуле (2.5) и должен составлять не менее 90,0 тыс. руб. /100 м² с учетом индекса удорожания.

2.4. Разработка аналитической методики оценки эффективности предлагаемых технологий на основе теории нечетких множеств

Для различных сфер практической деятельности и научных исследований характерна ситуация, когда необходимо принимать решения при отсутствии определенной информации. Решение подобных проблем стало возможным после

создания теории нечетких множеств, основы которой заложила работа «Fuzzy Sets» [392], появившаяся в 1965 году. Под *теорией нечётких множеств* подразумевается расширение классической теории множеств, используемой в нечёткой логике [231]. Эта теория нашла применение в системах управления сложными технологическими процессами, а также во многих других сферах, таких как экономика, логистика, металлургия [58; 14; 80; 114; 122; 151; 194]. Теория нечетких множеств впервые адаптирована автором диссертации в геоэкологии для интегральной оценки разработанных им технологий восстановления окружающей среды в условиях геотехнических систем Южного Урала. Под *адаптацией метода* понимается приспособление метода оптимизацией параметров к определенному процессу [158].

В ряде случаев, особенно когда затраты на получение необходимой информации велики и отсутствует необходимость в принятии четкого управленческого решения, возможна ситуация, когда некоторые параметры управляемой системы могут быть заданы не четкими, а наиболее вероятными значениями [59].

Отметим, что при создании технологий очистки поверхностных стоков, ремедиации почв, рекультивации хвостохранилищ и управлении их технологическими параметрами также используется достаточно разнородная и зачастую нечеткая информация. Это значения суммы металлов в стоке, количества осадков на исследуемых территориях, массы растений-биоаккумуляторов, коэффициентов биогеохимической активности видов и другие. Все эти показатели не имеют четких, определенных значений и колеблются в определенном диапазоне (максимум–минимум), также с нечеткими границами. Нечеткость вызывается как природными явлениями (количеством осадков), так и загрязненностью территорий геотехнических систем (суммой металлов в стоке, почве). Частично управляемые технологические параметры, такие как высота столба воды, площадь биопруда и другие, также не являются четкими и изменяются в определенном диапазоне. Наличие проблемы нечетких значений дает основу для использования в разработанных технологиях, представленных в

пунктах 5.1–5.3, математического аппарата теории нечетких множеств [3, 85, 123, 58, 150, 280].

По нашему мнению, использование такого инструментария дает возможность адекватно отражать показатели геотехнических систем (в том числе и природные показатели), стоки и почвы которых должны подвергаться очистке, а также основные параметры предлагаемых технологий [252].

Незначительные изменения технологических параметров при применении разработанных технологий, как правило, незначительно изменяют эффективность их применения, поэтому реальной ситуации больше соответствует применение нечетких параметров разрабатываемых автором технологий. Данное обстоятельство также говорит в пользу применения теории нечетких множеств.

В настоящей диссертационной работе для моделирования очистки поверхностных стоков, почв использованы те технологические параметры, которые могут быть представлены нечеткими значениями. По нашему мнению, применение теории нечетких множеств в рамках разработанных технологий позволяет релевантно учесть разнообразную информацию, характеризующую параметры предлагаемых автором технологических решений и представить ее в форме функций принадлежности; учесть то обстоятельство, что эффективные значения параметров функционирования технологических решений в большинстве своем являются нечеткими, и поэтому достижение требуемой эффективности предлагаемых технологий возможно без использования точно заданных технологических параметров; адекватно моделировать отклонения технологических параметров, а также параметров геотехнических систем.

Рассмотрим возможности адаптации приложений теории нечетких множеств, изложенные в [58, 59, 60], для решения поставленных в диссертации задач.

1. Определение подпрямого образа нечеткого множества. Применительно к задачам настоящего исследования постановка данной задачи может быть представлена следующим образом: а) имеется набор неких объектов (водосборные территории ГТС), обладающих б) комплексом определенных

По результатам расчета по формулам (2.14) получаем подпрямой образ нечеткого множества A в виде множества:

$$B = A \blacktriangleleft R = \{(y_1 | q_1); (y_2 | q_2); \dots (y_j | q); \dots (y_m | q_m)\} . \quad (2.16)$$

Множество B позволяет оценить, какой из рассмотренных объектов y больше соответствует заданному критериальному набору признаков. Чем ближе значение q к единице, тем в большей степени по комплексу свойств объект соответствует критериальному набору признаков.

Таким образом, комплексный показатель соответствия объекта критериальному набору q рассматривается нами как интегральный показатель эффективности применения предлагаемых технологий [252].

2. Нечеткие модели вывода. Эффективным средством прогнозирования возможных последствий применения различных сочетаний технологических параметров, по нашему мнению, может быть использование нечетких моделей вывода.

Высказывание $r = \langle\langle \text{если } a, \text{ то } b \rangle\rangle$ в классической логике обозначается $r = a \Rightarrow b$ и называется импликацией. В нечетких моделях и входные (a), и выходные (b) данные представляют собой нечеткие множества. В теории нечетких множеств высказывание r трансформируется в вид $\langle\langle \text{если } A, \text{ то } B \rangle\rangle$.

На основе реализации нечетких моделей вывода становится возможным прогнозирование результатов воздействия различных сочетаний технологических параметров предлагаемых технологий. В соответствии с таким подходом набор технологических параметров очистки стоков, почв и рекультивации хвостохранилищ, каждый из которых имеет различную интенсивность, задается нечеткими числами и в терминологии нечетких моделей вывода представляет собой логическую посылку A^+ . Соответственно, результаты воздействия этого набора технологических параметров представляют собой следствие B^+ . Технологическая концепция или мнение экспертов используются в качестве импликации ($A \Rightarrow B$) как нечеткое отношение R [252].

Следствие (локальный вывод) определяется по формуле:

$$B^+ = A^+ * (A_i \Rightarrow B_i). \quad (2.17)$$

Далее рассмотрим процедуру нахождения результата применения различных сочетаний технологических параметров (следствия B^+) комплекса технологических параметров A^+ более подробно. В целях упрощения описания данной процедуры ограничимся четырьмя технологическими параметрами (логическая посылка A^+), а их следствие B^+ также включает четыре выходных параметра (полезные эффекты).

Входной комплекс технологических параметров в форме нечеткого множества будет иметь вид $A^+ = \{(x_1 | p_1); (x_2 | p_2); (x_3 | p_3); (x_4 | p_4)\}$. Предположим, импликация $A \Rightarrow B$ в виде нечеткого отношения R , формулируется на базе одной технологической концепции. Тогда нечеткие множества примут форму «если A_1 , то B_1 » и имеют вид:

$$\begin{aligned} A_1 &= \{(x_1 | a_1^1); (x_2 | a_2^1); (x_3 | a_3^1); (x_4 | a_4^1)\}. \\ B_1 &= \{(y_1 | b_1^1); (y_2 | b_2^1); (y_3 | b_3^1); (y_4 | b_4^1)\}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Импликацию $(A_i \Rightarrow B_i)$ строим на основе функции $\theta(a, b) = a \blacksquare b$ и представим ее в виде матриц $A_1 \Rightarrow B_1 = A_1 \blacksquare B_1$:

$$A_1 \blacksquare B_1 = \begin{pmatrix} r_{11}^1 & \dots & r_{14}^1 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ r_{41}^1 & \dots & r_{44}^1 \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

Элементы матриц (2.19) находим как: $r_{11}^1 = a_1^1 \blacksquare b_1^1; r_{12}^1 = a_1^1 \blacksquare b_2^1; \dots; r_{43}^1 = a_4^1 \blacksquare b_3^1; r_{44}^1 = a_4^1 \blacksquare b_4^1$. Содержание операции срезки (\blacksquare) представлено зависимостью (2.20):

$$a \blacksquare b = \begin{cases} 1 & \text{при } a \leq b \\ b & \text{при } a > b \end{cases} \quad (2.20)$$

Локальный вывод B_1^+ строится на основании зависимости (2.17) с использованием матрицы (2.19) и входного комплекса технологических параметров A^+ . В качестве правила вывода в данном случае используем функцию $* = \blacklozenge$ [281, 252].

$$(p_1; p_2; p_3; p_4) \diamond \begin{pmatrix} r_{11}^1 & \dots & r_{14}^1 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ r_{41}^1 & \dots & r_{44}^1 \end{pmatrix} = (q_1^1; q_2^1; q_3^1; q_4^1). \quad (2.21)$$

В координатной форме решение выражения (2.21) может быть представлено как:

$$\begin{aligned} \max (\min(p_1; r_{11}^1); \dots \min(p_4; r_{41}^1)) &= q_1^1 \\ \dots \dots \dots & \\ \max (\min(p_1; r_{14}^1); \dots \min(p_4; r_{44}^1)) &= q_4^1. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Предложено выполнять оценку эффективности предлагаемых технологий на основе алгоритма моделирования (Рис. 2.10), который позволит исследовать сочетание ключевых параметров и прогнозировать результаты предлагаемых технологических решений. Приведем описание схематично представленного на рисунке 2.10 алгоритма.

1. *Алгоритм прогнозирования результатов воздействия комплекса технологических параметров разработанных технологий на выходные параметры их эффективности.* Выбирается определенное количество вариативных технологических параметров (факторов) и такое же количество выходных параметров технологий, характеризующих их полезные эффекты. Далее в соответствии с последовательностью действий, заданных приложением «нечеткие модели вывода», задается вероятное соотношение между уровнем значений технологических параметров (факторов) и относительной величиной выходных полезных эффектов. Это соотношение (по терминологии теории нечетких множеств – импликация) задается на основе принятой технологической концепции. Все входные и выходные значения параметров задаются нечеткими числами. На основе реализации приложения «нечеткие модели вывода» определяются прогнозные значения выходных полезных эффектов для любого варианта «силы» (интенсивности) воздействия технологических факторов. Выполняется прогнозирование выходных параметров при воздействии нескольких наборов технологических параметров различной интенсивности и по

степени достижения запланированного результата определяется оптимальный набор (комплекс) технологических параметров [252].



Рисунок 2.10 – Алгоритм оценки сочетаний ключевых показателей и прогнозирования результатов технологических решений

2. *Алгоритм оценки потенциальной эффективности разработанных технологий.* Данный алгоритм позволяет получить сравнительную оценку эффективности используемых технологий восстановления окружающей среды для различных геотехнических систем. На первом этапе в зависимости от используемой технологии выбирается набор релевантных показателей оценки геотехнических систем. Значения этих показателей по принятым шкалам переводятся в необходимую для применения разработанной аналитической методики форму. Затем задается критериальный (желательный) набор признаков, которые должны иметь исследуемые геотехнические системы для достижения

оптимальной эффективности применяемых технологий. Далее на основе решения задачи «определение подпрямого образа нечеткого множества» появляется возможность оценить, какой из рассмотренных объектов (геотехнических систем) больше соответствует заданному критериальному набору признаков и, соответственно, имеет более высокую эффективность применения используемых технологий восстановления окружающей среды.

Выводы по главе 2

1. Стратегия очистки поверхностных сточных вод должна предусматривать не только их очистку, но и последующую переработку растительных отходов включая пиролиз, сбраживание и фитомайнинг. Стратегия включает: оценку состояния поверхностных стоков в районах геотехнических систем; подбор макрофитов, природных сорбентов и непосредственно разработку технологических решений.

2. Разработанный автором грунтобетон для рекультивации хвостохранилищ дает возможность предотвращения фильтрации воды с поверхности хвостохранилища в почвогрунт за счет смеси шлак – цемент + глина с соотношением 1:4 (соотношение глины и цемента в этой смеси должно быть 1:1,5 или 2:1).

3. Предложенная аналитическая методика оценки эффективности предлагаемых технологий строится на адаптации инструментария теории нечетких множеств в условиях разнородности информации и наличия различных видов неопределенности для решения поставленных в диссертации задач за счет использования таких приложений, как «определение подпрямого образа нечеткого множества» и «нечетких моделей вывода». Разработанный алгоритм оценки эффективности и прогнозирования технологических действий позволяет исследовать сочетания основных показателей и прогнозировать результаты воздействия комплекса технологических решений.

4. Предложенные автором методологические подходы и принципы позволяют создавать новые научно обоснованные экологически безопасные

энерго- и ресурсосберегающие технологии восстановления техногенно-нарушенных территорий в районах добычи и переработки медных руд Южного Урала.

ГЛАВА 3. ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПОСЛЕДСТВИЯ ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ МЕДНОКОЛЧЕДАНЫХ РУД В ЮЖНО-УРАЛЬСКОМ ПРОМЫШЛЕННОМ РЕГИОНЕ

Интенсивное развитие горнодобывающего производства на Южном Урале в течение двух столетий способствовало возникновению и накоплению негативных факторов воздействия на экосферу, нарушению экологического равновесия и потере способности территорий к самовосстановлению [257, 262].

Реабилитация территорий горной добычи может оказаться весьма сложной, так как изменения в результате техногенеза приводят к необратимым последствиям и возникновению специфических ландшафтов. К негативным экологическим воздействиям горной промышленности относятся: эрозия почв, потеря биологического разнообразия, загрязнение почв, качественные и количественные изменения подземных и поверхностных вод, загрязнение воздуха пылью и газовыми выделениями транспортных выбросов, образованию и размещению твердых отходов и т. д. Возникают аномальные зоны с высоким содержанием токсичных элементов в почвах, водных объектах, воздухе. Именно такие аномальные зоны сложились в настоящее время на Южном Урале, где работали и продолжают работать предприятия по добыче и переработке медных руд. Такие техногенно-нарушенные территории и являлись объектами изучения в настоящей работе.

На рисунках 3.1–3.5 приведены схемы расположения объектов исследования, а именно геотехнических систем, сформировавшихся в результате добычи и переработки медных руд. Примерами таких систем на Южном Урале могут служить: Медногорская (Оренбургская область), Сибайская, Бурибайская, Учалинская (Башкортостан), Карабашская (Челябинская область).

Геотехнические системы (ГТС) в зависимости от особенностей технологического цикла можно разделить на два типа: геотехнические системы с «редуцированным» технологическим циклом – объекты со стадиями добычи и

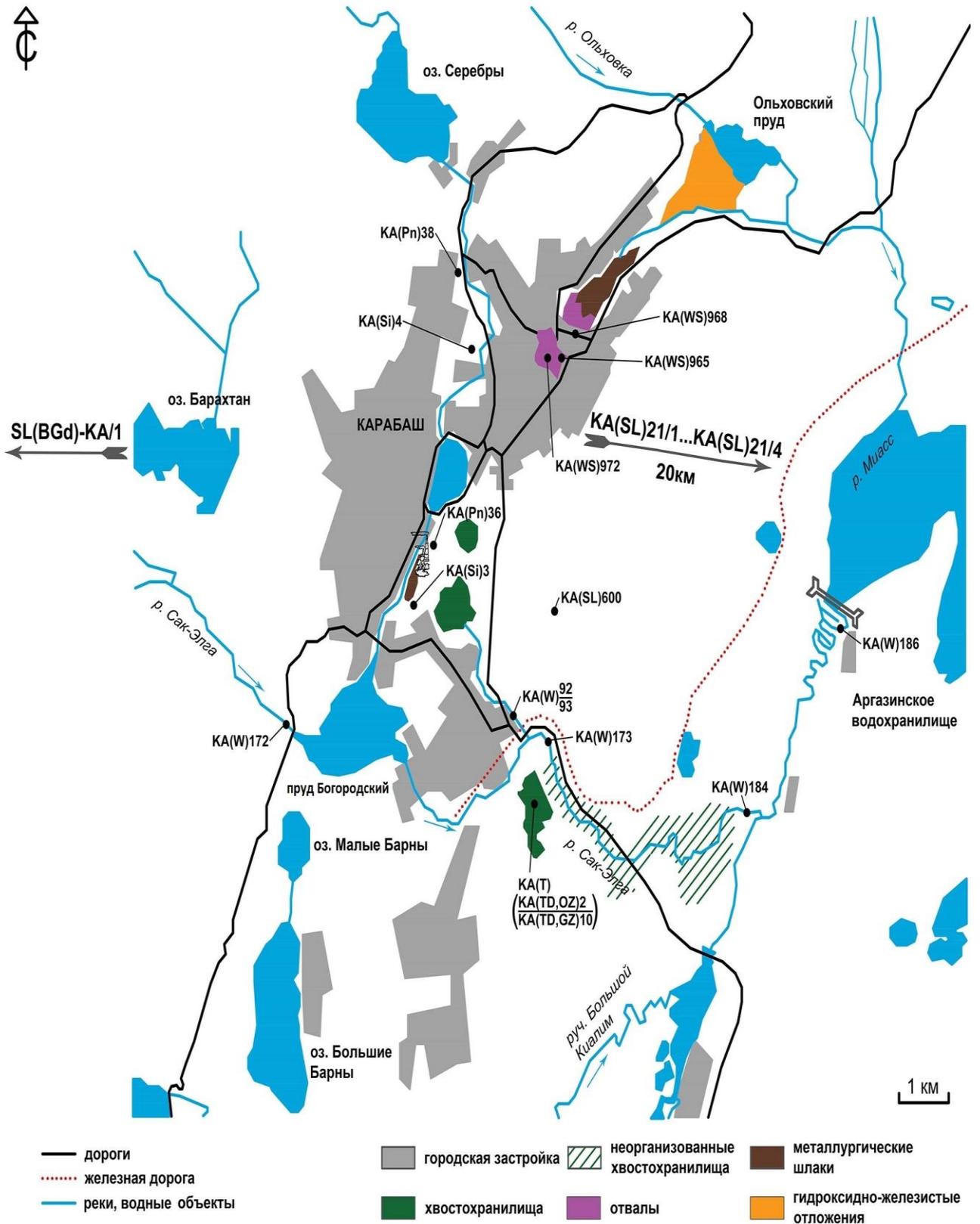


Рисунок 3.1. – Схема расположения точек отбора проб в зоне Карабашской ГТС

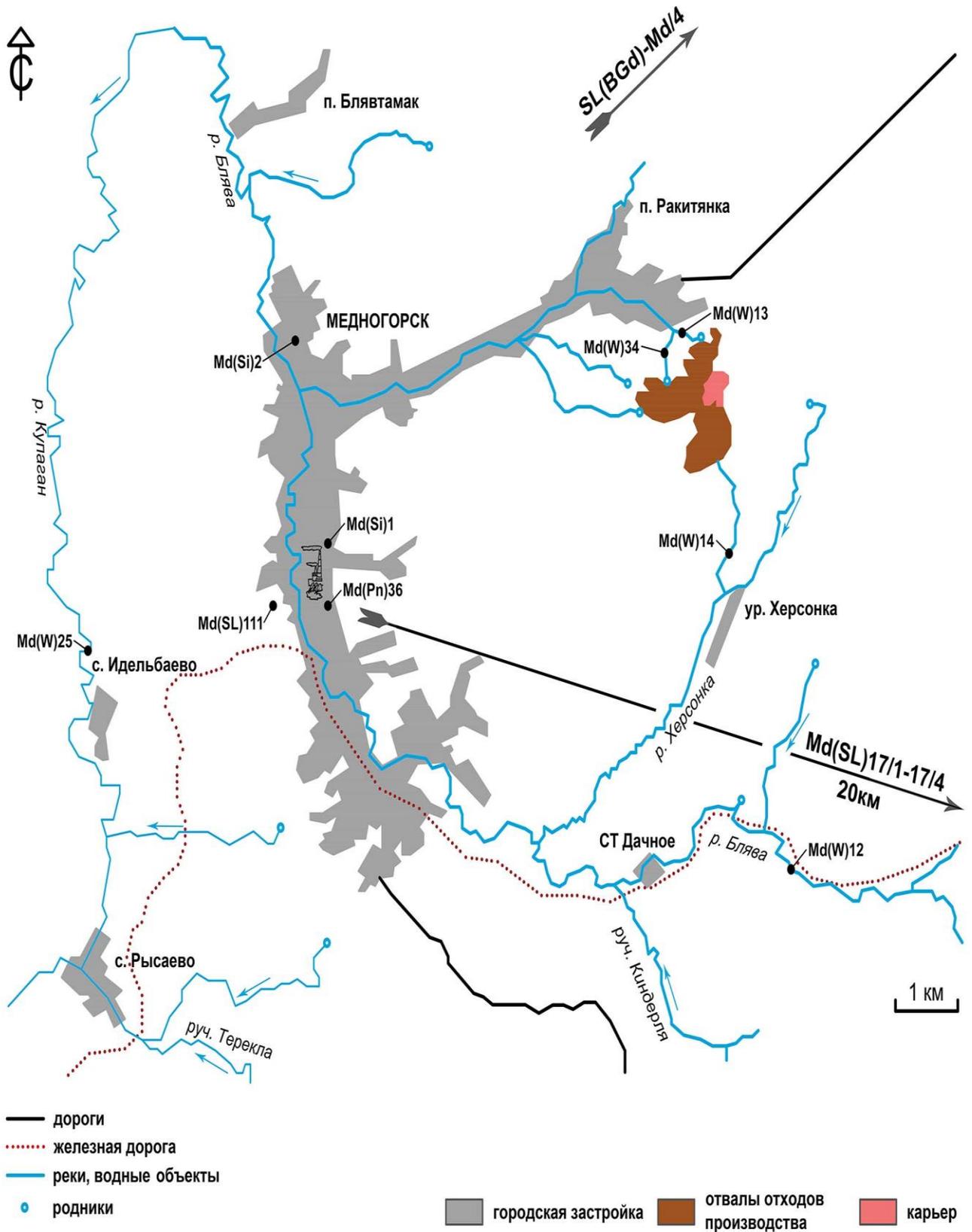


Рисунок 3.2. – Схема расположения точек отбора проб в зоне Медногорской ГТС

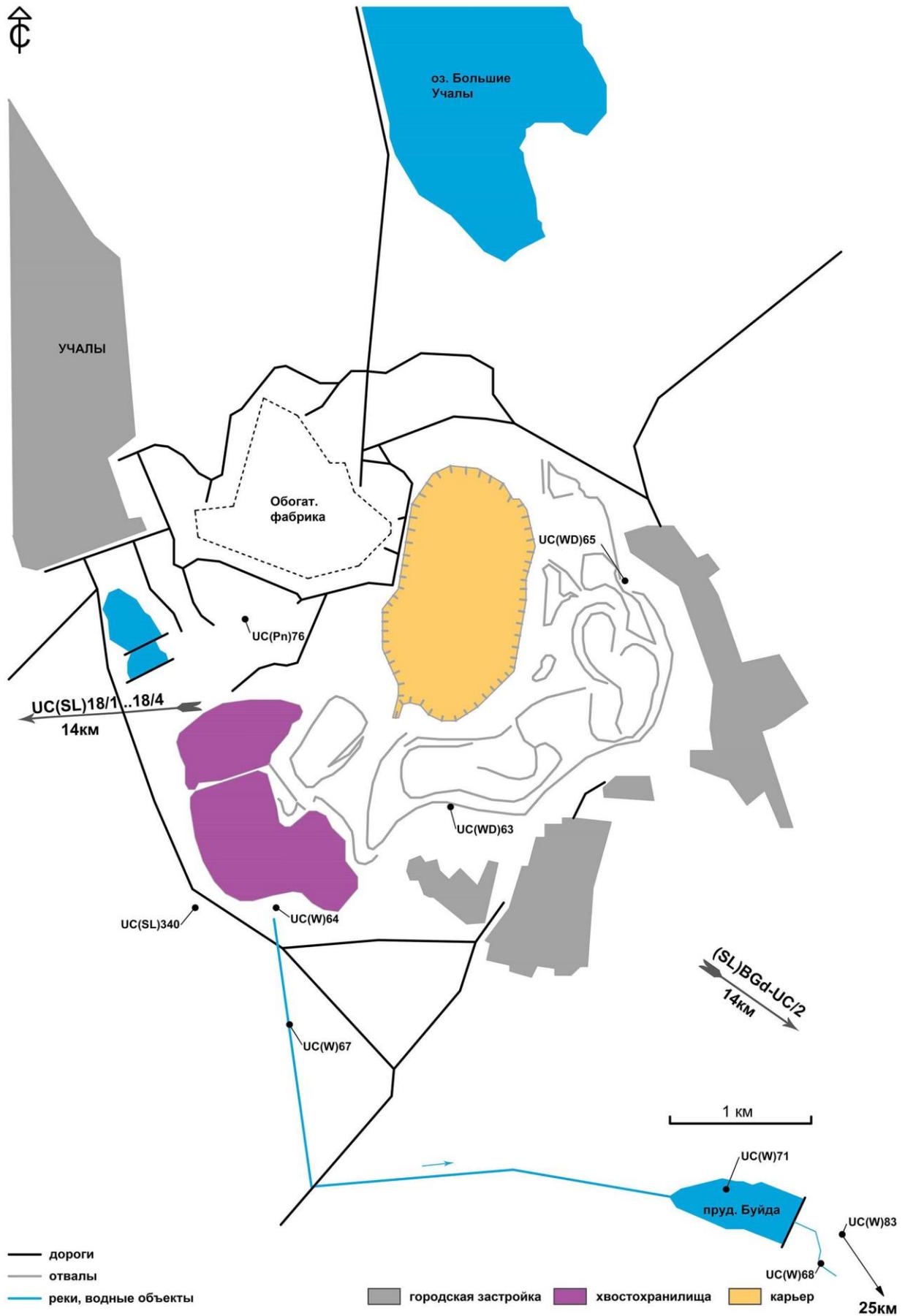


Рисунок 3.3. – Схема расположения точек отбора проб в зоне Учалинской ГТС

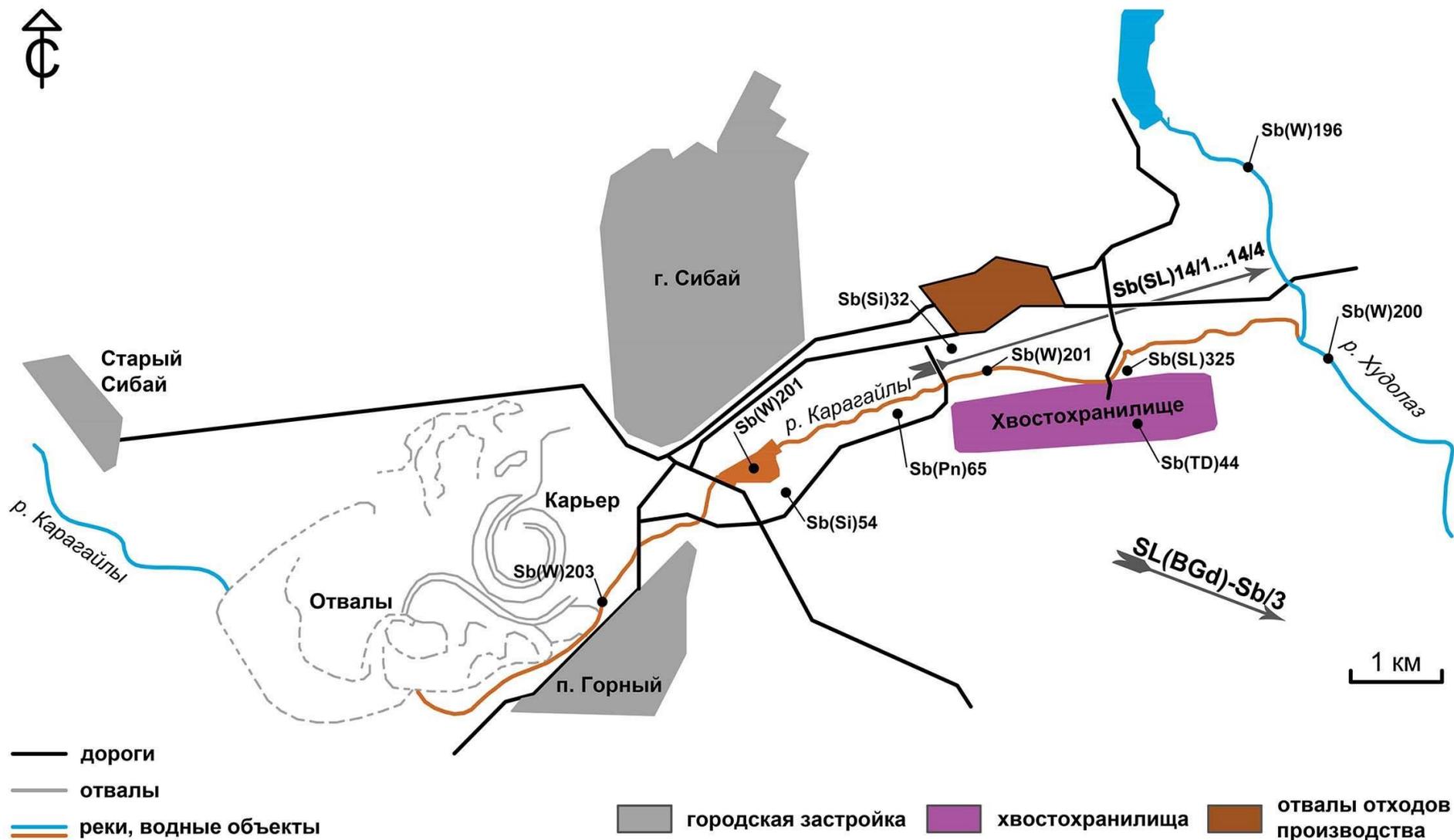


Рисунок 3.4. – Схема расположения точек отбора проб в зоне Сибайской ГТС

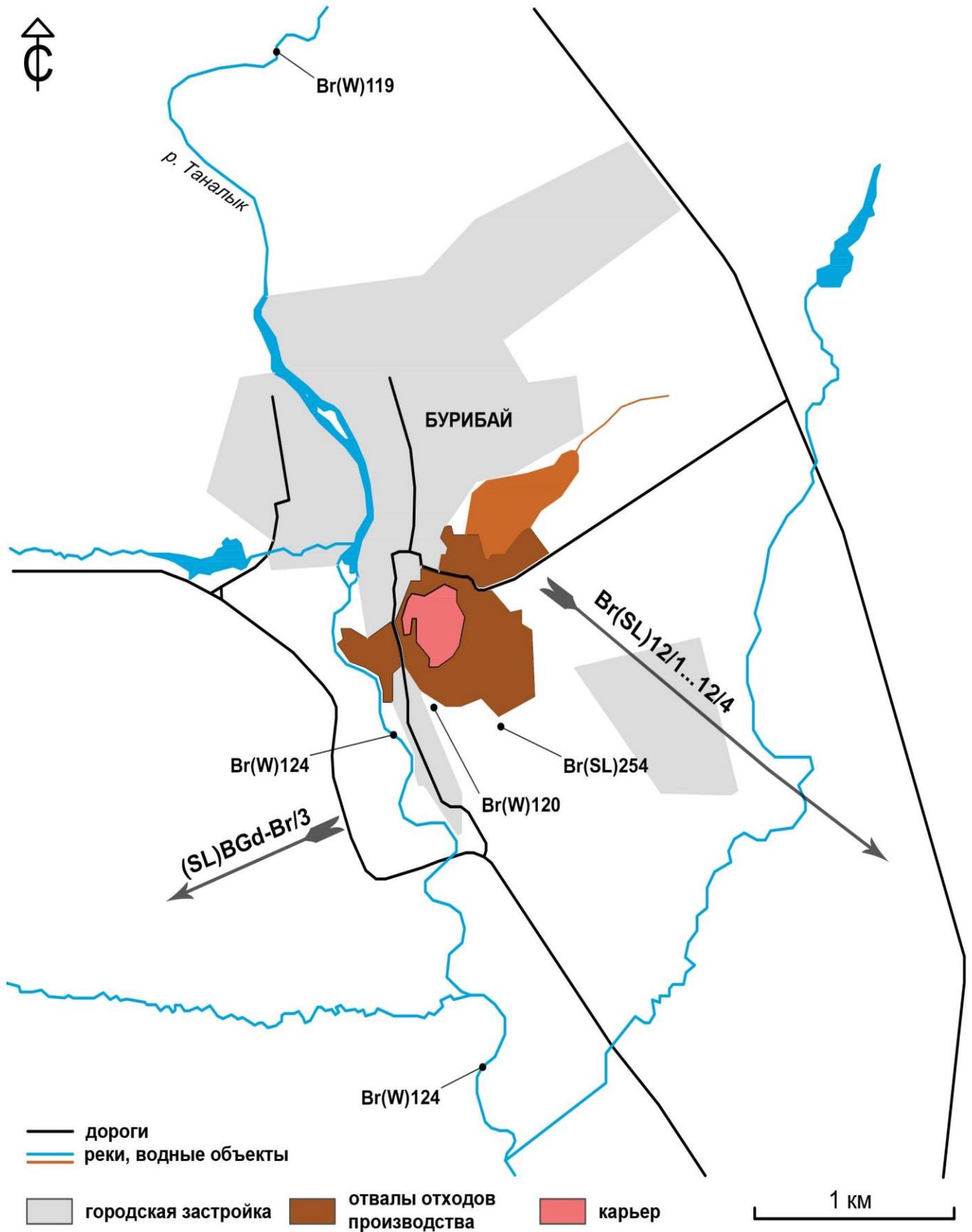


Рисунок 3.5. – Схема расположения точек отбора проб в зоне Бурибайской ГТС

обогащения (Сибайская, Бурибайская, Учалинская) и геотехнические системы с «полным» технологическим циклом – включают стадии добычи, обогащения и металлургического передела руд (Медногорская и Карабашская). Представленные автором геотехнические системы «редуцированного» и «полного» технологических циклов являются одним из объектов исследования в данной работе для оценки степени загрязнения окружающей среды с последующей разработкой природоохранных мероприятий. Исходя из этого, геоэкологическая нагрузка на территории будет различаться. Немаловажное значение имеет также и длительность формирования геотехнических систем на рассматриваемых территориях (Медногорская – 1939 г., Карабашская – 1910 г., Учалинская – 1939 г., Сибайская – 1913 г. и Бурибайская – 1938 г.).

В научных трудах прошлых лет отражается негативное влияние горно-перерабатывающих предприятий на окружающую среду в указанных выше геотехнических системах. Так, например, в работе [230] указано, что исследования почв г. Карабаш в 1990–1991 гг. показали высокие концентрации в них элементов I, II и III классов опасности. По результатам анализа 622 проб почв геохимическая ассоциация имела вид $Hg_{148} Cu_{87} Sb_{43} Ag_{40} Pb_{37} As_{20} Bi_{19} Zn_{13} Ni_{1,7}$, а средний суммарный показатель загрязнения для площади 34 км составлял $Z_C = 418$ и соответствовал зоне экологического бедствия. Поверхностные воды, согласно [9], характеризовались колебаниями микроэлементов и анионов в широких пределах с превышением ПДК в сотни и тысячи раз.

В работе [157] отмечается, что в 1998–2001 гг. были проведены эколого-биогеохимические исследования на территории г. Сибай, которые указывали на высокую миграционную способность Zn и Fe в почвах, снижение pH почвенных растворов с 6,80–6,50 до 5,20–4,90, приводящее к резкому увеличению концентрации подвижных форм всех тяжелых металлов. Самая высокая концентрация металлов в изученных почвах фиксировалась на берегу р. Карагайлы вблизи Сибайского хвостохранилища с сильным закислением почв ($pH_{\text{водный}} = 3,99$, $pH_{\text{солевой}} = 3,80$). Валовое содержание Cu и Zn здесь в 6–6,5 раз превышало ОДК, Pb – в 2,5 раза, Cd, Ni – в 1,2 раза. При этом отмечалось

превышение в 2 раза валового содержания Fe над региональным фоном, загрязнение подвижными формами Cu (7,5 ПДК) и Zn (3 ПДК).

Л.Н. Белан в своей работе [7] представила динамику загрязнения почвы за 35 лет работы Учалинского горно-обогатительного комбината (УГОК), которая позволила установить, что в зоне аэрогенных выпадений общая площадь загрязнения Zn с превышением над фоном в 2 раза (1 ПДК) возросла в 8 раз, а с превышением фона в 10 раз (ПДК > 5) – увеличилась в 2,5 раза. Загрязнение почвы вокруг комбината фиксировалось в верхнем (0,30 см) слое почвенного профиля, что свидетельствовало о формировании геохимических аномалий преимущественно аэрогенным путем. В почвах, попадающих в зону влияния УГОК, в радиусе 4–6 км и более превышение ПДК_{вал.} (с учетом местного фона) составляло: Cu – 10; Zn – 5–50; Pb – 1–20; Cd – 3–12 раз. Концентрация подвижных форм превышала ПДК Cu до 12; Zn до 3,3; Pb до 7 раз. Импактная зона загрязнения подвижными формами Cu, Zn, Cd (12,3–75,7; 1,4–6,3; 1,6–4,5 ПДК соответственно) прослеживалась в радиусе 1–10 км от ГОКа. По мере приближения к ГОКу концентрация элементов возрастала. Содержание подвижной формы Zn в черноземах составляла 93,15 % от валового содержания, Cd – 90,9 %. В донных отложениях горнорудных районов формировались интенсивные, комплексные по составу и протяженные по руслу техногенные геохимические аномалии. В донных илах рек Худолаз, Карагайлы и Камышбюзьяк, в зоне действия Башкирского медно-серного комбината, содержание тяжелых металлов составляло: Cu 20–125 ПДК (75–500 фонов), Zn 30–59 ПДК (100–20 фонов), Cd 4–30 ПДК (40–300 фонов), Pb 1–3 ПДК (3–10 фонов). Концентрации тяжелых металлов в воде приотвальных водоемов УГОК превышали ПДК: Zn в 15400–51200 раз (рыбохоз.) и 31–102 (сточных вод); Cu – 1870–30370 и 374–6074; Fe – 122–2528 и 12–25; Cd – 172–342 и 1–1,7 соответственно.

Результаты исследований (Рис. 3.6) по техногенному воздействию горнорудного комплекса Башкортостана на окружающую среду таких ученых, как Л.Н. Белан (2004), М.Г. Опекунова (1999), И.Р. Фаткуллин (2002), А.Н. Кутлиахметов (2002), Г.В. Бойков (2004), опубликованы в работе [7].

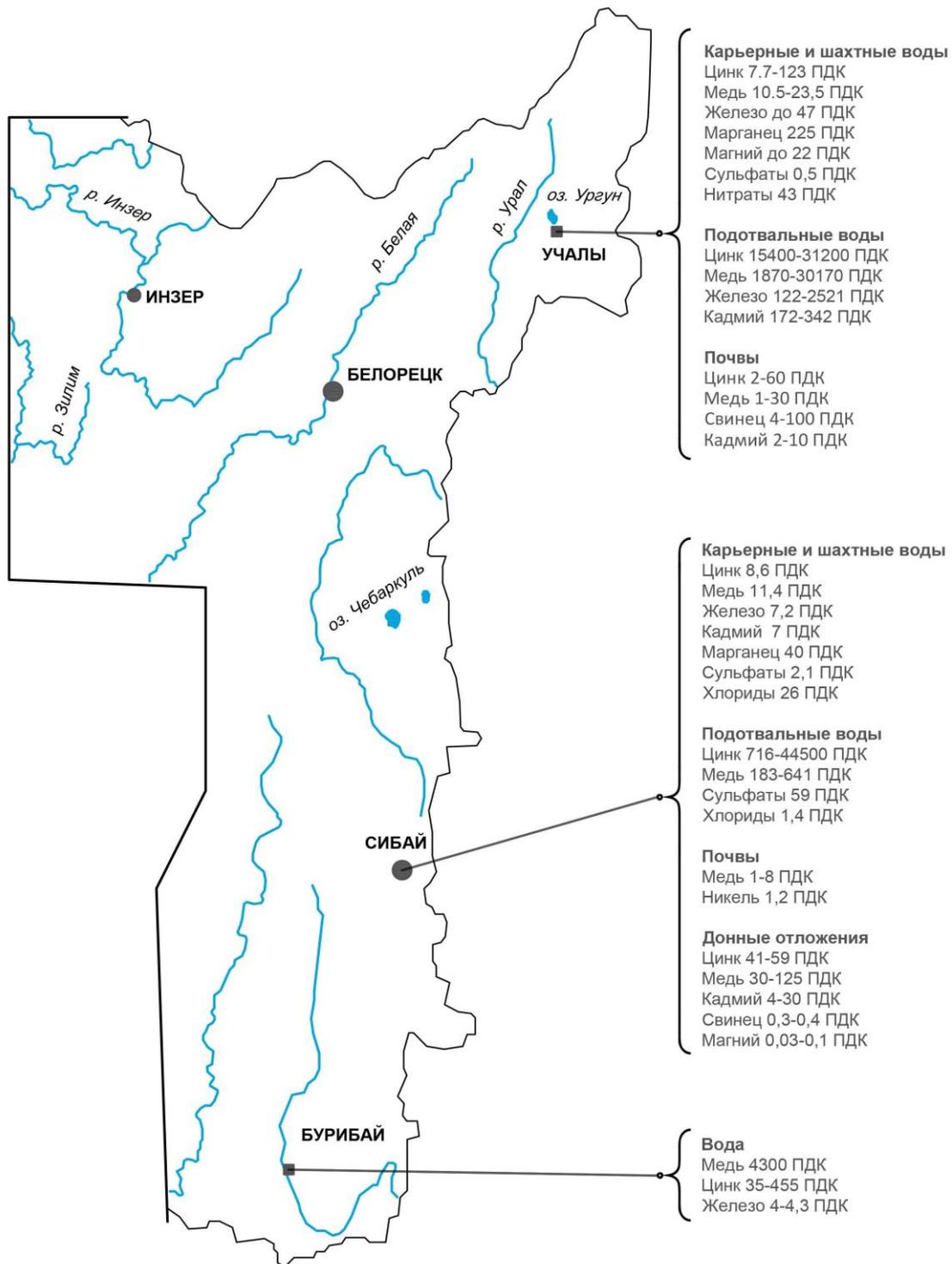


Рисунок 3.6 – Техногенное воздействие горнорудного комплекса Башкортостана на окружающую среду [7]

Оценка современного состояния окружающей среды в исследуемых геотехнических системах будет способствовать разработке технологических решений для их восстановления.

3.1. Геохимия почв в геотехнических системах

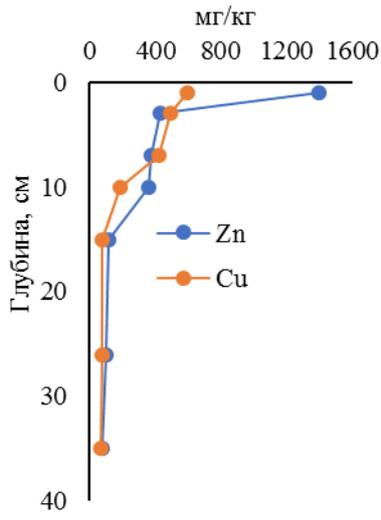
Почва является компонентом биосферы, который способен накапливать токсические вещества и выступает в роли природного буфера, контролирующего перенос поллютантов в атмосферу, гидросферу и живое вещество. Тяжелые металлы, поступающие от горных предприятий, в конечном итоге оказываются на поверхности почвы, и их дальнейшая судьба во многом зависит от ее физических и химических свойств.

Исследуемые территории представлены несколькими природными зональными типами почв: горные слаборазвитые черноземы и черноземы обыкновенные (Сибайская ГТС); черноземы выщелоченные и серые лесные почвы (Учалинская ГТС); черноземы южные и неполнопрофильные (Бурибайская ГТС); серые лесные почвы (Карабашская ГТС), черноземы обыкновенные и черноземы горные с редуцированным профилем (Медногорская ГТС).

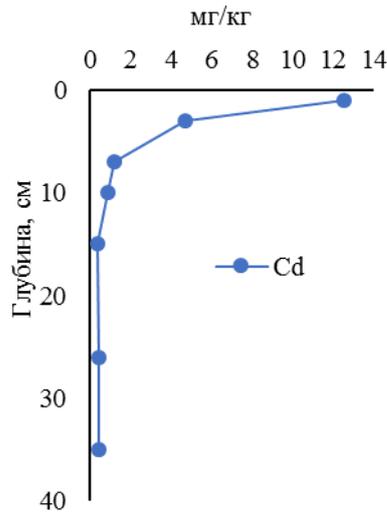
В исследованных геотехнических системах при атмосферном техногенном поступлении пыли от источников эмиссии формируются аномальные почвы с типичным техногенно-аккумулятивным типом распределения элементов в гумусово-аккумулятивных горизонтах.

На исследуемых территориях в точках, указанных на схемах (Рис. 3.1–3.5), произведен отбор проб в соответствии с требованиями ГОСТ Р 53123-2008 (ИСО 10381-5:2005) [56], а содержание металлов в почвах и почвенных профилях исследовано методом атомно-абсорбционного анализа с пламенным способом атомизации пробы [201].

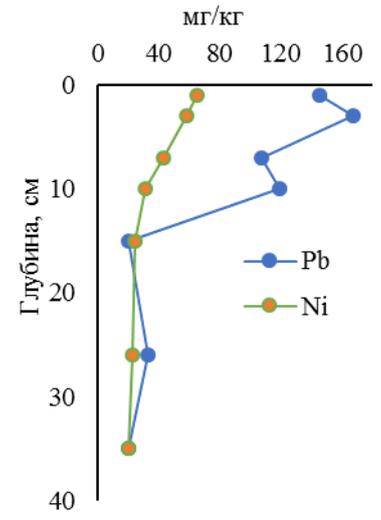
На рисунке 3.7 приведены данные для ГТС с «редуцированным» технологическим циклом, на рисунке 3.8 – для ГТС с «полным» технологическим циклом.



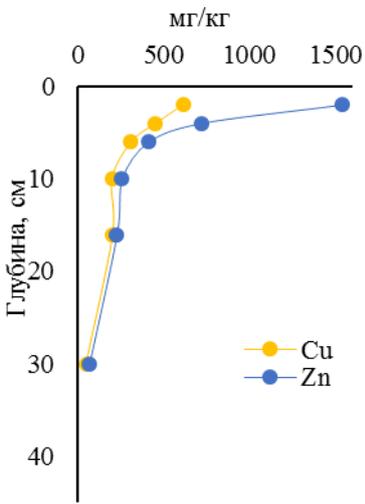
а



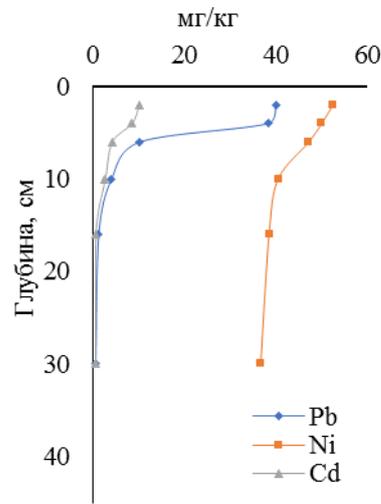
б



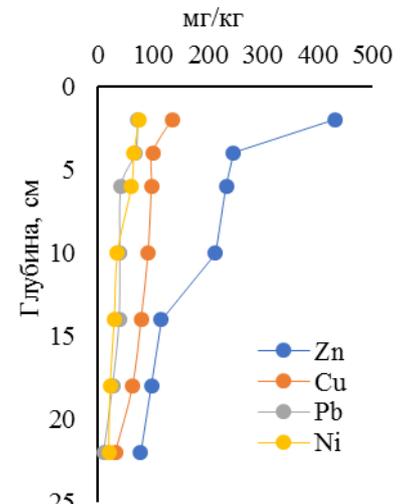
в



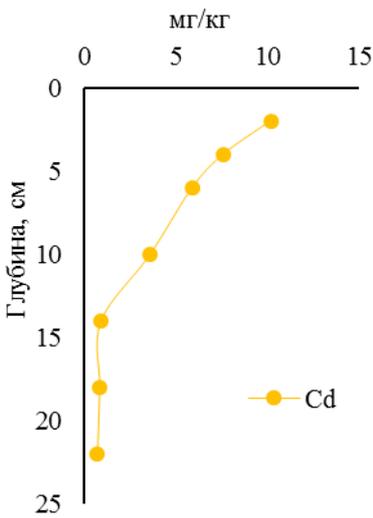
г



д



е



ж

Рисунок 3.7 – Распределение металлов по почвенному профилю в: а, б, в – Сибайской ГТС, г, д – Учалинской ГТС, е, ж – Бурибайской ГТС

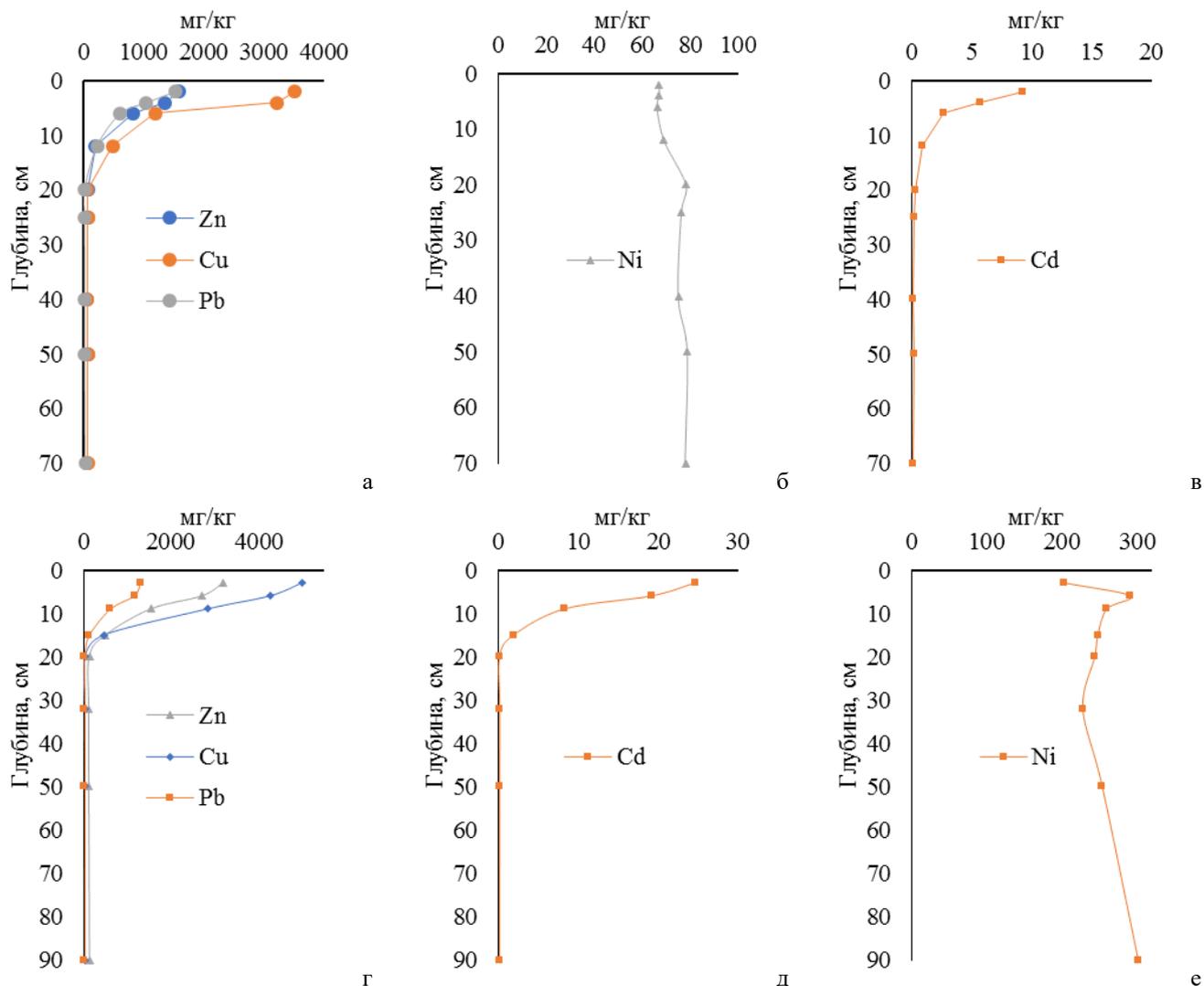


Рисунок 3.8 – Распределение металлов по почвенному профилю в Медногорской ГТС (а, б, в) и Карабашской ГТС (г, д, е)

Установлено, что на территориях с «редуцированным» технологическим циклом в верхнем слое 0–5 см содержание цинка и меди варьируется в широком диапазоне от 100 до 1540 мг/кг, а на территориях с «полным» технологическим циклом от 1360 до 5007 мг/кг. Глубина загрязнения тяжелыми металлами на территориях как с «полным», так и с «редуцированным» технологическим циклом достигает 12–20 см.

Максимальная концентрация тяжелых металлов отмечается в верхних частях гумусово-аккумулятивных горизонтов, которые по сути своей являются горизонтами-коллекторами пылевых аэральных выпадений. Снижение концентраций металлов в нижних частях разрезов свидетельствует об аэральном

загрязнении почв с аккумулятивно-техногенным типом накопления исследуемых металлов. Отличительной особенностью обладает сидерофильный элемент Ni, концентрация которого постепенно увеличивается (Рис. 3.8 б, е) или незначительно уменьшается (Рис. 3.7 в, д, е) от верхних гумусово-аккумулятивных к нижним иллювиальным горизонтам почвенных профилей из-за содержания в них глинистых фракций, обуславливающих процессы сорбции Ni в исследуемых почвах.

При оценке площади импактного загрязнения установлено, что уровни загрязнения, значительно превышающие фоновые значения (Рис. 3.9, 3.10), зафиксированы на расстоянии 0–4 км от источника эмиссии для территорий с «редуцированным» технологическим циклом (Рис. 3.9) и до 20 км – с «полным» технологическим циклом (Рис. 3.10) по отдельным элементам за счет пылевой нагрузки при пирометаллургическом переделе концентратов [233].

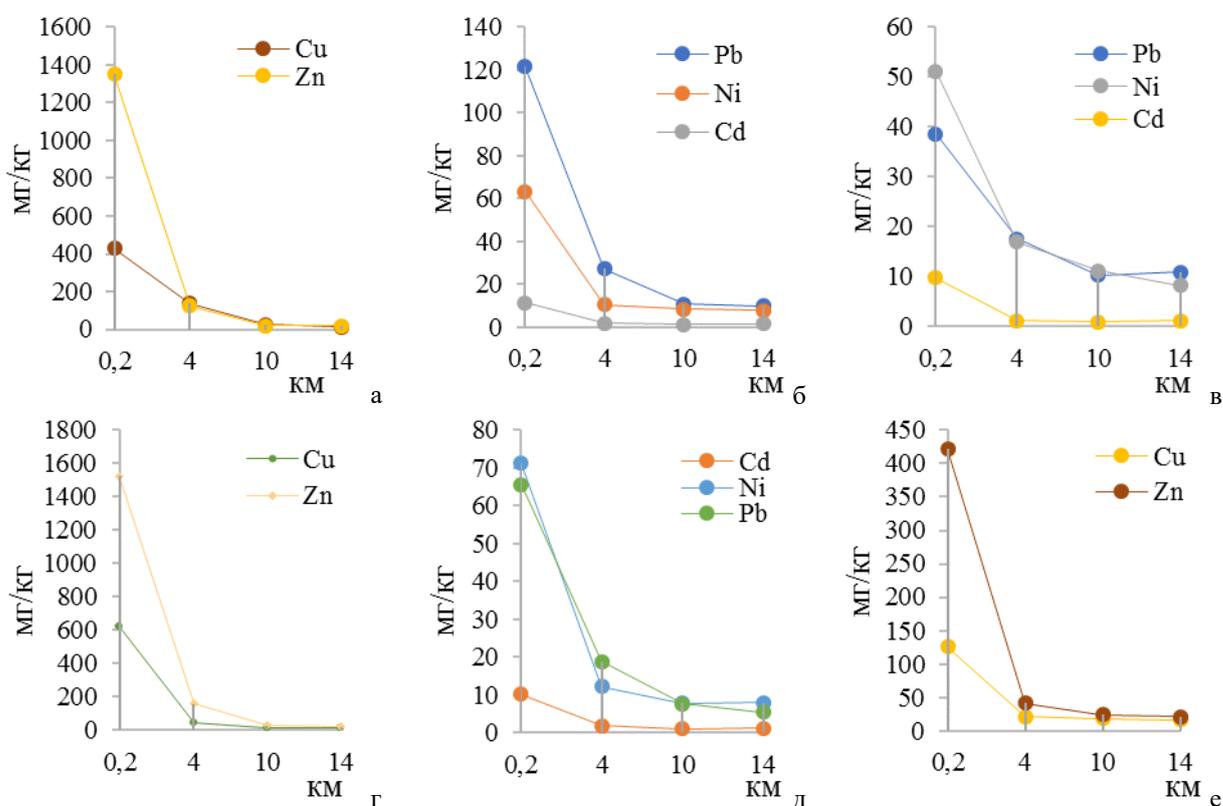


Рисунок 3.9 – Характер снижения концентраций халькофильных элементов в техногенных почвах: а, б – Сибайская ГТС; в, г – Учалинская ГТС; д, е – Бурибайская ГТС

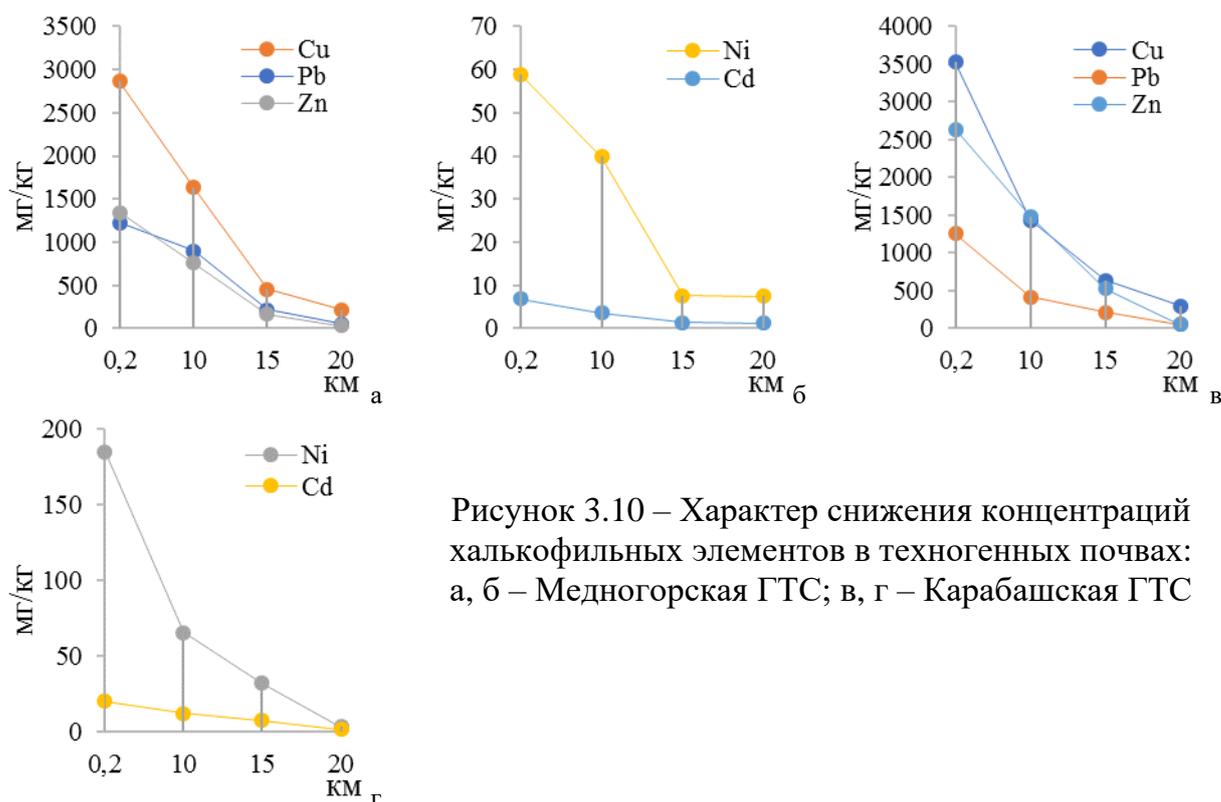


Рисунок 3.10 – Характер снижения концентраций халькофильных элементов в техногенных почвах: а, б – Медногорская ГТС; в, г – Карабашская ГТС

Таблица 3.1 – Фоновые концентрации тяжелых металлов в интервале 0–10 см гумусово-аккумулятивных горизонтов (мг/кг)

Элемент	Пробы				Кларк в почвах мира [75]
	(SI)BGd - Sb, Bur/3	(SI)BGd - UC/2	(SI)BGd - Md/4	(SI)BGd - KA/1	
Cu	15,2	17,4	17,3	20,1	20
Pb	9,3	10,2	7,8	6,3	10
Ni	7,6	5,7	8,3	7,8	40
Cd	0,83	1,2	0,95	1,1	-
Zn	17,1	18,7	15,9	17,2	50

По результатам проведенных исследований был рассчитан суммарный показатель загрязнения (Z_c), характеризующий эффект воздействия группы элементов (Табл. 3.2). Данный показатель численно равен сумме коэффициентов концентрации химических элементов [111]:

$$Z_c = K_{c1} + \dots + K_{cn} - (n-1), \quad (3.1)$$

где n – количество учитываемых химических элементов; K_{ci} – коэффициент концентрации i -го компонента загрязнения, превышающий единицу. Коэффициент K_{ci} , характеризующий интенсивность техногенной аномалии

(численно равен отношению содержания элемента в исследуемом объекте к его фоновому содержанию), определяется по формуле:

$$K_{ci} = C_i / C_{fi}, \quad (3.2)$$

где C_i – фактическое содержание i -го химического элемента в почвах, мг/кг;
 C_{fi} – фоновое содержание i -го химического элемента в почвах, мг/кг.

Таблица 3.2 – Суммарный показатель загрязнения почв исследуемых территорий

Сибайская ГТС		Учалинская ГТС		Бурибайская ГТС	
Проба	Z_c	Проба	Z_c	Проба	Z_c
Sb(SI)14/1	138,8	UC(SI)18/1	134,4	Bur (SI)12/1	57,6
Sb(SI)14/2	18,5	UC(SI)18/2	12,4	Bur (SI)12/2	5,6
Sb(SI)14/3	2,37	UC(SI)18/3	0,3	Bur (SI)12/3	0,8
Sb(SI)14/4	0,75	UC(SI)18/4	0,5	Bur (SI)12/4	0,6
Медногорская ГТС			Карабашская ГТС		
Проба	Z_c	Проба	Z_c	Проба	Z_c
Md (SI)17/1	417,3	КА (SI)21/1	565,6		
Md (SI)17/2	261,7	КА (SI)21/2	238,9		
Md (SI)17/3	61,6	КА (SI)21/3	103,0		
Md (SI)17/4	18,0	КА (SI)21/4	23,3		

Рассчитанный суммарный показатель загрязнения позволяет классифицировать исследуемые территории на категории по уровню химического загрязнения, согласно МУ 2.1.7.730-99 [147]: чистая, допустимая ($Z_c < 16$), умеренно опасная ($Z_c = 16-32$), опасная ($Z_c = 32-128$), чрезвычайно опасная ($Z_c > 128$).

Анализ экспериментальных данных показал, что валовое содержание металлов существенно превышает фоновые значения.

По данным химического анализа (метод постадийных химических экстракций) в техногенных почвах Сибайской ГТС медь в большей степени связана с карбонатной фракцией (57 %), как и кадмий (38 %), цинк (21 %) и свинец (27 %) (Рис. 3.11). Подобное распределение форм характерно для присутствующих в данном районе карбонатных черноземов. Кристаллическими оксидами Fe связано меньшее количество металлов по сравнению с аморфными оксидами Fe. Незначительная часть меди (3 %), цинка (12 %) и кадмия (9 %)

находится в обменной форме. Для прочносвязанной формы ряд металлов имеет следующий вид: $Zn > Pb > Cd > Cu$.

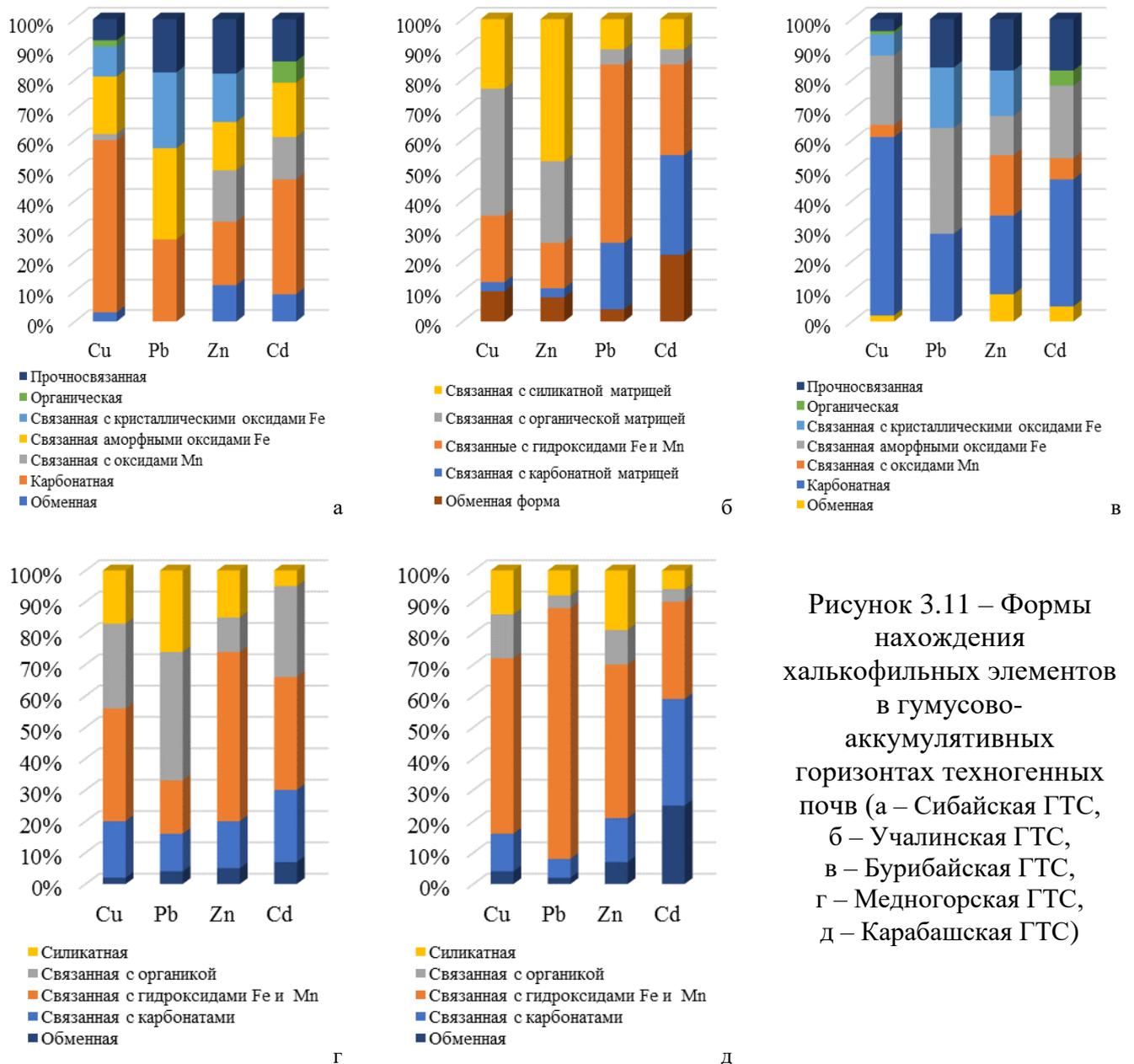


Рисунок 3.11 – Формы нахождения халькофильных элементов в гумусово-аккумулятивных горизонтах техногенных почв (а – Сибайская ГТС, б – Учалинская ГТС, в – Бурибайская ГТС, г – Медногорская ГТС, д – Карабашская ГТС)

В техногенных почвах Учалинской ГТС металлы в основном связаны с гидроксидами Fe и Mn (свинец – 59 %, кадмий – 30 %, медь – 22 % и цинк – 15 %). Цинк и медь в большей степени в отличие от других металлов связаны с органической и силикатной матрицами, а свинец и кадмий – с карбонатной матрицей. Для обменной формы ряд металлов имеет вид: $Cd > Cu > Zn > Pb$.

В техногенных почвах Бурибайской ГТС металлы в большей степени связаны карбонатной формой (медь – 59 %, кадмий – 42 %, свинец – 29 % и цинк

– 26 %). Аморфными оксидами Fe связано большее количество металлов по сравнению с кристаллическими оксидами, за исключением цинка. Незначительная часть меди (2 %), цинка (9 %) и кадмия (5 %) находится в обменной форме. Для прочносвязанной формы ряд металлов имеет вид: Zn, Cd>Pb>Cu.

Связь элементов с карбонатами и обменными формами чаще всего указывает на их мобильность и биодоступность, что при определенных условиях может привести к миграции элементов с внутрипочвенным и подземным стоками.

Исследование техногенных почв Медногорской и Карабашской ГТС свидетельствует о преобладании формы связи меди, цинка, свинца и кадмия преимущественно с фракцией гидроксидов Fe и Mn. Связь цинка с гидроксидами Fe и Mn в техногенных почвах чаще всего может указывать на протекание сорбционных процессов.

Таким образом, исследование почв позволяет констатировать наличие аномальных зон устойчивого их загрязнения тяжелыми металлами с многократным превышением ПДК до 4 км для ГТС с «редуцированным» технологическим циклом и до 15–20 км для ГТС с «полным» технологическим циклом.

3.2. Геоэкологическая нагрузка на водные экосистемы

Сточные воды горнообогатительных производств являются сложными поликомпонентными системами и существенно разнятся между собой по химическому составу вследствие различий в вещественном составе перерабатываемых руд, схемах и реагентных режимах их переработки, изменения состава загрязняющих примесей в условиях протекания сложных физико-химических процессов [11].

При отработке медных месторождений, вследствие окисления сульфидов, содержащихся в отходах, образуются сульфатные воды различной кислотности с высоким содержанием железа, марганца и других химических элементов (Zn, Cd, Cu, Pb и др.). Такие воды резко отличаются от природных речных вод по физико-

химическим условиям, уровню минерализации, лидирующим макрокомпонентам, содержанию рудных и литофильных элементов.

В Оренбургской области основная экологическая нагрузка на водные объекты приходится на район Медногорской ГТС. В Медногорской ГТС основные миграционные потоки, формирующие техногенную аномалию токсичных элементов, связаны с кислыми рудничными водами от отвалов вскрышных пород и некондиционных руд Блявинского и Яман-Касинского месторождений. Все ручьи впадают в реки Жирикля и Херсонка, которые являются притоками реки Блява. В реке Блява ниже города Медногорска уровень загрязнения поверхностных вод по тяжелым металлам остается повышенным на протяжении многих лет.

Загрязнителями бассейна р. Сак-Элга и, как следствие, Аргазинского водохранилища в Карабашской ГТС являются: кислые прудки, образовавшиеся вследствие затопления отработанной шахты «Сталинская»; «Рыжий» ручей, собирающий ливневые и промышленные стоки с комбината, прилегающей территории и горы «Золотой»; отложения сульфидно-силикатного состава – «хвосты» в речной пойме; дренаж хвостохранилищ и хозяйственно-бытовые сточные воды г. Карабаша [377]. Осажденные на поверхности элементы переносятся с водой в водные объекты. Часть загрязнителей поступает в реки при смыве их с поверхности дождевым стоком и при таянии снега.

Наиболее известный на изучаемой территории источник загрязнения поверхностных вод, ручей «Рыжий», в составе своих вод имеет высокие концентрации металлов [276]. После впадения в р. Сак-Элга ручья «Рыжего» (Рис. 3.12), вносящего экстремальное содержание загрязняющих компонентов, за счет разницы в дебитах (соотношение от 1 : 12 до 1 : 30 в зависимости от климатического сезона), содержание основных металлов уменьшается на два порядка [329].



Рисунок 3.12 –
Впадение ручья Рыжего
в реку Сак-Элга [253]
(фото автора)

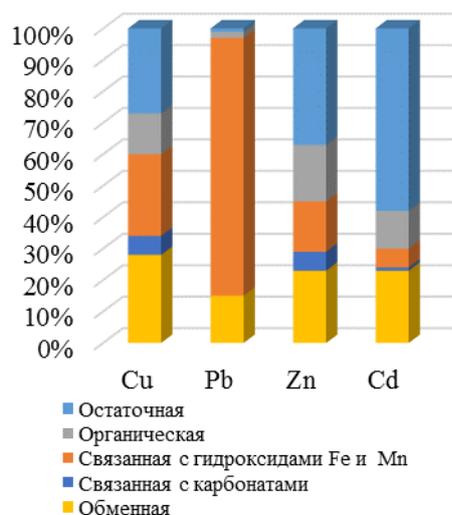


Рисунок 3.13 – Формы нахождения металлов в донных отложениях ручья Рыжий

Анализ форм нахождения элементов в донных отложениях ручья «Рыжий» указывает на то, что в большей степени медь (28 %) связана с обменной формой, свинец с гидроксидами Fe и Mn (82 %), цинк и кадмий с остаточной формой на 37 и 58 % соответственно. Для органической формы ряд металлов имеет вид: Zn > Cu > Cd > Pb (Рис. 3.13).

В северной и в центральной частях Аргазинского водохранилища в донных отложениях концентрации тяжелых металлов в десятки раз превышают фоновые. Однако техногенная природа таких высоких содержаний в донных отложениях принципиально различна. В северной части водохранилища накопились перемещенные в паводковые периоды из района г. Карабаша по р. Сак-Элга и р. Миасс тонкозернистые сульфидсодержащие отходы обогащения. К этим аномальным концентрациям добавляются концентрации от тонкозернистых частиц пылевой компоненты при атмосферном переносе пыли от хвостохранилищ и труб комбината. Разделить эти две составляющие невозможно, и, следовательно, получена интегральная характеристика техногенных процессов в северной части водохранилища.

В центральной и южной частях водохранилища степень аномальности концентраций имеет тот же порядок, что и в северной. Но это относится только к верхним (5–7 см разреза) частям колонок донных отложений. Если в районах распространения нанесенных паводковыми водами «хвостов» наблюдается равномерное распределение концентраций халькофильных элементов по всему разрезу, то в точке, характеризующей атмосферный перенос металлов, аномальные содержания фиксируются в первых двух – трех пробах, а ниже по разрезу мы наблюдаем фоновые значения металлов.

Сидерофильные элементы (Ni) во всех точках по акватории обнаруживают узкий диапазон концентраций – от 173 до 249 для Ni, что укладывается в

природные содержания для этих металлов с учетом вероятного влияния ультраосновных пород массива «Собачьих» гор, расположенного к западу от акватории водохранилища [274].

Анализ форм нахождения элементов в слоях 0–2 см донных отложений Аргазинского водохранилища выполнен для проб, характеризующих район распространения сульфидсодержащих «хвостов» и район только с аэральным загрязнением (Рис. 3.14). Независимо от типа техногенного воздействия и природы накопления аномальных концентраций обнаруживается сходство форм нахождения потенциально токсичных элементов. Для меди основной объем приходится на форму, связанную с гидроксидами Fe и Mn (66 %), связанную с карбонатами и органическую по 8%. Для цинка преобладающей формой является органическая – 36 %. Небольшое отличие заключается лишь в увеличении доли остаточной фракции за счет уменьшения количества форм, связанных с гидроксидами Fe и Mn [261, 269].

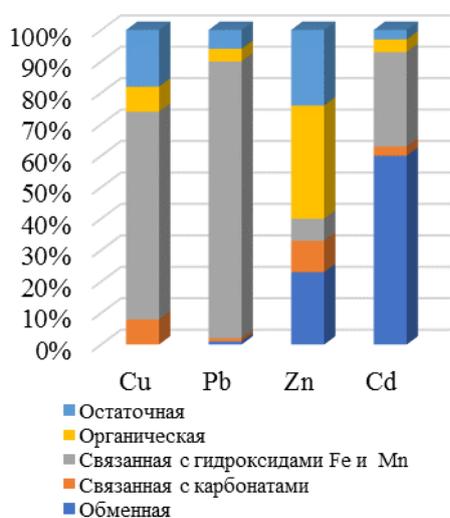


Рисунок 3.14 – Формы нахождения металлов в донных отложениях Аргазинского водохранилища

Совершенно другая картина характеризует формы нахождения свинца. 88 % составляют формы, связанные с гидроксидами Fe и Mn. Вопрос о степени устойчивости таких комплексов остается открытым, так как в зависимости от того, с какими именно гидроксидами Fe связан свинец, степень устойчивости может меняться от слабой до очень сильной. Характер распределения форм нахождения кадмия в целом сходен с медью и цинком, но здесь следует отметить появление заслуживающей внимания доли обменных форм до 60 %. Следует отметить, что в мировой геохимической литературе количество обменных форм для Cd порядка 4–5 % от общего количества является той пороговой границей, при которой эти участки вызывают беспокойство экологов [269, 274, 275].

В Республике Башкортостан горные предприятия по добыче и переработке медных руд загрязняют реки Таналык и Худолаз. Изменение концентраций металлов в реках связано с влиянием дренажных вод из хвостохранилищ-накопителей и выщелачиванием отвальных пород. Загрязнение реки Худолаз происходит также за счет поступления тяжелых металлов с водами реки Карагайлы, которая является ее притоком. В реку Карагайлы попадают стоки Сибайского подземного рудника, Камаганского карьера. В юго-восточной части Сибайского карьера участок реки Карагайлы попадает под отвалы, тем самым загрязняя воду.

Кислую среду с появлением тяжелых металлов поверхностных вод формируют процессы окисления сульфидов в отходах добычи и обогащения колчеданных руд, которые оказывают пагубное влияние на экосистемы [248]. На рисунках 3.1–3.5 представлены места отбора проб поверхностных вод исследуемых ГТС.

Таблица 3.3 – Результаты анализа проб поверхностных водотоков исследуемых геотехнических систем

Проба	рН	Элементы, мкг/л					
		Cu	Zn	Cd	Pb	Fe	Ni
КА (W) 172	5,63	19,4	113,1	0,39	1,29	23,7	4,89
КА (W) 173	3,36	1254	12063	25,1	69,83	2151	173
КА (W) 184	4,36	528,7	8869,3	17,3	68,7	78,1	127,4
КА (W) 186	6,82	3,2	11,2	0,02	0,27	7,68	4,25
КА (W) 92	1,58	132500	367400	2570	3540	449600	4760
КА (W) 93	2,4	126800	420800	2490	3720	382400	4630
Md (W) 12	7,52	12,6	28,4	0,13	0,9	25,8	1,7
Md (W) 14	3,18	138102	958618	874	157	27612	1218
Md (W) 13	3,1	148698	137982	482	98,3	49800	1524
Md (W) 25	7,85	8,6	2039	1,38	128,6	147,6	8,9
Md (W) 34	3,8	129698	89365	523	1569	3969	22658
Sb(W) 203	2,8	115360	315000	150	1360	230000	500
Sb(W) 202	4,2	1500	28500	85	765	14865	156
Sb(W) 201	5,4	750	26200	70	316	12658	123
Sb(W) 200	5,8	250	5400	10	198	9874	40
Sb(W) 196	7,5	10,3	21,1	0,17	0,8	15,6	1,2
UC (W) 64	2,75	26968	103400	290	73	316360	565
UC (W) 67	3,7	13600	104253	110	30	15800	260

UC (W) 68	6,9	380	4700	10	5	100	30
UC (W) 71	5,7	20	3300	0	530	370	275
UC (W) 83	7,8	3	290	0,04	1	69	2
Bur (W) 124	4,4	1100	1200	26	90	11070	0,2
Bur (W) 122	5,8	350	400	0,8	0,2	2300	0,3
Bur (W) 119	7,4	2	20	5	30	150	0
Bur (W) 120	2,2	102365	120000	221	658	215687	468

Результаты всех проанализированных проб вынесены на классификационную диаграмму (Рис. 3.15). Области можно разделить на три типа: ультракислые и кислые подотвальные воды (хвостохранилища и отходы добычи руд), имеющие низкое значение рН и экстремально высокие концентрации исследуемых металлов; воды областей смешения; нейтральные воды. Все исследуемые рудничные воды относятся к сульфатному типу, который характеризуются наличием в своем составе катионов кальция и магния (Рис. 3.16).

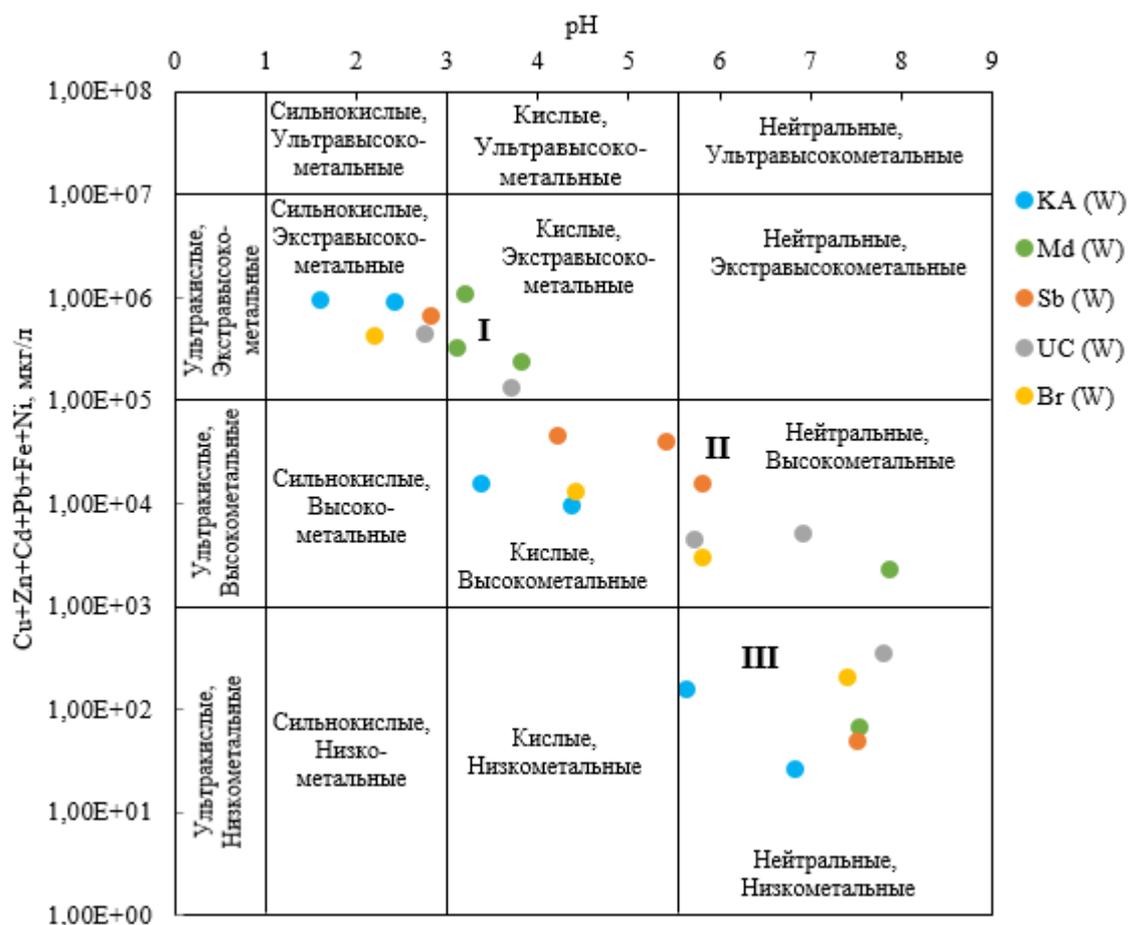


Рисунок 3.15 – Классификационная диаграмма состава вод геотехнических систем Южного Урала и фоновых территорий, построена на матричной основе, указанной в работе [248]: I – ультракислые и кислые подотвальные воды, II – воды областей смешения III – нейтральные воды фоновых территорий

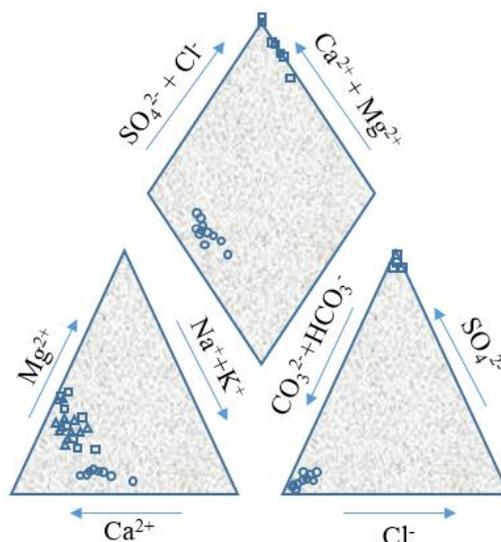


Рисунок 3.16 – Диаграмма Пайпера составов поверхностных вод в геотехнических системах Южного Урала: □ – составы вод в источниках эмиссии (кислые подотвальные воды); Δ – воды зон смешения; ○ – фоновые воды природных ландшафтов

Анализ полученных данных показывает, что преобладающей формой миграции всех исследуемых элементов в аквальных системах является растворенная.

Исследование вод объединенного шахтного водоотлива в Карабашской ГТС показало, что в период работы шахты воды имели кислую реакцию среды и содержали загрязняющие вещества, концентрация которых превышала ПДК: по ионам сульфатов – в 20 раз, железа – в 172 раза, меди – в 12600 раз, цинка – в 560 раз. С момента ликвидации и начала затопления горных выработок Северо-Карабашского рудника в 1994 г. состав рудничных вод изменился (Рис. 3.17).

В декабре 1994 г. рН воды в выработках был 2,19, в апреле 2000 года увеличился до 6,25 и приблизился к нейтральному значению в 2013 году. Содержание металлов в воде уменьшилось.

На основании имеющихся данных можно сделать вывод, что затопление шахты привело к снижению скорости окислительных процессов в рудных залежах, и рН рудничных вод приблизился к нейтральному значению $\text{pH} > 6$. Содержание тяжелых металлов в воде снизилось с 1994 г. по 2013 г. в 32 раза по железу, в 80 раз по меди, в 300 раз по цинку. В настоящее время уровни воды в затопленных стволах находились на следующих отметках: шахта «Центральная» – 356 м; шахта «Ново-Капитальная» – 364 м; шахта «Вентиляционная» – 368,5 м.

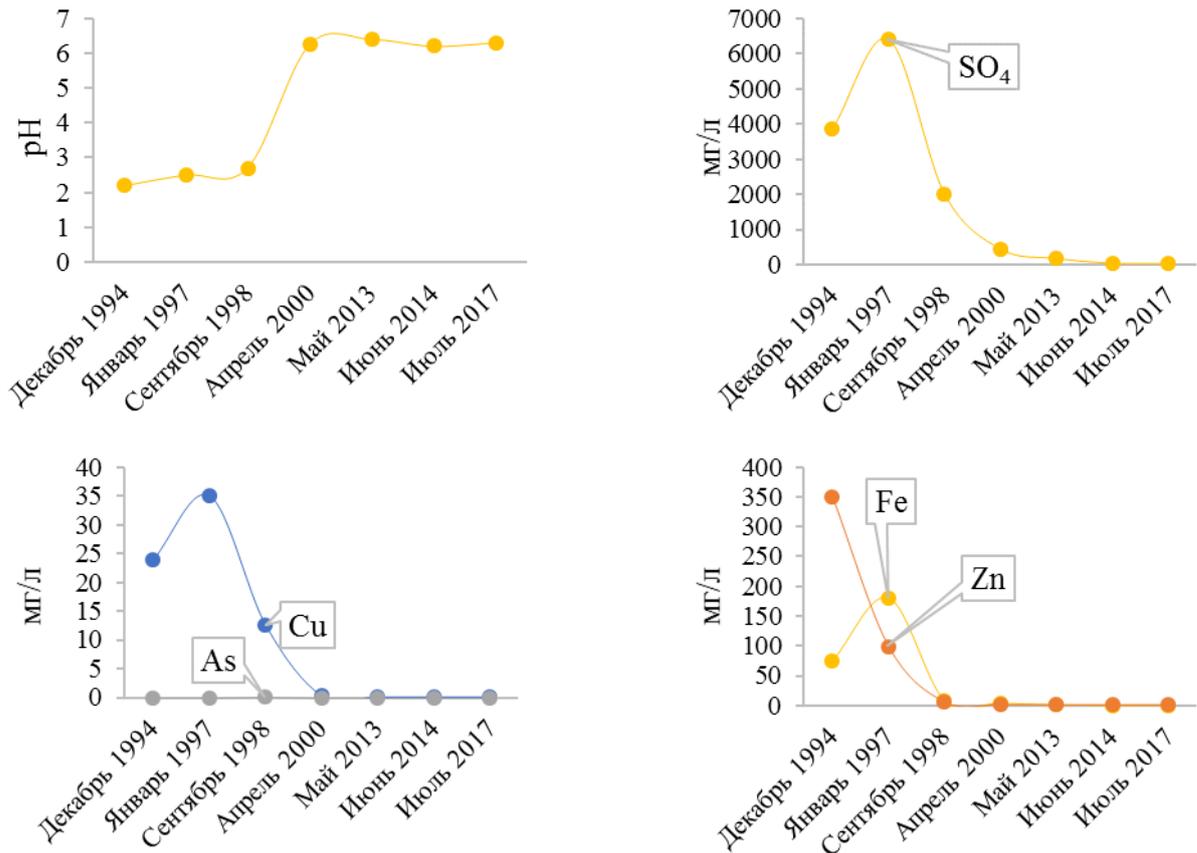


Рисунок 3.17 – Состав шахтных вод

При проведении гидрогеологического обследования в 2014 г. были отобраны пробы воды из шахтного ствола шахты «Ново-Капитальная» с поверхностного слоя и с глубины 70 м. Шахтные воды здесь по составу сульфатные кальциевые, с нейтральной реакцией, жесткие (10,45–15,0 мг-экв/дм³). Из определенных элементов в 5,8–33,6 раз превышает ПДК только содержание марганца (Рис. 3.18). Таким образом, в динамике химического состава шахтных вод в ретроспективе наблюдаются существенные изменения: переход от кислых вод до практически пресных, нейтральных, с содержанием тяжелых металлов в допустимых концентрациях.

Химический состав подземных вод на рассматриваемой территории в целом аналогичен химическому составу вод всех медноколчеданных месторождений, а характерной особенностью химического состава вод на исследуемом участке является влияние техногенных факторов на процессы их формирования.

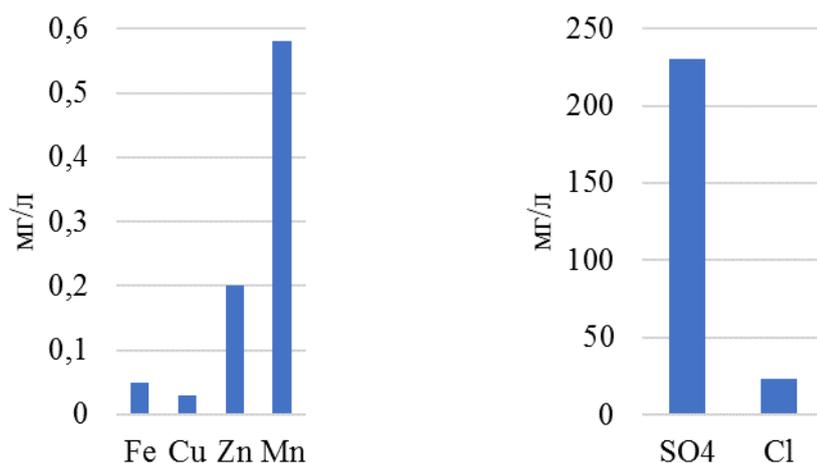
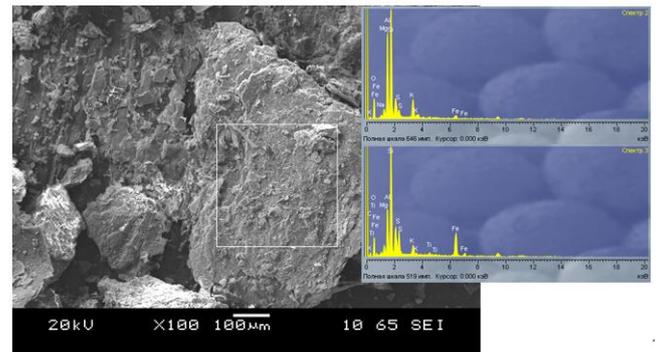
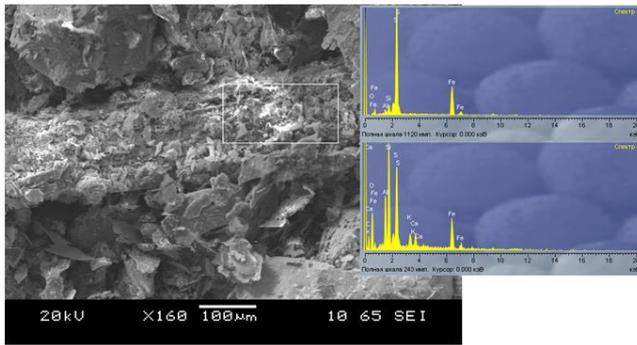


Рисунок 2.18 – Качество воды, отобранной с поверхности ствола шахты «Ново-Капитальная» (2014 г.)

Таким образом, современное состояние водных объектов на исследуемых территориях характеризуется высоким уровнем загрязнения тяжелыми металлами с многократным превышением ПДК.

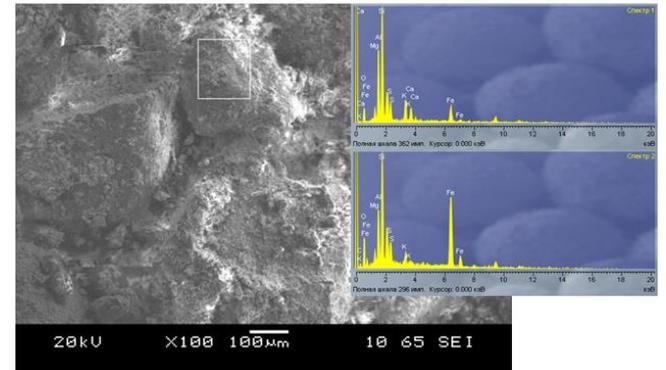
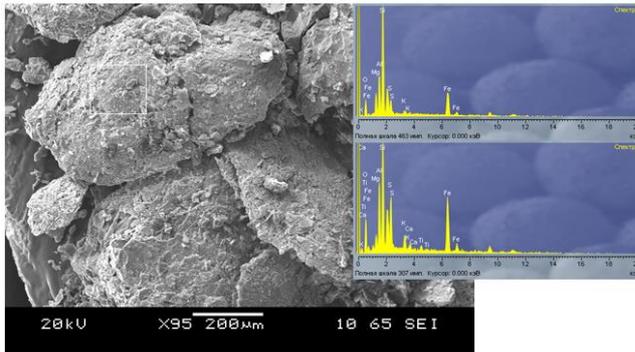
3.3. Геоэкологическая нагрузка отходами добычи и переработки

К числу опасных отходов на исследуемых территориях относятся прежде всего отвалы вмещающих пород (на примере Карабашской и Учалинской ГТС). Их можно расценивать как техногенные массивы, которые состоят из гетерогенной горной массы с различным вещественным составом и генезисом. В состав отвалов входят такие сульфидные минералы, как пирит, сфалерит и халькопирит, которые окисляются путем их активного взаимодействия с кислородом воздуха и атмосферными осадками. Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что в состав сульфидсодержащих метасоматических изменений пород входят нерудные минералы – кварц и серицит. Гипс и ярозит выступают в качестве вторичных минералов (Рис. 3.19). Алюминий, медь, железо, свинец и цинк являются основными металлами, выносимыми из техногенных объектов (Табл. 3.5).



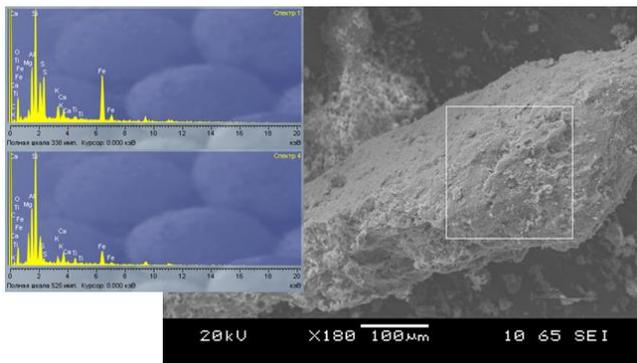
а

б



в

г



д

Рисунок 3.19 – Электронно-микроскопический снимок отходов добычи руд с энергодисперсионным спектром:
 а – КА (WS) 972; б – КА (WS) 965;
 в – КА (WS) 968; г – UC (WD) 65;
 д – UC (WD) 63

Вмещающие породы под действием атмосферных осадков выщелачиваются и служат источником загрязнения территорий дренажными водами с низким значением pH и высокой концентрацией токсичных элементов.

Кроме вмещающих пород на предприятиях образуются большие объемы отходов в виде «хвостов» обогащения, которые складываются в хвостохранилища и являются постоянным источником загрязнения территорий вследствие пыления и инфильтрации стоков. На исследуемых территориях имеется несколько хвостохранилищ с многомиллионными запасами отходов. Так, например, в Карабаше в хвостохранилищах 1 и 2 накоплено примерно 1,2 млн т., в хвостохранилище 3 – 4,5 млн т., а в хвостохранилище 4 – 5,9 млн т.

Обогащение руд приводит к формированию огромных объемов так называемых «хвостов» (Рис. 3.20) – тонкодисперсной массы алюмосиликатного и сульфидного состава, образующихся при флотации и являющихся отходами горнорудного производства. Такие отходы складироваются либо в специально



Рисунок 3.20 – Хвостохранилище «Новое» в г. Карабаш (фото автора)

подготовленные инженерные сооружения (хвостохранилища), либо в течение нескольких лет сбрасываются на рельеф местности. Нами проведен детальный анализ химического состава сульфидсодержащих отходов обогащения руд предприятий с «редуцированным» (Сибайская ГТС) и «полным» (Карабашская ГТС) технологическими циклами, а также выявлены их физико-химические и биохимические изменения. В пределах г. Карабаша и его окрестностей находятся три основных хранилища отходов обогащения сульфидных руд: «Старогоднее» (в настоящее время на территории ЗАО «Карабашмедь»), состоящее из двух отсеков под № 1 и 2; хвостохранилище № 3; «Новое» (южная окраина города); долина р. Сак-Элга от впадения «Рыжего ручья» до слияния с р. Миасс. В пределах города Сибай также располагаются к югу от промплощадки Сибайской обогатительной фабрики отходы переработки руд – хвосты флотации. Хвостохранилище Сибайской обогатительной фабрики II класса является наливным и трехсекционным, косогорного типа для размещения отходов обогащения медно-цинковых и медных руд флотационным методом.

Установлено, что в вертикальном разрезе хвостохранилища «Новое» (г. Карабаш) выделяются три контрастные зоны (сверху вниз, Рис. 3.21): зона окисления мощностью до 1,6 м (КА (Т) 2/1 – 2/5); зона цементации мощностью до 1,3; зона цементации с признаками зоны вторичного сульфидного обогащения, вскрытая на глубину 0,6 м. В верхней части зоны окисления резко выделяются бурым цветом линзовидные фрагменты кварц-гётитового состава и сульфатная

зона с новообразованиями (копиапит, мелантерит, галотрихит) общей мощностью от 10 до 25 см.

Основной объём зоны окисления представлен как хорошо сохранившимся, так и окисленным пиритом, кварцем и слоистыми силикатами (Рис. 3.22 а). Цвет преимущественно серый и стально-серый. Следы окисления пирита ниже глубины 30 см визуально не фиксируются, но зачастую отмечаются при микроскопических исследованиях по тонкой «рубашке» гидроксидов железа.

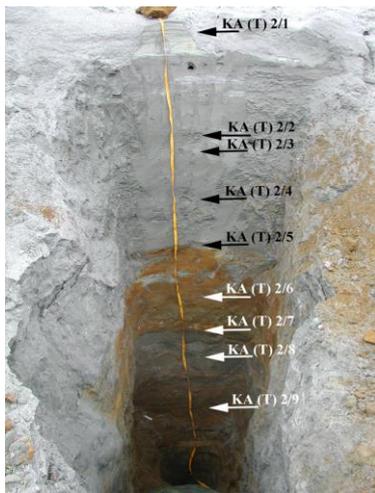
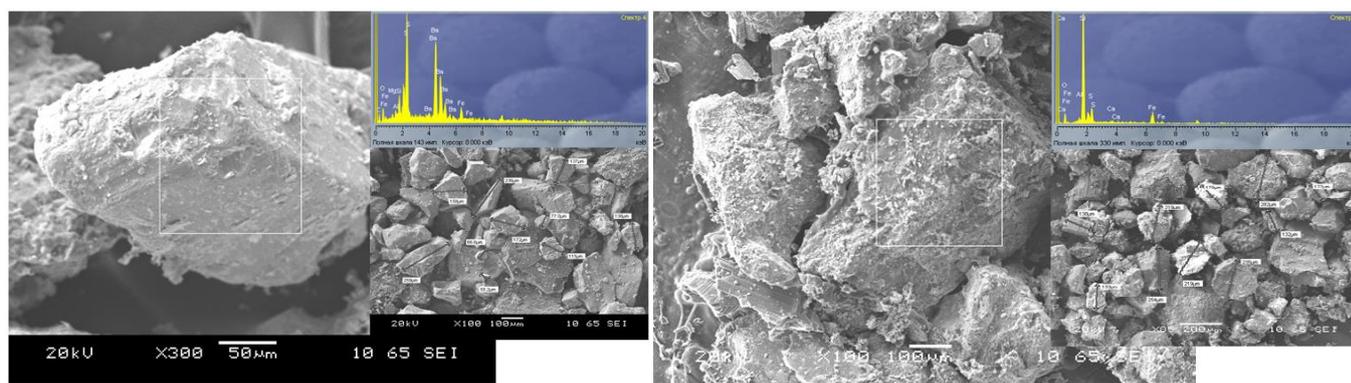


Рисунок 3.21 – Вертикальный разрез через зону окисления, зону цементации хвостохранилища «Новое»

Зона цементации (КА (Т) 2/6 – 2/8) имеет резкий верхний контакт, маркируемый тонким слоем кварц-слюдистого состава (водоупор с полностью разложившимся пиритом и вынесенным из горизонта железом). Общий цветовой фон зоны цементации – бурый, обусловленный наличием больших количеств гидроксидов железа, образованных на геохимическом барьере при выносе железа нисходящими потоками. Пирит частично или в значительной мере окислен. Новообразования представлены гипсом, который отмечается по всему разрезу зоны цементации. За счёт большего объёма, по сравнению с новообразованными фазами, гипс способствует образованию плотной корки на глубине 1,3–1,8 и 2,2–2,6 м. В англоязычной литературе эти слои известны как «hard pan» и отмечаются на большинстве хвостохранилищ с сульфидными фазами в Канаде, США и т. п.

Ниже глубины 2,8 м среди бурой зоны цементации появляются маломощные слойки чёрного и индигово-чёрного цвета с характерным запахом органики. По данным рентгенофазового анализа состав слойков аналогичен основному составу отходов – пирит, кварц, хлорит и серицит (Рис. 3.22 б). По положению в разрезе и внешним признакам слойки должны отвечать верхним частям зоны с процессами сульфатредукции, когда следует предполагать появление новообразованных сульфидов.

Процессы преобразования первичного состава отходов и изменения физико-химических условий в трёх выделенных зонах хорошо характеризуются изменениями рН-Eh среды и соотношением сульфатной и сульфидной серы. Сугубо окислительная обстановка с низким рН и высоким окислительно-восстановительным потенциалом в верхних частях зоны окисления сменяется на близонейтральную в нижних частях зоны цементации.



а

б

Рисунок 3.22 – Электронно-микроскопический снимок сульфидсодержащих отходов обогащения руд в зонах окисления* (а) и цементации** (б) с энергодисперсионным спектром. * – проба КА (TD, OZ) 2; ** – проба КА (TD, GZ) 10

Процесс изменения вещества отходов носит комплексный биохимический характер и протекает при активной роли бактерий. Число ацидофильных бактерий, активно окисляющих серу и двухвалентное железо, в верхних частях зоны окисления составляет сотни клеток на грамм отходов, затем резко возрастает до сотен тысяч на глубине 45 и 110 см. В зоне цементации процессы окисления замедлены и количество тиобацилл составляет тысячи клеток на грамм отходов. В наших результатах отсутствуют данные по распределению сульфатредуцирующих бактерий, которые должны появляться по мере увеличения восстановительной среды в нижних частях зоны цементации. Этот тип бактериальной активности, несомненно, играет важную роль в появлении «новых» сульфидных фаз.

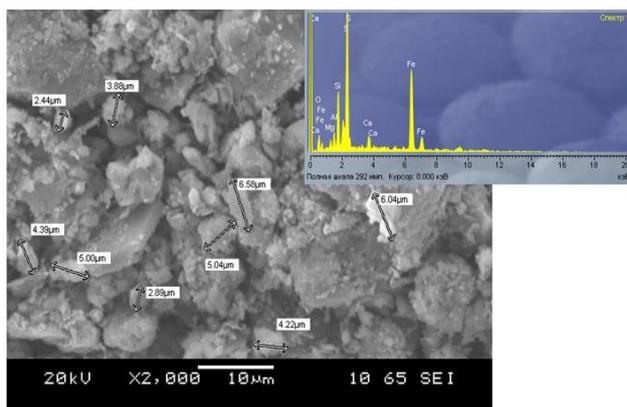


Рисунок 3.23 – Электронно-микроскопический снимок сульфидсодержащих отходов обогащения руд с энергодисперсионным спектром (Sb (TD) 44)

По данным рентгенофазового анализа состав отходов переработки руд Сибайской обогатительной фабрики (Рис. 3.23) аналогичен основному составу отходов – пирит, кварц, хлорит и серицит.

Элементный состав отходов добычи и переработки медных руд предприятиями Южного Урала представлен в таблице 3.4.

Процессы выщелачивания тяжелых металлов исследовали методом лабораторного моделирования. В таблице 3.5 представлены данные анализов на содержание металлов в фильтрах. В исследованных пробах содержание металлов, отнесённых к первому и второму классу опасности, составляет: для свинца (2+) от 2106 до 5665 мг/кг, хрома (6+) от 12 до 101 мг/кг (кроме остатков обогащения, не содержащих хром), меди (2+) от 219 до 4884 мг/кг, марганца (2+) от 347 до 1078 мг/кг, цинка (2+) от 549 до 6639 мг/кг, железа (3+) от 80317 до 337421 мг/кг. Кроме того, пробы содержат в значительных количествах алюминий, кобальт, никель, титан, ванадий и фосфор. Измеряли концентрацию ионов в растворе в соответствии с ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.33-02 [187].

Установлено, что из «хвостов» обогащения под действием атмосферных осадков происходит постоянное дополнительное загрязнение территорий тяжелыми металлами. Лабораторными исследованиями доказано, что исследуемые отходы являются постоянно действующим источником поступления металлов в окружающую среду, при этом на территориях ГТС первого типа они могут приносить дополнительно до 1205, 37 мг/дм³, для второго типа – до 261,3 мг/дм³. Полученные лабораторные данные о возможности прямого попадания тяжелых металлов в виде водорастворимых соединений в источники питьевой воды и опосредованно через атмосферные осадки подтверждается исследованием состава снегового инфильтрата и дождевой воды (Рис. 3.24 и 3.25).

Таблица 3.4 – Элементный состав отходов добычи и переработки медных руд предприятиями Южного Урала

№ п/п	Показатель*	Содержание, X±Δ (p=0,95)							
		Вмещающие породы					Сульфидсодержащие отходы		
		КА (WS) 972	КА (WS) 965	КА (WS) 968	УС (WD) 63	УС (WD) 65	Sb (TD) 44	КА (TD, OZ) 2	КА (TD, GZ) 10
1	Алюминий, мг/кг	16753±3686	76077±16737	58950±12969	90491±19908	76148±16753	16306±3587	10973±2414	21541±4739
2	Кальций, мг/кг	1714±429	8187±2047	13859±3465	43384±10846	30626±7657	13779±3445	5162±1290	6342±1585
3	Кобальт, мг/кг	48±16	27±9	26±9	29±10	133±45	135±45	42±14	22±8
4	Хром, мг/кг	Менее 0,1	37±7	71±12	101±17	90±15	52±9	Менее 0,1	27±5
5	Медь, мг/кг	4884±830	2274±387	2867±487	272±46	219±37	1844±314	863±147	1540±262
6	Железо, мг/кг	363009±87122	80317±19276	137618±33028	91385±21932	126043±30250	317488±76192	337421±80981	201763±48423
7	Калий, мг/кг	1712±582	4616±1570	3071±1044	3725±1267	4447±1512	951±323	806±274	1318±448
8	Магний, мг/кг	901±225	22550±5638	17906±4477	23583±5896	30175±7544	8200±2050	2226±557	4522±1131
9	Марганец, мг/кг	382±95	467±117	597±149	991±245	908±227	1078±269	435±109	347±87
10	Никель, мг/кг	19±5	33±10	134±39	69±20	222±64	178±52	16±5	46±13
11	Фосфор, мг/кг	Менее 5,0	450±113	352±88	501±125	507±127	68±17	Менее 5,0	226±57
12	Свинец, мг/кг	4604±967	2654±557	5665±1190	2046±430	2191±460	3682±773	4116±864	3393±713
13	Титан, мг/кг	786±212	4049±1093	2985±806	4927±1330	3690±996	581±157	541±146	975±263
14	Ванадий, мг/кг	295±62	576±121	538±113	543±114	556±117	174±37	197±41	327±69
15	Цинк, мг/кг	4342±738	1646±280	6639±1129	549±93	928±158	3140±534	1572±267	1455±247
16	Диоксид кремния, %	11,20±2,24	53,48±10,69	44,55±8,91	47,78±9,56	44,10±8,82	13,69±2,74	14,97±2,99	37,88±7,58
17	Массовая доля влаги, %	–	–	–	–	–	6,55	2,09	3,60
18	Потеря массы при прокаливании, %	28,00	8,99	12,07	8,63	11,37	25,47	28,04	19,82

* Значения показателей приведены на исходную пробу.

Таблица 3.5 – Содержание элементов в растворе после выщелачивания из отходов добычи и переработки медных руд

№ п/п	Показатель*	Содержание, мг/дм ³							
		Сульфидсодержащие отходы			Вмещающие породы				
		Sb (TD) 44	KA (TD, OZ) 2	KA (TD, GZ) 10	KA (WS) 972	KA (WS) 965	KA (WS) 968	UC (WD) 63	UC (WD) 65)
1	pH, ед.	2,39	2,41	2,37	2,19	2,09	2,43	6,83	6,42
2	Алюминий	20,1	132,82	135,25	7,02	52,98	20,71	0,10	0,09
3	Кальций	366,52	355,39	311,13	166,60	296,61	193,60	535,46	381,86
4	Кобальт	1,02	0,10	0,24	0,01	0,08	0,04	0,004	0,07
5	Хром	–	–	0,19	–	0,04	0,01	–	–
6	Медь	53,11	4,81	14,03	1,26	16,63	9,17	0,02	0,04
7	Железо	261,33	667,08	1205,37	79,21	28,17	30,87	0,01	0,01
8	Калий	0,09	0,28	0,07	0,03	0,05	0,02	0,29	0,04
9	Магний	128,53	110,33	78,67	5,51	58,47	29,39	19,07	43,59
10	Марганец	19,42	2,27	3,75	0,21	2,44	1,62	1,88	4,38
11	Никель	0,14	0,05	0,19	0,02	0,08	0,07	0,004	0,03
12	Фосфор	0,004	0,004	0,004	0,004	0,04	0,01	0,02	0,04
13	Свинец	0,39	3,00	1,76	2,39	0,13	0,04	0,04	0,004
14	Титан	0,004	0,004	0,004	0,004	0,01	0,03	0,004	0,004
15	Ванадий	0,004	0,08	0,12	0,02	0,004	0,01	0,06	0,01
16	Цинк	89,67	3,31	59,40	0,90	13,50	43,68	0,27	4,50
17	Кремний	5,08	0,25	1,03	0,37	2,15	1,71	9,31	1,67

*– Значения показателей приведены на исходную пробу.

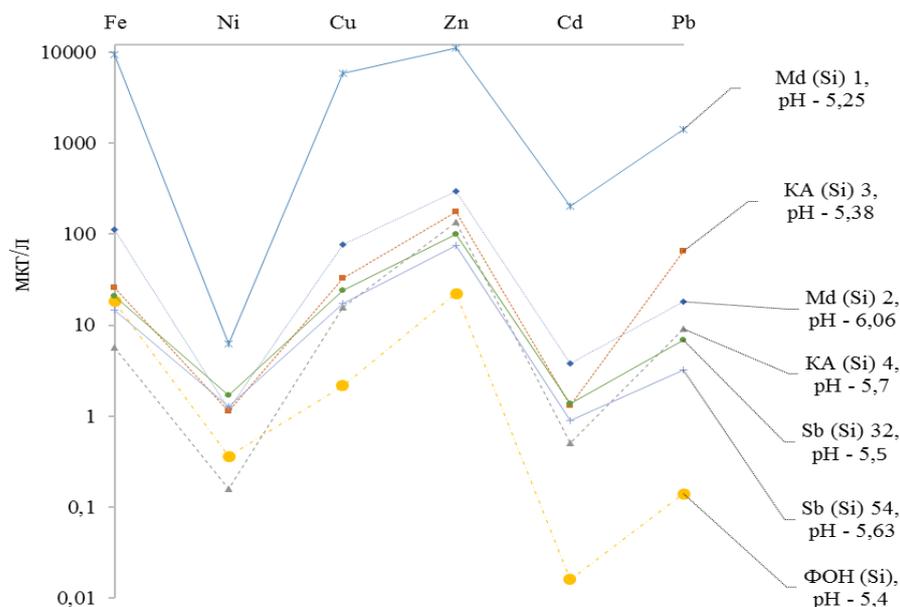


Рисунок 3.24 – Содержание халькофильных элементов в снеговом инфильтрате в ГТС Южного Урала

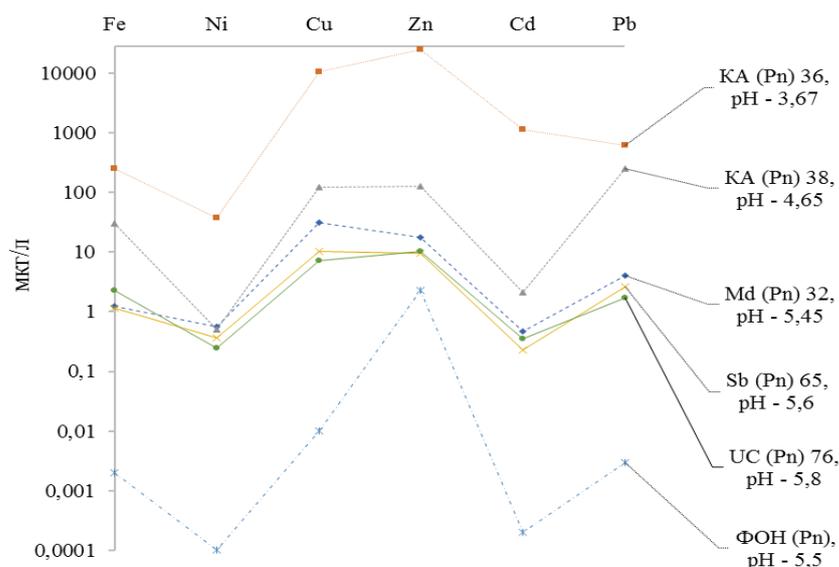


Рисунок 3.25 – Содержание халькофильных элементов в атмосферных осадках в ГТС Южного Урала

Атмосферные осадки, кроме свинца, цинка, меди, никеля и железа, содержат вещество первого класса опасности кадмий.

Испарение с поверхности хвостохранилищ определяется метеорологическими условиями. Следует отметить, что в жаркую погоду атмосферный воздух насыщается испарениями, обильно выделяющимися из хвостовых отложений и неблагоприятно влияющими на состояние человека, в

ветреную сухую погоду могут наблюдаться пыльные «бури» [273].

Производные химических процессов, как газообразные, так и твердые (аэрозоли), поступают в атмосферу, где могут переноситься воздушными потоками и распространяться за счет турбулентного перемешивания. В летние периоды 2006–2017 гг. нами был произведен отбор проб воздуха в трех точках Карабашского хвостохранилища. Усредненные данные представлены на рисунке 3.26.

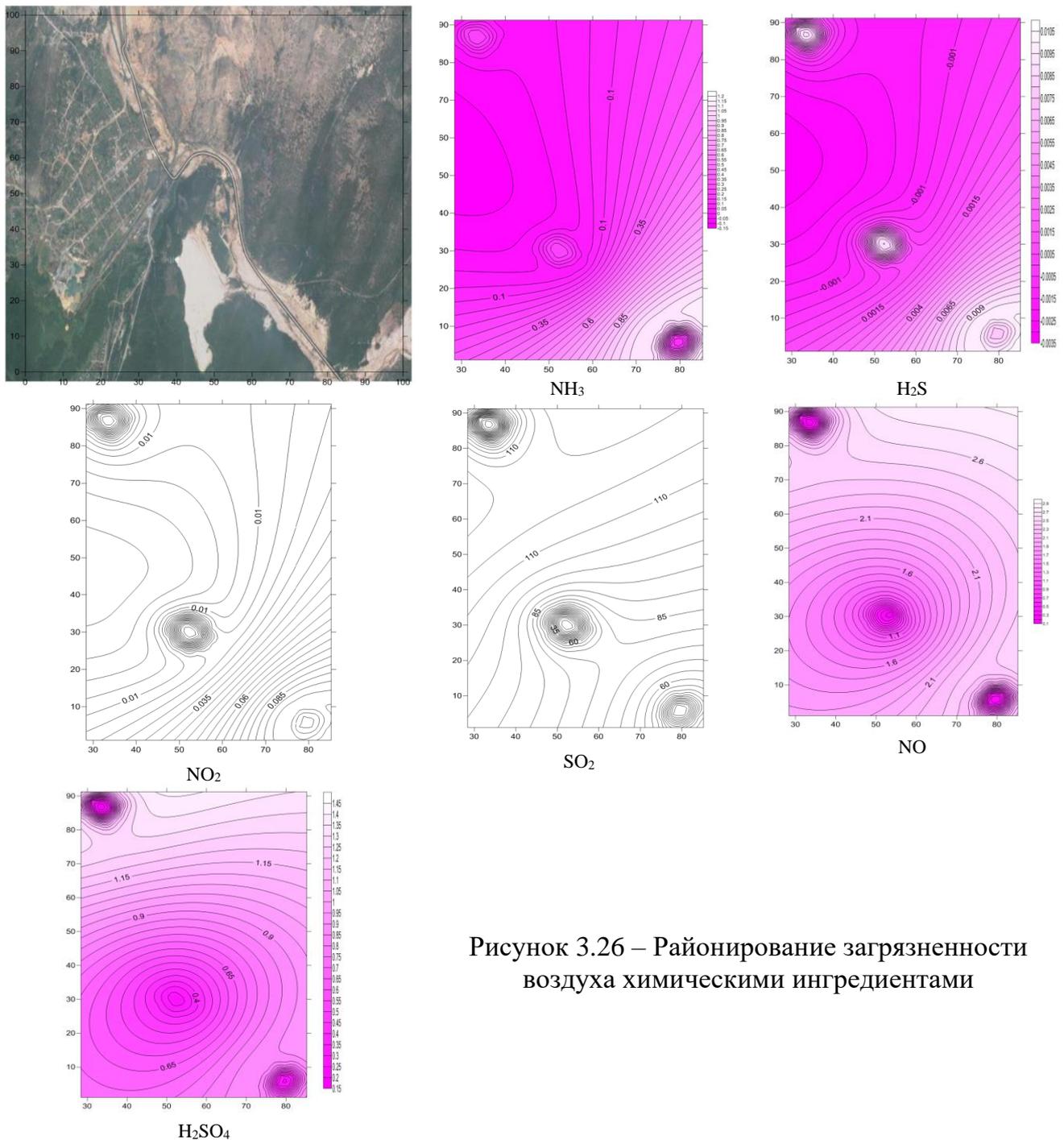


Рисунок 3.26 – Районирование загрязненности воздуха химическими ингредиентами

Температура воздуха варьировала от 20 до 29°C, скорость ветра – 1–2 м/с. Пробы воздуха отбирались на высоте 1 м. Анализ проб проводился в лаборатории Южно-Уральского государственного университета. В атмосферном воздухе обнаружено присутствие сернистого ангидрида, диоксида и оксида азота. Превышение ПДК сернистого ангидрида от 88 до 170 раз.

Параметры и графики уравнений регрессии содержания некоторых ингредиентов в воздухе на территории Карабашской ГТС представлены в приложении Б.

Результаты проведённых исследований показывают, что для предотвращения распространения тяжёлых металлов из техногенных отходов в виде водорастворимых соединений необходимо разрабатывать и внедрять технологии, исключая миграцию тяжелых металлов. В настоящее время эта проблема требует вложения значительных ресурсов. Но если не остановить процесс переноса загрязнителей по территориям и водным объектам, материальные затраты возрастут многократно. А ущерб, нанесённый окружающей среде, будет возрастать в геометрической прогрессии.

Специфическими горнопромышленными отходами – источником дополнительного загрязнения территорий – являются осадки рудничных вод, накопившиеся в период эксплуатации шахт и не ликвидированные до сих пор. Примером этого может являться шахта «Центральная» в городе Карабаше.

Рассматриваемые техногенные осадки образовались в результате смешения кислых рудничных вод шахты «Центральная» с нейтральными водами реки Ольховка. Их образование происходило в период интенсивного водоотлива из шахты «Центральная» в течение нескольких десятков лет (ориентировочно с 1953 по 1994 г.). Достоверно известен объем сбрасываемых вод только в 1994 г. В этот год объем составлял 4 000 м³/сутки. При смешении кислых рудничных вод с рН около 4,5 и нейтральных вод р. Ольховка в результате гидролиза избыточных к насыщению железа, кальция и алюминия на щелочном барьере происходило выпадение хлопьевидных осадков. Образовавшиеся техногенные гидроксидножелезистые илы имеют площадь распространения около 1,5 км².

Продукты гидролиза кислых рудничных вод повсеместно отмечаются в областях с развитой горнорудной промышленностью, когда в составе вмещающих пород, поступающих в отвалы, присутствует значительное количество сульфидных фаз (главным образом пирита). Изучение таких образований представляет интерес с нескольких точек зрения:

а) как объект, в котором сосредоточена информация об условиях образования и процессах формирования отложений на геохимическом барьере;

б) как потенциальное полезное ископаемое, поскольку тонкодисперсные гидроксидножелезистые илы целесообразно использовать в качестве пигментов для производства красок;

в) как возможный источник вторичного загрязнения водных акваторий при мобилизации потенциально токсичных элементов, сосредоточенных в составе илов.

Пробы донных отложений были отобраны со льда (Рис. 3.27) в первых числах апреля с помощью поршневой трубки. Внутри дюралевой трубы диаметром 85 мм и длиной 105 см находится поршень из наборных резиновых колец с регулируемым расширением диаметра. Этот поршень и служит гидрозатвором, который обеспечивает сохранность и целостность керна и позволяет получать стратифицированные колонки илов при длине каждого рейса 1 м. На поршневую трубку накручиваются штанги (длина одной штанги составляет 2,5 м). Общая длина колонны такова, что позволяет отбирать стратифицированные колонки с глубины до 30 м. После отбора проб из поршневой трубки извлекали колонку стратифицированных отложений. Осадки представляют собой чрезвычайно тонкозернистые желто-бурые илы пелитовой размерности. В разрезе техногенных илов Ольховского пруда отчетливо наблюдается чередование кремовых и бурых слоев мощностью от 3 до 15 см, поэтому осадки разделялись на пробы визуально. Колонку разрезали вдоль и пробы, отобранные по слоям, раскладывали по пронумерованным пакетикам.

Скважина КА(SD)211: глубина столба воды 3,3 м. Мощность техногенных илов 275 см и 30 см торфа. На забое наблюдается около 15 см торфоподобной

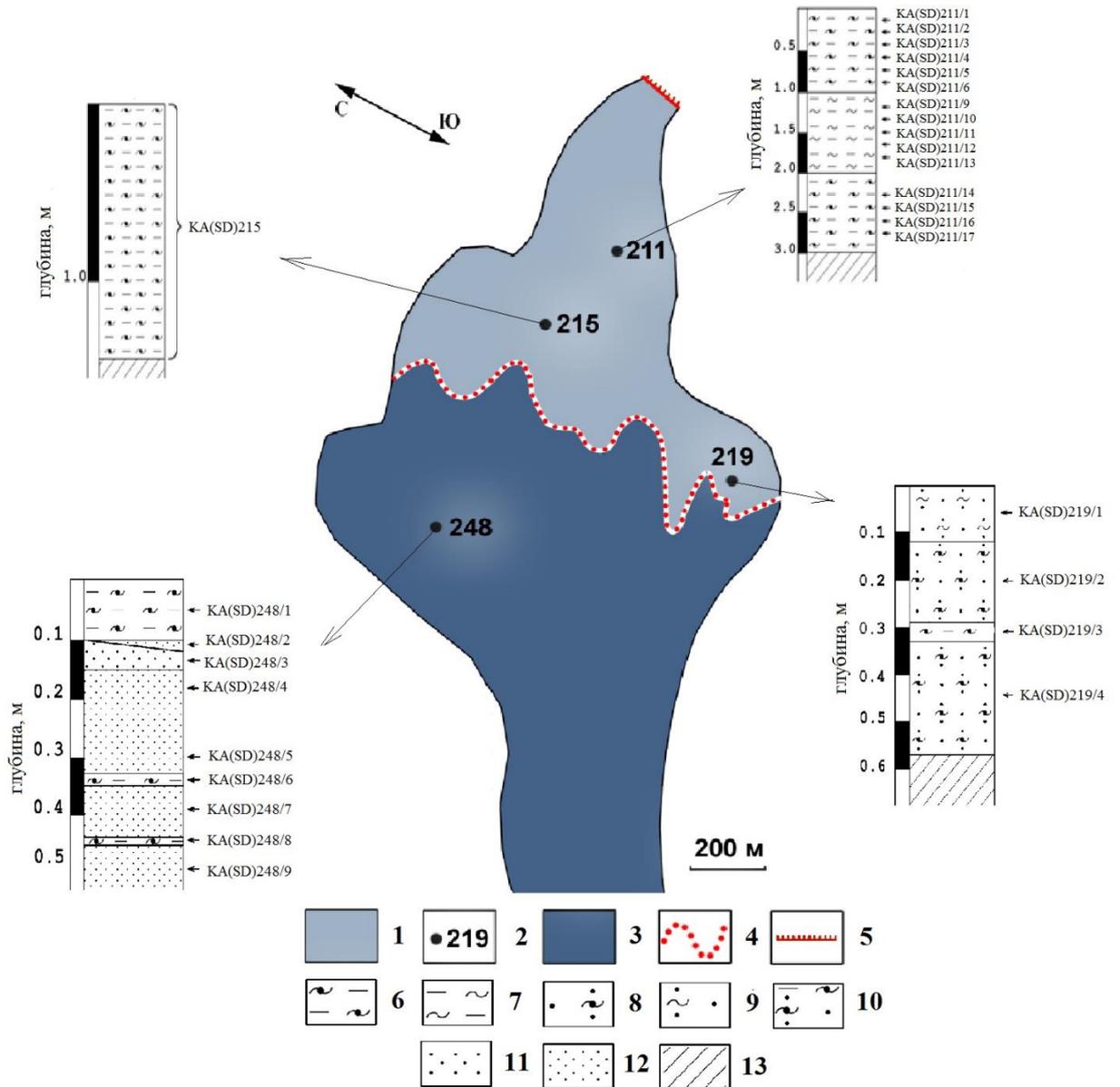


Рисунок 3.27 – Схема отбора проб, строение колонок гидроксидножелезистых пелитовых илов северной части Ольховского пруда и псаммитовых гидроксидножелезистых отложений южной части шламовой долины.

Условные обозначения: 1 – гидроксидножелезистые илы Ольховского пруда; 2 – номера скважин; 3 – преимущественное развитие гидроксидножелезистых илов и шламов; 4 – граница раздела пруда и шламовой долины; 5 – плотина; 6 – темно-бурые илы; 7 – светло-бурые илы; 8 – темно-бурые шламы; 9 – светло-бурые шламы; 10 – чередование темно-бурых шламов и темно-бурых илов; 11 – песок гумусированный; 12 – песок разнозернистый, серый; 13 – торф

почвы. Интервал 0–1 м (пробы KA(SD)211/1 – KA(SD)211/8) представлен в основном темно-бурыми илами. Среди бурой массы встречаются бесцветные иголки гипса. Интервал 1–2 м (пробы KA(SD)211/9 – KA(SD)211/13) представлен частым чередованием бурых, кремневых и светлых илов. Интервал 2–

3 м (пробы КА(SD)211/14 - КА(SD)211/17) представлен бурыми илами пелитовой размерности.

Скважина КА(SD)215: глубина столба воды 105 см. Мощность бурых илов около 140 см. Полосчатость выражена нечетко. Около 30 см торфа. Сепаратные пробы «зернистых» слоев на интервалах 70–72 см КА(SD)215/1 и 100–102 см КА(SD)215/2. Пробы КА(SD)215/3 и КА(SD)215/4 представлены торфом. Интервал 0–1,4 м (проба КА(SD)215) представлен густо-бурыми илами. В бурой плотной массе наблюдаются бесцветные иголки гипса. Также в большом количестве встречаются бесцветные хрупкие зерна. В торфяной массе наблюдаются остатки растительности.

Скважина КА(SD)219: интервал 0–12 см (проба КА(SD)219/1) представлена охристо-желтым шламом. В светло-бурой зернистой массе наблюдаются бесцветные пластинки гипса. Интервал 12–29 см (проба КА(SD)219/2) представлен густо-бурым шламом. В темно-бурой массе наблюдаются иголки гипса. Интервал 29–33 см (проба КА(SD)219/3) представлен бурым илом. В плотной бурой массе встречаются единичные зерна гипса. Интервал 33–57 см (проба КА(SD)219/4) представлен густо-бурым шламом. Среди темно-бурой массы находятся бесцветные иголки гипса.

Разрез КА(SD)248: интервал 0–0,1 м (проба КА(SD)248/1) представлен бурым тонкодисперсным осадком гидроксидножелезистого состава пелито-псамитовой размерности. Интервал 0,1–0,12 м (проба КА(SD)248/2) представляет собой слой серозема (тонкий песок). Интервал 0,12–0,15 м (проба КА(SD)248/3) представлен темно-бурым песком. Интервал 0,35–0,44 м (проба КА(SD)248/7) представлен желто-бурым песком псамитовой размерности. Интервал 0,44–0,45 м (проба КА(SD)248/8) представлен погребенным почвоподобным слоем, отражающим перерыв. Проба КА(SD)248/9 представлена желто-бурым песком псамитовой размерности.

Гранулометрический анализ выполнен для пробы гидроксидножелезистых илов северной части Ольховского пруда (КА(SD)211/2) с помощью лазерного седиментографа Analysette – 22 и гидроксидножелезистых отложений южной

части шламовой долины (КА(SD)248/4) стандартным ситовым способом. Результаты данного анализа представлены на рисунках 3.28 и 3.29.

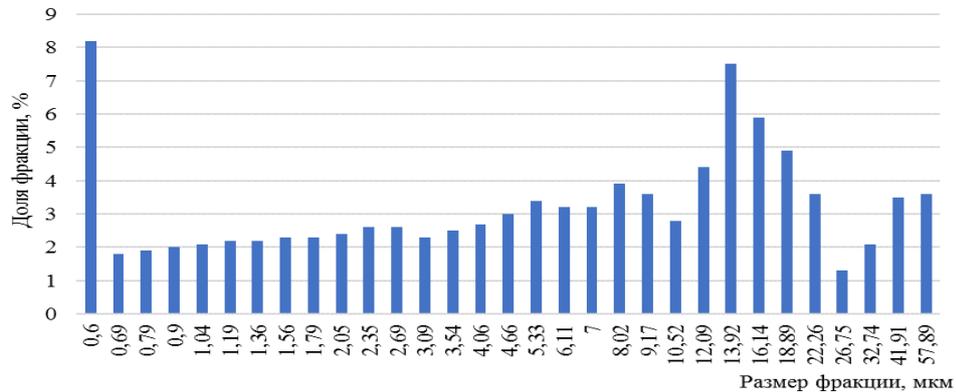


Рисунок 3.28 – Гранулометрический состав гидроксидножелезистых илов северной части шламовой долины (проба КА(SD)211/2)

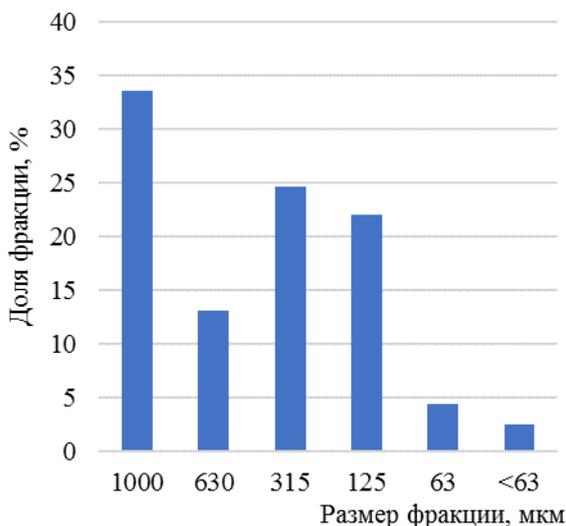


Рисунок 3.29 – Гранулометрический состав гидроксидножелезистых отложений южной части шламовой долины (проба КА(SD)248/4)

Результаты свидетельствуют о том, что в гидроксидножелезистых отложениях южной части шламовой долины преобладают фракции с размером частиц от 125 до 1000 мкм, что соответствует псамитовой фракции. В гидроксидножелезистых илах северной части Ольховского пруда преобладают фракции с размером частиц 0,5 мкм, а также от 10 до 20 мкм, что соответствует пелитовой фракции. Таким образом, размерность частиц

техногенных накопленных отложений в двух частях шламовой долины принципиально различна и отличается в 100 раз.

Гидроксидножелезистые отложения в северной и южной частях шламовой долины различаются по минеральному составу. В южной части шламовой долины преобладают минералы кварц, серицит, хлорит, гипс. Три первые фазы являются типичными мелкообломочными фазами, присутствовавшими в рудничном водоотливе. В северной же части шламовой долины присутствуют только два минерала – гипс и ферригидрит. Обе этих фазы являются результатом

химического и химико-бактериального осаждения из пересыщенных кислых рудничных вод.

Прослеживаемая обратная корреляция между железом и серой означает, что при большом содержании железа наблюдается преобладание ферригидрита, при этом содержание гипса уменьшается. А при больших содержаниях серы наблюдается увеличение содержания гипса, а содержание ферригидрита уменьшается.

Можно отметить очень высокую изменчивость содержаний железа в слойках, чередующихся через 1–2 см. Содержания изменяются от 11 до 24 %. Такая изменчивость и высокие содержания гипса не позволят использовать эти образования в качестве потенциального сырья для пигментов. Основные ресурсы тонких гидроксидножелезистых илов сосредоточены только в самой северной части шламовой долины. Центральная и южная части представляют собой поле развития собственно шламов с высоким содержанием псаммитовой размерности кварца, пирита и слоистых алюмосиликатов, которые непригодны для производства пигментов.

Содержание микроэлементов в гидроксидножелезистых илах определялось методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS).

Результаты проведенного анализа (Рис. 3.30) свидетельствуют о том, что содержание химических элементов в разрезах гидроксидножелезистых илов распределены таким образом, что максимум концентраций таких металлов, как Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, приурочены к тонкодисперсным осадкам – илисто-глинистым. В пределах песчаной фракции, как правило, отмечается минимум концентраций элементов. Это можно объяснить лучшей способностью глинистых частиц сорбировать тяжелые металлы. Степень устойчивости вновь образованных техногенных соединений, локализованных в Ольховском пруде-отстойнике, низкая. При небольшом снижении pH возможен ураганный выход тяжелых металлов в водную среду, поскольку подавляющая часть меди, цинка, свинца и кадмия адсорбированы на поверхности ферригидрита и связаны слабыми связями с матрицей. По наблюдениям последних двух лет вода в Ольховском пруду имеет

pH от 6,7 до 7,1 в зависимости от климатических сезонов. Любое изменение pH в сторону снижения на 1 ед. pH может привести к смещению достигнутого равновесия.

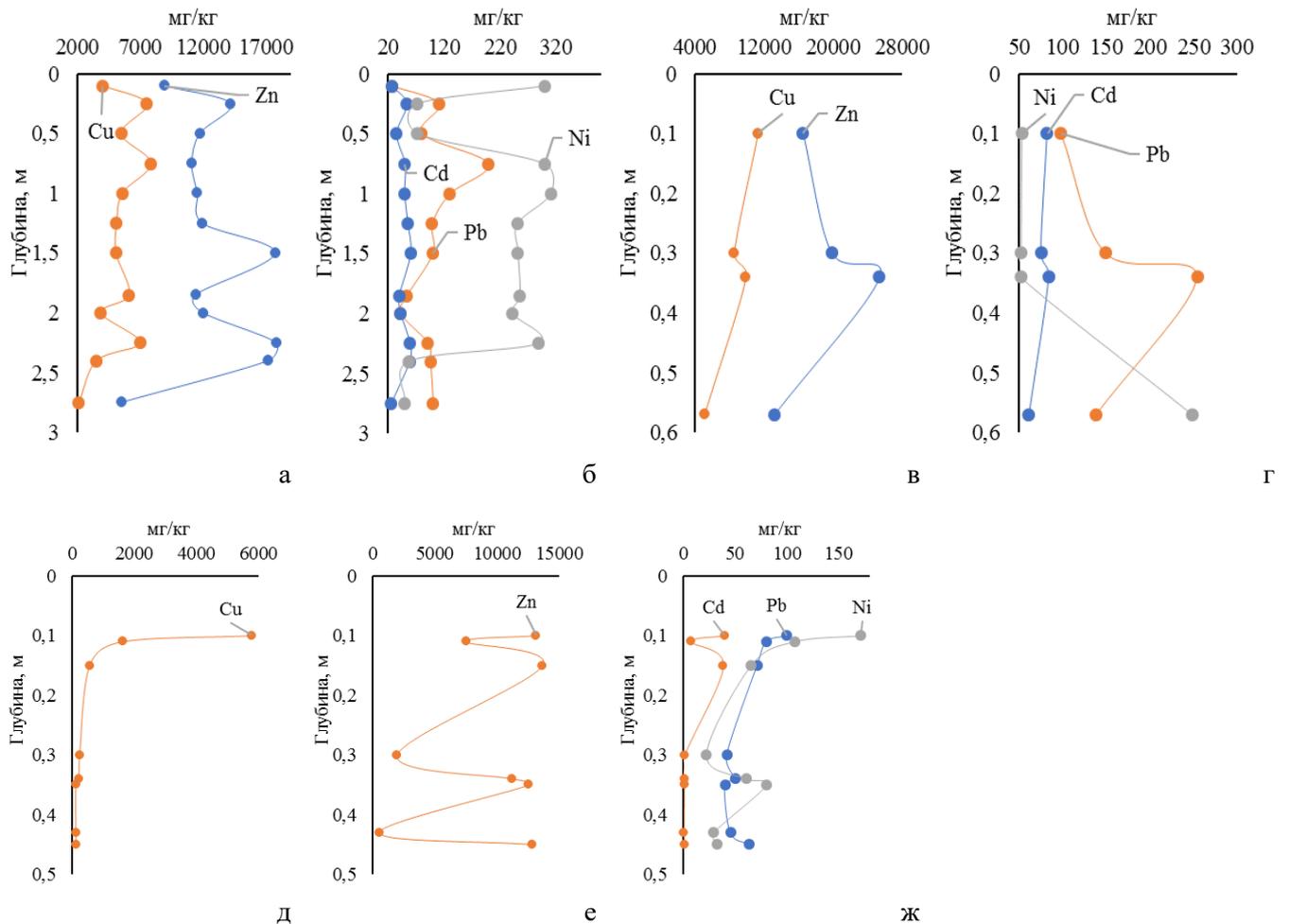


Рисунок 3.30 – Распределение металлов по разрезу гидроксидножелезистых илов Ольховского пруда: а, б – разрез № 211; в, г – разрез № 219; д, е, ж – разрез № 248

На территориях с «полным» технологическим циклом источником дополнительного загрязнения территорий являются и металлургические шлаки.

Металлургические шлаки (на примере Карабашской ГТС) представлены чёрными, иризирующими на раковистых сколах афировыми гранулами размером от 0,8 до 5 мм. Микроструктура шлаков не отличается разнообразием: стекловатая матрица, сульфидные обособления округлой формы, редкие прожилковидные выделения сульфидных фаз. Структура отвальных шлаков (Рис. 3.31) плотная, степень кристаллизации – 85–90 %. Химический состав шлака представлен в таблице 3.6.



Рисунок 3.31 – Шлак отвалный Карабашский (фото автора)

Таблица 3.6 – Химический состав медеплавильного шлака

Вид шлака	Содержание, %					
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	Cu
Отвалный медеплавильный Карабашский	4,0	35,8	8,6	0,9	32,0	0,2

Для исследования фазового состава шлака и продуктов его гидратации был применен рентгенофазовый анализ.

Рентгенограммы (Рис. 3.32) для определения качественного фазового состава исследуемого шлака получали при напряжении 30 кВт, силе тока 10 мА и ширине выходной щели 1 мм. Съёмки вели в интервале углов 6...70°. Расшифровку рентгенограмм и идентификацию фазового состава материала проводили по данным, имеющимся в картотеке ASTM [305].

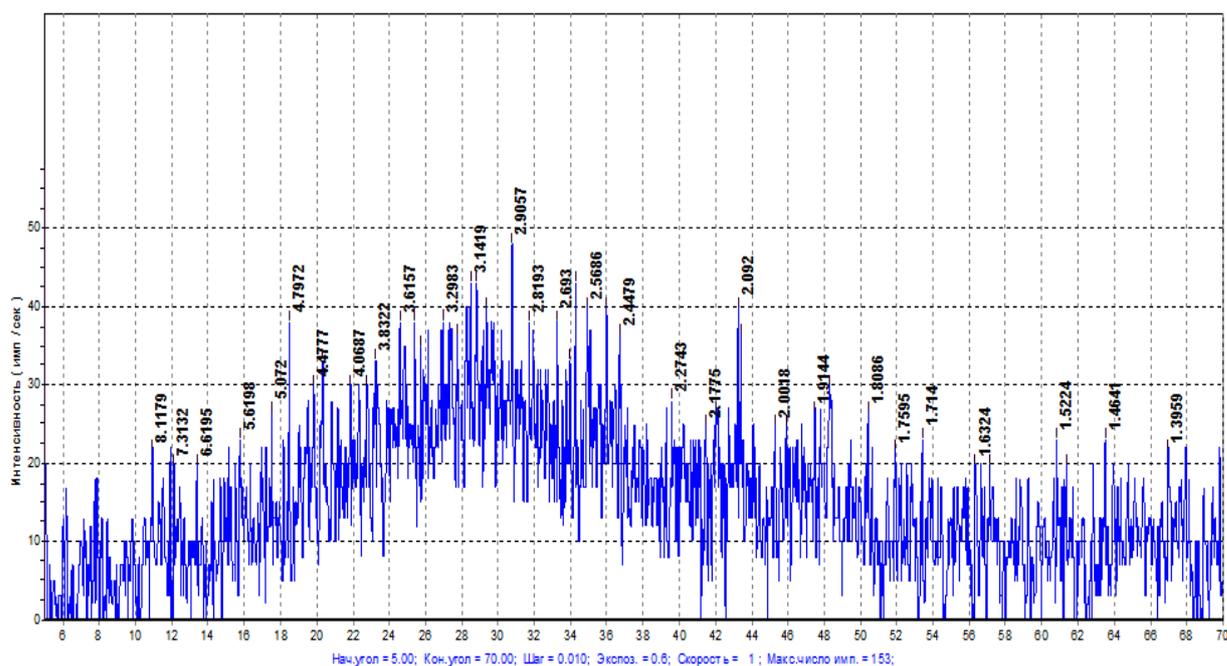


Рисунок 3.32 – Рентгенограмма исследуемого шлака

Минералогический состав представлен фаялитом Fe_2SiO_4 (2-784), волластонитом CaSiO_3 (2-689), акерманитом $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (3-703) и стеклом (гало). Данные расшифровки представлены в приложении Д.

Для изучения процессов, происходящих в шлаке, использовали метод

термического анализа – дериватографию. Результаты исследований представлены на рисунке 3.33.

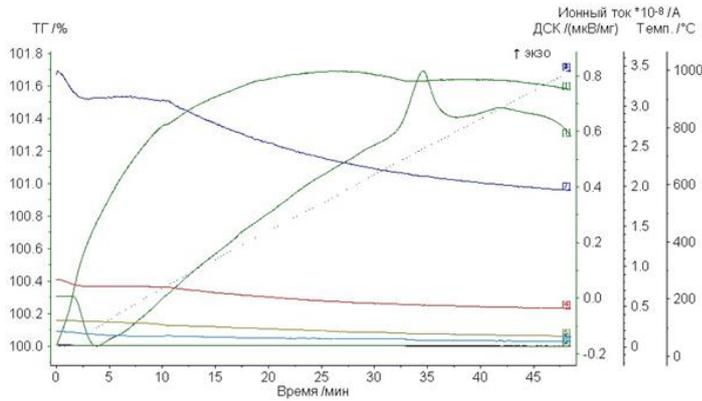


Рисунок 3.33 – Дериватограмма шлака отвального

слабым всплеском кривой ДТА. При температуре 700–750 °С происходит полиморфное превращение β -ларнита (β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) в α -модификацию, что сопровождается экзоэффектом. При температуре примерно 900 °С происходит небольшая потеря массы за счет перехода α - Mn_3O_4 в β - Mn_3O_4 .

Исследования отвального шлака сотрудниками Института минералогии УрО РАН (г. Миасс) подтверждают, что по химическому составу стекловатая матрица оказывается наиболее приближенной к фаялиту, но с повышенными содержаниями алюминия. Сульфидные обособления разнообразны по составу. Вариации по содержаниям серы, меди, железа велики, и лишь некоторые фазы близки по стехиометрии к кубаниту. Основная же масса включений, представляющая собой капли сульфидного штейна, отвечает так называемым «металлургическим сульфидам», для которых характерны широкие вариации основных элементов. Из элементов, имеющих низкие содержания, следует отметить, что в сульфидных обособлениях шлаков присутствуют десятые доли процента сурьмы.

Представленные четыре промышленно-генетических типа отходов являются постоянными источниками загрязнения окружающей среды (Рис. 3.34).

Эндотермический эффект обусловлен выделением основного количества адсорбированной и межслоевой воды и наблюдается в интервале температур 95–100 °С. В интервале температур 250–300 °С происходит окисление FeO до гематита – Fe_2O_3 , что выражено

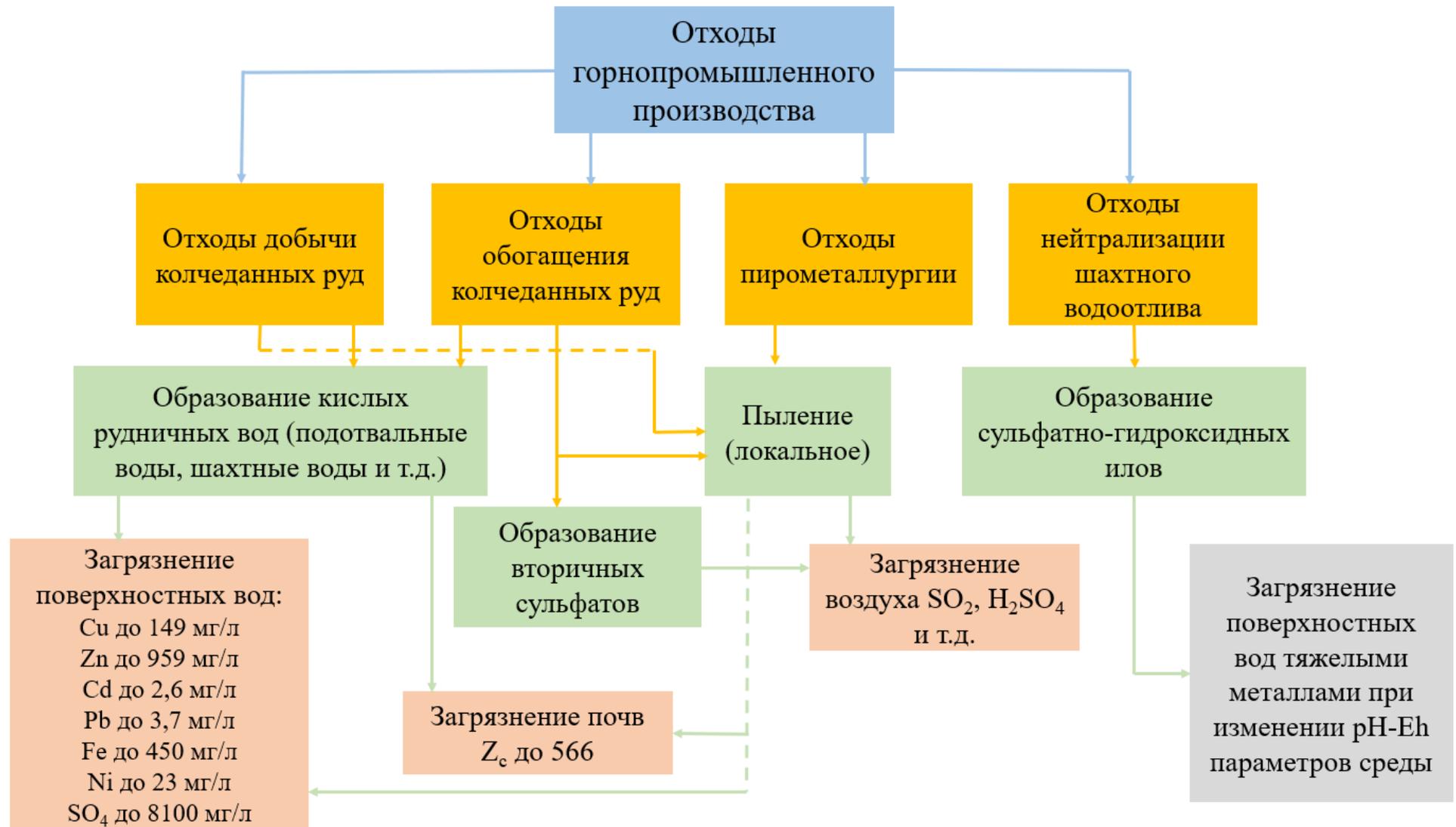


Рисунок 3.34 – Схема влияния отходов горнопромышленного производства на элементы окружающей среды

Таким образом, исследованиями установлено, что в настоящее время на исследованных территориях сосредоточено огромное количество отходов в виде вмещающих пород, шламовых отходов хвостохранилищ и металлургических шлаков, являющихся постоянными источниками загрязнения почв, водных объектов и атмосферы.

Автором диссертации в данной главе выполнена типизация горнопромышленных отходов (на примере геотехнической системы с «полным» технологическим циклом – Карабашской ГТС). Обосновано выделение четырех промышленно-генетических типов отходов:

1. Отходы добычи колчеданных руд. Локализованы преимущественно в северной части города в виде распланированных бульдозерами плоских отвалов мощностью 0,4–1,7 м. Отдельно выделяются конусовидные отвалы шахт «Сталинская», «Северная», «Центральная». Небольшой по площади отвал некондиционных руд серноколчеданного состава шахты «Ворошиловская» находится в северной части города. Отвалы состоят преимущественно из кусков рассланцованных метасоматически измененных вмещающих пород серицит-кварц-хлоритового состава с вкрапленностью сульфидов (преобладает пирит). Химический состав отходов добычи руд отражен в таблице 3.4.

2. Отходы обогащения колчеданных руд. Образованы как результат процессов последовательного измельчения руд, флотации и подачи пульпы по пульпопроводам в хвостохранилища № 1+2, 3 и 4. Хвостохранилища № 1+2 формировались в период с 1934 по 1952 гг., когда обваловка отсутствовала, и в течение 18 лет тонкодисперсные отходы обогащения сульфидно-силикатного состава поступали на рельеф местности. Хвостохранилища № 3 и 4 формировались с 1958 по 1990 гг. с защитой в виде многоярусных дамб. Минеральный состав отходов обогащения колчеданных руд близок к универсальному для всего мирового горнопромышленного пространства: сульфиды представлены пиритом, халькопиритом, сфалеритом при подчиненной роли галенита; силикаты представлены серицитом, хлоритом, кварцем. Химический состав отходов обогащения колчеданных руд отражен в таблице 3.4.

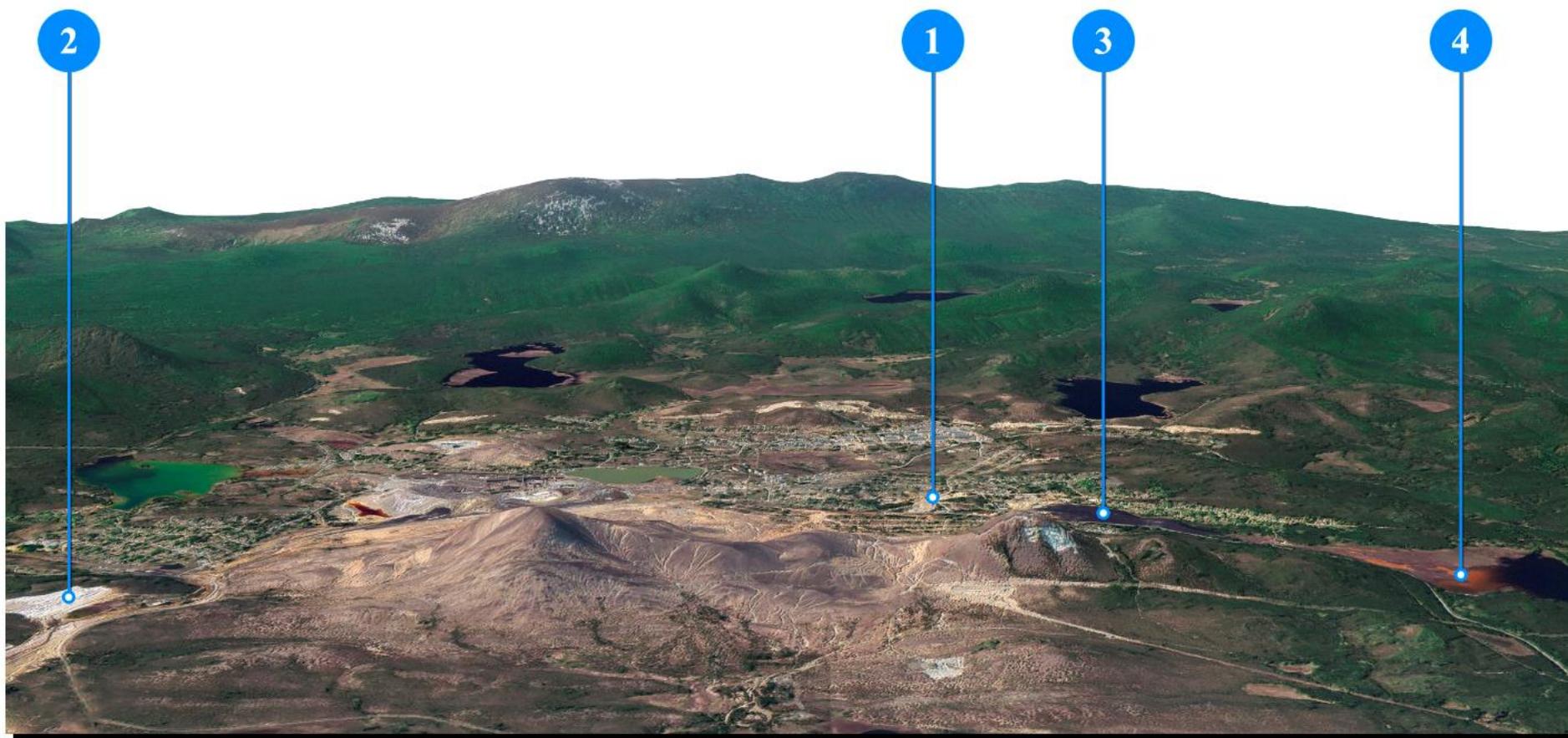


Рисунок 3.35 – Диаграмма накопления отходов в Карабашской геотехнической системе: 1 – отходы добычи руд; 2 – отходы обогащения руд; 3 – отходы процессов пирометаллургии; 4 – отходы, образованные при нейтрализации кислых рудничных вод

3. Отходы пирометаллургии представлены металлургическими шлаками. Химический состав медеплавильного шлака представлен в таблице 3.6.

4. Сульфатно-гидроксидные илы как результат многолетних процессов нейтрализации шахтного водоотлива природными пресными водами детально рассмотрены в разделе 3.3.

3.4. Прогнозная оценка состояния здоровья населения исследуемых территорий

Территории геотехнических систем являются источником постоянной химической нагрузки на население, проживающее в этих регионах и работающее на предприятиях. Наличие тяжелых металлов в атмосферном воздухе, воде и почвах наносит существенный ущерб жизни и здоровью населения.

В настоящее время существует методология прогнозной оценки ущерба жизни и здоровью населения через процедуру оценки риска, утвержденная Главным государственным санитарным врачом РФ 5 марта 2004 г. [197].

В соответствии с методологией оценки риска принято проводить оценку канцерогенного и неканцерогенного риска, обусловленного воздействием химических веществ, загрязняющих природную среду. Принято рассчитывать индивидуальные риски в течение жизни и установленные критерии, позволяющие сделать заключение о потенциальной опасности для здоровья населения.

В соответствии с этими критериями первый диапазон риска (индивидуальный риск в течение всей жизни, равный или меньший $1 \cdot 10^{-6}$, что соответствует одному дополнительному случаю серьезного заболевания или смерти на 1 млн экспонированных лиц) характеризует такие уровни риска, которые воспринимаются всеми людьми как пренебрежимо малые, не отличающиеся от обычных, повседневных рисков (уровень *Deminimis*). Подобные риски не требуют никаких дополнительных мероприятий по их снижению, и их уровни подлежат только периодическому контролю.

Второй диапазон (индивидуальный риск в течение всей жизни более $1 \cdot 10^{-6}$,

но менее $1 \cdot 10^{-4}$) соответствует предельно допустимому риску, то есть верхней границе приемлемого риска. Именно на этом уровне установлено большинство зарубежных и рекомендуемых международными организациями гигиенических нормативов для населения в целом (например, для питьевой воды ВОЗ в качестве допустимого риска использует величину $1 \cdot 10^{-5}$, для атмосферного воздуха – $1 \cdot 10^{-4}$). Данные уровни подлежат постоянному контролю. В некоторых случаях при таких уровнях риска могут проводиться дополнительные мероприятия по их снижению.

Третий диапазон (индивидуальный риск в течение всей жизни более $1 \cdot 10^{-4}$, но менее $1 \cdot 10^{-3}$) приемлем для профессиональных групп и неприемлем для населения в целом. Появление такого риска требует разработки и проведения плановых оздоровительных мероприятий. Планирование мероприятий по снижению рисков в этом случае должно основываться на результатах более углубленной оценки различных аспектов существующих проблем и установлении степени их приоритетности по отношению к другим гигиеническим, экологическим, социальным и экономическим проблемам на данной территории.

Четвертый диапазон (индивидуальный риск в течение всей жизни, равный или более $1 \cdot 10^{-3}$) неприемлем ни для населения, ни для профессиональных групп. Данный диапазон обозначается как DemanifestisRisk, и при его достижении необходимо давать рекомендации для лиц, принимающих решения о проведении экстренных оздоровительных мероприятий по снижению риска [382].

Согласно классификации [243] неканцерогенных рисков по величине индекса опасности (НQ) риски являются следующими: уровень риска минимальный, если $HQ < 0,1$; уровень риска низкий, если $HQ = 0,1 - 1,0$; уровень риска средний, если $HQ = 1,0 - 5,0$; уровень риска высокий, если $HQ = 5,0 - 10,0$; уровень риска чрезвычайно высокий, если $HQ > 10,0$.

На основе собственных многолетних мониторинговых наблюдений за качеством атмосферного воздуха, воды и почв на исследуемых территориях, данных ежегодных докладов Министерства природных ресурсов выполнена

прогнозная оценка уровней риска для здоровья населения в соответствии с руководством [197].

По данным Росстата Челябинской, Оренбургской областей, а также Республики Башкортостан, средняя численность постоянно проживающего населения за 2009–2018 гг. составляла в Бураевском муниципальном районе – более 23,7 тыс. человек, в городе Медногорске – более 28,5 тыс. человек, в Сибайском городском округе – более 63,1 тыс. человек, в Карабашском городском округе – более 12,4 тыс. человек, в Учалинском муниципальном районе – более 72,9 тыс. человек. Общая численность населения, которое проживает в этих городах и постоянно подвергается ингаляционному воздействию выбросов промышленных предприятий, составляет более 200 тыс. человек.

В связи с этим актуальной задачей является оценка риска для здоровья населения, проживающего в зоне исследуемых геотехнических систем. Концепция оценки риска в настоящее время практически во всем мире рассматривается в качестве главного механизма разработки и принятия управленческих решений как на международном, государственном или региональном уровнях, так и на уровне отдельного производства.

Наличие большого количества горно-перерабатывающих предприятий обуславливает высокий уровень загрязнения атмосферного воздуха в промышленных городах Южного Урала. В таблице 3.7 представлены приоритетные загрязнители атмосферы [43], среднегодовые концентрации которых за последние двенадцать лет превышали уровень ПДК [197].

По официальным данным, очень высокий уровень загрязнения в городах Южного Урала обусловлен прежде всего наличием в атмосфере диоксида серы. Среднегодовая концентрация этого вещества в атмосферном воздухе на протяжении последних двенадцати лет ежегодно превышала ПДК_{м.р.} в десятки раз.

Самые неблагоприятные условия для здоровья населения в 2006–2017 гг. складывались в г. Карабаше. Здесь, наряду с диоксидом серы, негативное ингаляционное воздействие на население ежегодно оказывали такие соединения,

как оксид азота (2,2–6,7 ПДК_{м.р.}) и серная кислота (1,6–4,3 ПДК_{м.р.}), а в отдельные годы – аммиак (в 63 % случаев) и сероводород (в 2014–2016 гг.). Среднегодовые концентрации аммиака при этом отмечались на уровне 1,3–5,5 ПДК_{м.р.}, а сероводорода – на уровне 1,5–3,8 ПДК_{м.р.}

Таблица 3.7 – Среднегодовые концентрации приоритетных загрязнителей в атмосферном воздухе в 2006–2017 гг.

№ AS	Вещество	Средняя концентрация загрязняющего вещества в воздухе ± станд. откл., мг/м ³				
		Карабаш	Медногорск	Сибай	Учалы	Бурибай
10102-43-109	NO	1,65 ± 0,46	0,136 ± 0,043	0,054 ± 0,011	0,054 ± 0,011	0,053 ± 0,011
10102-44-0	NO ₂	0,159 ± 0,024	0,154 ± 0,019	0,110 ± 0,013	0,110 ± 0,013	0,096 ± 0,004
7446-09-5	SO ₂	46,5 ± 7,08	4,183 ± 0,745	4,733 ± 0,361	4,733 ± 0,361	2,516 ± 1,013
7783-06-4	H ₂ S	0,028 ± 0,008	0,028 ± 0,008	0,014 ± 0,005	0,014 ± 0,005	0,015 ± 0,007
7664-41-7	NH ₃	0,375 ± 0,125	0,33 ± 0,098	0,208 ± 0,053	0,208 ± 0,053	0,216 ± 0,063
1314-13-2	ZnO	0,116 ± 0,034	0,265 ± 0,040	0,093 ± 0,045	0,093 ± 0,045	0,216 ± 0,063
7664-93-9	H ₂ SO ₄	0,733 ± 0,115	0,11 ± 0,06	0,041 ± 0,025	0,041 ± 0,025	0,053 ± 0,026
50-00-0	CH ₂ O	0,058 ± 0,036	0,045 ± 0,032	0,016 ± 0,004	0,016 ± 0,004	0,015 ± 0,004
50-32-8	C ₂₀ H ₁₂	0,002307 ± 0,002847	0,000336 ± 0,00049	0,0000051 ± 0,0000023	0,000038 ± 0,0000284	0,0000016 ± 0,0000024

В атмосферном воздухе городов Южного Урала практически ежегодно превышали уровень ПДК_{с.с.} концентрации формальдегида, бенз(а)пирена, диоксида азота, сероводорода и оксида цинка.

Для оценки риска здоровью населения при остром и хроническом ингаляционном воздействии атмосферных загрязнителей была использована методика [197]. Объектами анализа были канцерогенные и неканцерогенные риски здоровью взрослого трудоспособного населения, возникающие как результат загрязнения приземного слоя атмосферного воздуха на территориях исследуемых геотехнических систем.

Существующая методология оценки риска позволяет выявить относительный вклад отдельных веществ, загрязняющих объекты окружающей среды, что является важным аспектом при планировании мероприятий по

управлению рисками.

Всесторонняя оценка риска воздействия на здоровье человека всех потенциально вредных веществ хотя и желательна, но реально неосуществима из-за большого объема исследований. В связи с этим на этапе идентификации в число приоритетных были включены соединения, представленные в таблице 3.6, которые наилучшим образом характеризуют реальный риск для здоровья населения, проживающего на исследуемой территории.

В Руководстве [197] все риски для здоровья в связи с воздействием химических веществ отнесены к канцерогенным либо неканцерогенным последствиям. Показатели риска возникновения канцерогенных и неканцерогенных последствий оцениваются отдельно и не объединяются.

Из представленных в таблице 3.7 вредных веществ канцерогенным действием при попадании в организм, согласно методике [197], обладают бенз(а)пирен и формальдегид. Эти соединения одновременно ингаляционно поступают в организм человека. При комбинированном воздействии нескольких химических соединений канцерогенный риск рассматривается как аддитивный (эффект суммы воздействия веществ равен сумме эффектов). Поэтому на начальном этапе рассчитывался риск изолированного воздействия каждого из соединений, а затем он суммировался (Табл. 3.8).

При оценке канцерогенных рисков (CR) рассчитывают средние суточные дозы поступления химического вещества в организм человека (LADD).

$$CR = LADD \cdot SF. \quad (3.3)$$

Оценка популяционного канцерогенного риска (PCR), отражающего дополнительное (к фоновому) число случаев злокачественных новообразований, способных возникнуть на протяжении жизни вследствие воздействия исследуемого фактора, производится по формуле:

$$PCR = CR \cdot POP, \quad (3.4)$$

где POP – численность исследуемой популяции, чел.

Таблица 3.8 – Суммарная величина канцерогенного риска для населения
(2006–2017 гг.)

Показатели	Карабаш	Медногорск	Сибай	Учалы	Бурибай
Индивидуальный канцерогенный риск (CR)	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$4,36 \cdot 10^{-4}$	$9,8 \cdot 10^{-5}$	$1,15 \cdot 10^{-4}$	$9,14 \cdot 10^{-5}$
Популяционный канцерогенный риск (PCR)	22,1	14,6	7,2	9,8	2,5

При характеристике риска для здоровья населения принято ориентироваться на систему критериев приемлемости риска [197]. В соответствии с этими критериями индивидуальный канцерогенный риск в г. Бурибай и Сибай относится ко второму диапазону (индивидуальный риск в течение всей жизни более $1 \cdot 10^{-6}$, но менее $1 \cdot 10^{-4}$) и соответствует предельно допустимому риску (верхней границе приемлемого риска). Города Учалы и Медногорск относятся к третьему диапазону (индивидуальный риск в течение всей жизни более $1 \cdot 10^{-4}$, но менее $1 \cdot 10^{-3}$). Такой уровень риска приемлем только для профессиональных групп и неприемлем для населения в целом. Вследствие этого, несмотря на относительно небольшую численность населения, популяционный канцерогенный риск для жителей городов может составлять от 4 до 13 дополнительных (к фоновому) случаев злокачественных новообразований, способных возникнуть на протяжении жизни (70 лет). В г. Карабаше определен четвертый диапазон (индивидуальный риск в течение всей жизни, равный или более $1 \cdot 10^{-3}$), который неприемлем ни для населения, ни для профессиональных групп. Сложившаяся ситуация требует разработки и проведения плановых диагностических и оздоровительных мероприятий.

Оценка неканцерогенного риска здоровью населения при ингаляционном воздействии вредных веществ проводится на основании расчета коэффициента опасности HQ (HazaradQuotient), который определяется как отношение фактической концентрации загрязняющего вещества в воздухе к его референтной концентрации:

$$HQ = AC/RfC, \quad (3.5)$$

где AC – средняя концентрация загрязняющего вещества в воздухе, mg/m^3 ;
 RfC – референтная (безопасная) концентрация при остром или хроническом воздействии, mg/m^3 .

Сведения о рекомендуемых значениях референтных уровней острых ($ARfC$) и хронических (RfC) ингаляционных воздействий на население приведены в методике [197].

Если $HQ < 1$, то опасности и риска угрозы здоровью нет. Если же $HQ > 1$, то существует опасность заболевания или отравления, которая тем больше, чем больше индекс HQ превышает единицу.

Индекс опасности (HI) для условий одновременного поступления нескольких веществ одним и тем же путем определяется как сумма коэффициентов опасности для отдельных компонентов смеси ($\sum HQ_t$):

$$HQ_t = HQ_1 + HQ_2 + \dots + HQ_n. \quad (3.6)$$

Данные расчета коэффициентов опасности при ингаляционном воздействии вредных веществ представлены в таблицах 3.9–3.11.

Таблица 3.9 – Коэффициенты опасности (HQ) для здоровья населения при остром ингаляционном воздействии вредных веществ в 2006–2017 гг.

Вещество	Карабаш	Медногорск	Сибай	Учалы	Бурибай
SO_2	70,45	6,33	7,17	7,17	3,81
H_2SO_4	7,33	1,1	0,41	0,41	0,53

Таблица 3.10 – Коэффициенты опасности (HQ) для здоровья населения при хроническом ингаляционном воздействии вредных веществ в 2006–2017 гг.

Вещество	Карабаш	Медногорск	Сибай	Учалы	Бурибай
NO_2	3,98	3,86	2,7	2,77	2,41
H_2S	14,16	14,16	7,16	7,16	7,5
NH_3	3,75	3,3	2,08	2,08	2,16
ZnO	3,33	7,57	2,66	2,66	3,33
NO	27,5	2,27	0,91	0,91	0,88
SO_2	930	83,66	94,66	94,66	50,33
H_2SO_4	733,33	110	41,16	41,16	53,33
CH_2O	19,5	15	5,38	5,38	5,0
$C_{20}H_{12}$	2306,6	335,66	5,16	38,33	4,66

Таблица 3.11 – Оценка неканцерогенного риска (НІ) для здоровья населения при комбинированном ингаляционном воздействии вредных веществ в 2006–2017 гг.

Риски для здоровья населения	Карабаш	Медногорск	Сибай	Учалы	Бурибай
При остром воздействии	77,78	7,43	7,58	7,58	4,34
При хроническом воздействии	4042,23	575,51	161,81	195,15	129,63

Анализ полученных данных свидетельствует, что самые высокие значения расчетных коэффициентов опасности получены при ингаляционном воздействии диоксидов серы, Бенз(а)пирена и серной кислоты. Во всех исследуемых ГТС они превышают безопасный уровень в десятки раз. Эта ситуация усугубляется комбинированным воздействием других соединений, что обуславливает высокую вероятность массовых острых ингаляционных отравлений и развитие хронических заболеваний у городского населения.

Поверхностные воды, которые могут использоваться для питьевых и хозяйственно-бытовых целей в условиях ухудшения экологической обстановки, являются значимым фактором риска, оказывающим серьезное влияние на уровень здоровья людей.

Проведены эколого-гигиенические исследования (2006–2017 гг.) по оценке канцерогенного и неканцерогенного риска здоровью населения отдельных территорий исследуемых ГТС. Актуальность проблемы обусловлена высокой техногенной нагрузкой на речную сеть (Табл. 3.12, 3.13).

Таблица 3.12 – Факторы канцерогенного потенциала (мг/(кг·сут))⁻¹

CAS	Вещество	МАИР	EPA	SF ₀	SF _I
7440-02-0	Никель	2B	A	-	0,84
7439-92-1	Свинец	2A	B2	0,047	0,042
7440-43-9	Кадмий	1	B1	0,38	6,3

Канцерогенный риск при употреблении воды в исследуемых ГТС (Табл. 3.13) относится к третьему диапазону (индивидуальный риск в течение всей жизни более $1 \cdot 10^{-4}$, но менее $1 \cdot 10^{-3}$), приемлем для профессиональных групп и неприемлем для населения в целом. Воду из водных объектов, расположенных на

указанных техногенно-нагруженных территориях, пить нельзя.

Канцерогенный риск при случайном заглатывании воды при купании (Табл. 3.14) в Аргазинском водохранилище и в реках исследуемых ГТС относится ко второму диапазону (индивидуальный риск в течение всей жизни более $1 \cdot 10^{-6}$, но менее $1 \cdot 10^{-4}$), соответствует предельно допустимому риску (верхней границе приемлемого риска).

Таблица 3.13 – Канцерогенный риск при употреблении воды

Вещество	Средняя концентрация вещества в воде \pm станд. откл, мг/л	Поступление с питьевой водой, мг/(кг·день)	Фактор канцерогенного потенциала (SFo), (мг/(кг·сут)) ⁻¹	Индивидуальный риск
Карабашская ГТС				
Свинец	0,17 \pm 0,19	0,001996	0,047	0,000094
Кадмий	0,06 \pm 0,03	0,000704	0,38	0,00027
–	–	–	–	0,000364
Сибайская ГТС				
Свинец	0,19 \pm 0,03	0,002231	0,047	0,000105
Кадмий	0,075 \pm 0,089	0,000881	0,38	0,000335
–	–	–	–	0,00044
Бурибайская ГТС				
Свинец	0,29 \pm 0,25	0,003424	0,047	0,000161
Кадмий	0,083 \pm 0,091	0,000978	0,38	0,000372
–	–	–	–	0,00053

Таблица 3.14 – Канцерогенный риск при случайном заглатывании воды при купании в водоеме

Вещество	Средняя концентрация вещества в воде \pm станд. откл, мг/л	Поступление с питьевой водой, мг/(кг·день)	Фактор канцерогенного потенциала (SFo), (мг/(кг·сут)) ⁻¹	Индивидуальный риск
Карабашская ГТС				
Свинец	0,17 \pm 0,19	0,00000642	0,047	0,000000302
Кадмий	0,06 \pm 0,03	0,00000226	0,38	0,00000086
–	–	–	–	0,00000116
Сибайская ГТС				
Свинец	0,19 \pm 0,03	0,00000717	0,047	0,000000337
Кадмий	0,075 \pm 0,089	0,00000283	0,38	0,00000107
–	–	–	–	0,000001407
Бурибайская ГТС				
Свинец	0,29 \pm 0,25	0,000011	0,047	0,000000518
Кадмий	0,083 \pm 0,091	0,00000313	0,38	0,00000119
–	–	–	–	0,00000171

Характеристика неканцерогенного риска для здоровья населения при употреблении воды проводится на основе расчета коэффициента опасности для отдельных веществ по формуле:

$$HQ = AD/RfD, \quad (3.7)$$

где HQ – коэффициент опасности; AD – средняя суточная доза потребления вещества, мг/кг; RfD – референтная (безопасная) доза, мг/кг.

Таблица 3.15 – Референтные дозы при хроническом пероральном поступлении

CAS	Вещество	RfD, мг/кг	Поражаемые органы и системы
7440-50-8	Медь	0,019	желудочно-кишечный тракт, печень
7439-89-6	Железо	0,3	слизистые, кожа, кровь, иммунная система
7439-92-1	Свинец	0,0035	центральная нервная система, нервная система, кровь, биохимия, развитие организма, репродуктивная система, гормональная система
7440-66-6	Цинк	0,3	кровь, биохимия (супероксид-дисмутаза)
7440-43-9	Кадмий	0,0005	почки, гормональная система
7440-02-0	Никель	0,02	печень, сердечно-сосудистая система, желудочно-кишечный тракт, кровь, масса тела
7429-90-5	Алюминий	1	центральная нервная система

Полученные данные свидетельствуют о том, что особенно остро проблема пероральных отравлений стоит в г. Карабаше, в котором зафиксирован самый высокий коэффициент опасности ($HQ = 37,098$), превышающий безопасный уровень в десятки раз по сравнению с г. Сибай ($HQ = 6,27$) и Бурибай ($HQ = 5,42$). Полученные расчетные данные свидетельствуют о чрезвычайно высоком ежегодном уровне неканцерогенного риска для населения в исследуемых городах.

Таким образом, прогнозная оценка риска для здоровья населения исследуемых территорий показала, что наличие высокого уровня загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами, наличие аномальных зон загрязнений указывает на необходимость проведения ремедиационных мероприятий на данных территориях, направленных на их ревитализацию энерго- и ресурсосберегающими технологиями.

Выводы по главе 3

Резюмируя многолетние исследования по изучению геоэкологической обстановки на территории пяти геотехнических систем Южного Урала можно заключить:

1. Современное состояние территорий свидетельствует о наличии импактных зон с катастрофически высоким уровнем загрязнения тяжелыми металлами. Содержание тяжелых металлов с максимальным содержанием в верхних слоях гумусово-аккумулятивного горизонта почвы (0–10 см) с последующим их снижением в нижних связано с техногенным атмосферным поступлением тонкодисперсных частиц и аномальными подфакельными атмосферными осадками. Обогащение почв тяжелыми металлами в геотехнических системах с «полным» технологическим циклом остается значительным даже на расстоянии 20 км от источника эмиссии.

2. Классифицированные природно-техногенные воды всех исследуемых геотехнических систем разделены на 5 типов: сильноокислые и кислые экстравысокометальные (воды в источниках эмиссии – кислые подотвальные воды), кислые и нейтральные высокометальные (воды зон смешения) и нейтральные низкометальные (фоновые воды природных ландшафтов). Преобладающей формой миграции всех исследуемых элементов в аквальных системах является растворенная.

3. Выделенные четыре промышленно-генетических типа отходов (отходы добычи руд; отходы обогащения руд; отходы процессов пирометаллургии; отходы, образованные при нейтрализации кислых рудничных вод) являются генераторами поступления в поверхностные водотоки и почвы комплекса халькофильных элементов (Cu, Zn, Pb, Cd, Ni) с аномальными концентрациями.

4. Установлен высокий уровень канцерогенного риска для населения исследуемых геотехнических систем. Так, например, индивидуальный канцерогенный риск (CR) в Бурибайской ($9,14 \times 10^{-5}$) и Сибайской ГТС ($9,8 \times 10^{-5}$) характеризуется верхней границей приемлемого риска; в Учалинской ($1,15 \times 10^{-4}$) и

Медногорской ГТС ($4,36 \times 10^{-4}$) CR относятся к третьему диапазону (приемлемый только для профессиональных групп и неприемлемый для населения в целом); в Карабашской ГТС определен четвертый диапазон CR ($1,5 \times 10^{-3}$), который неприемлем ни для населения, ни для профессиональных групп.

Результаты геоэкологической оценки геотехнических систем, сформировавшихся в зоне влияния горных предприятий, позволяют определить в качестве приоритетных мер, направленных на экологическое восстановление атмосферного воздуха → почв → поверхностных вод, разработку и внедрение высокоэффективных технологий повышения экологической безопасности обследуемых территорий с использованием сорбентов, макрофитов, многолетних трав и кустарниковых растений. Так, например, сорбционные методы очистки многокомпонентных поверхностных стоков могут достигать 80–95 % извлечения загрязнителей за счет площади адсорбционной поверхности и химической природы самого сорбента, а в основе гидробиотических способов очистки стоков с применением макрофитов лежат процессы фитоэкстракции, фильтрации, минерализации, детоксикации и насыщения воды кислородом.

ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СОРБЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Для решения проблем очистки поверхностного стока с техногенных водосборных территорий чаще всего применяют реагентные методы очистки: обработку известковым молоком; обработку гидросульфатом натрия (по сульфидной технологии) [174], цементацию. Однако все эти методы имеют ряд недостатков: низкая степень очистки, проблематичность переработки полученных осадков, для нейтрализации сероводорода (сульфидная технология) – сложное оборудование.

Одним из наиболее рациональных методов глубокой очистки поверхностного стока от катионов металлов может быть сорбционный метод, которому посвящено немало научных работ [38, 44, 81, 84, 93, 120, 134, 135, 136, 152, 173, 215, 227–229, 264, 285, 294, 297, 298, 301, 302, 308, 320, 379, 380 и др.]. При этом сорбенты должны отвечать следующим требованиям: эффективно сорбировать металлы в кислой или слабокислой среде, характерной для стоков горных выработок, иметь хорошие фильтрационные характеристики и быть достаточно дешёвыми.

4.1. Выбор сорбционных материалов

В настоящее время все большее внимание уделяется природным сорбентам, практически неограниченные запасы которых, их дешевизна, широкое распространение месторождений, довольно высокие адсорбционные свойства делают экономически целесообразным использование их в процессах очистки воды.

Природные сорбенты – это горные породы и минералы, обладающие высокими адсорбционными и ионообменными свойствами. К ним относятся природные цеолиты, глины, диатомиты, опоки и другие. По характеру проявления сорбционных свойств и строению природные сорбенты делятся на две большие

группы: кристаллические и аморфные. К кристаллическим сорбентам, прежде всего, относятся природные цеолиты – группа минералов, представляющих собой по составу водные алюмосиликаты щелочных и щелочноземельных металлов. Их кристаллическая решетка построена кремнекислородными тетраэдрами, объединенными вершинами в общий каркас, пронизанный полостями и каналами. В последних находятся молекулы воды и обменные катионы. Для цеолитов характерны высокая молекулярная адсорбция и катионный обмен. В настоящее время выделено более тридцати минеральных видов природных цеолитов.

Для решения проблемы по очистке техногенно-нагруженных поверхностных стоков достаточно эффективным методом может стать сорбционный метод с использованием сорбционно-фильтрующего устройства из дешевого сорбционного материала природного происхождения или сорбционно-фильтрующей площадки с горизонтальной или вертикальной подачей стока.

Выбор того или иного сорбента в качестве сорбционно-фильтрующего материала основан на исследовании сорбционных характеристик, в частности: оптимальной величины рН сорбции металлов, сорбционной емкости в статических и динамических условиях, фракционного состава сорбента, его фильтрационных свойств, возможности регенерации и площади удельной поверхности.

При проведении испытаний были выбраны пористые природные сорбенты на основе алюмосиликатов (глауконит), гидрослюд (вспученный вермикулит), вулканического стекла (вспученный перлит), микропористых осадочных пород (опока), углеродсодержащих материалов (древесная щепа, активированный уголь АГ-3, дроблёный антрацит) и отходов производства (зола ТЭЦ).

Процесс сорбционного взаимодействия определяется химическим, фазовым составом выбранного сорбента и его структурой. Поэтому был проведен комплексный физико-химический анализ выбранных сорбентов, включающий электронно-микроскопическое и микрорентгеноспектральное исследование, исследование структуры образцов методом низкотемпературной адсорбции азота, дифференциально-термический и рентгенофазовый анализ.

Исследования опираются на работы ведущих ученых в исследуемой области: М.М. Дубинина [79, 78], З.Т. Дмитриевой [73], Ф.Р. Вержбицкого [22, 23], Б.П. Беринга [12], В.А. Домрачевой [76], В.И. Вигдоровича [24, 25, 8], Ю.И. Сухарева [224, 130], Р. М. Черняковой [292], М.С. Омуткова [156], Т.И. Губиной [213], Р.К Черновой [149, 218], С.С. Санжановой [209, 207, 208], А.В. Кондрашовой [108, 107], Е. Ф. Лозинской [133], Л.Ф. Комаровой [220], Н.М. Алыкова [4], А.М. Бутаева [19], Ф.Х. Кудашевой [20] и др.

4.1.1. Результаты электронно-микроскопического и микрорентгеноспектрального анализа сорбентов

Электронно-микроскопический анализ сорбентов был проведен на электронном микроскопе JEOL JSM-6460LV с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа.

Электронные фотографии исследованных материалов с результатами измерения размеров частиц сорбентов показаны на рисунках 4.1–4.8. В таблице 4.1 приведён химический состав сорбентов.

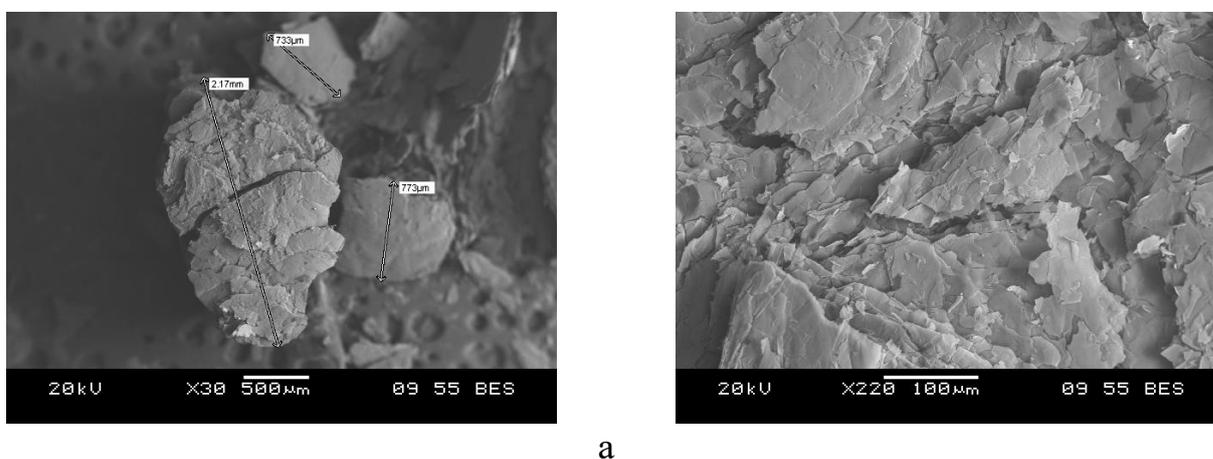


Рисунок 4.1 – Результаты электронно-микроскопического анализа вспученного вермикулита до начала эксперимента: а – при $\times 30$; б – при $\times 220$

На рисунке 4.1 видно, что вспученный вермикулит (минерал из группы гидрослюд) имеет слоистую структуру. Его частицы представляют собой червеобразные столбики или нити с поперечным делением на тончайшие чешуйки. Частицы вермикулита имеют пористую слоистую структуру и размеры

от 733 до 2,84 мкм. На поверхности частиц методом микрорентгеноспектрального анализа обнаружены включения титана и железа (Табл. 4.1). Химический состав вермикулита: $(\text{Mg}^{+2}, \text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3})_3 [(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Глауконит – сложный калий, содержащий водный алюмосиликат, минерал из группы гидрослюд подкласса слоистых силикатов – имеет непостоянный химический состав: окись калия (K_2O) 4,4 – 9,4 %, окись натрия (Na_2O) 0 – 3,5 %, окись алюминия (Al_2O_3) 5,5 – 22,6 %, окись железа (Fe_2O_3) 6,1 – 27,9 %, закись железа (FeO) 0,8 – 8,6 %, окись магния (MgO) 2,4 – 4,5 %, двуокись кремния (SiO_2) 47,6 – 52,9 %, вода (H_2O) 4,9 – 13,5 %.

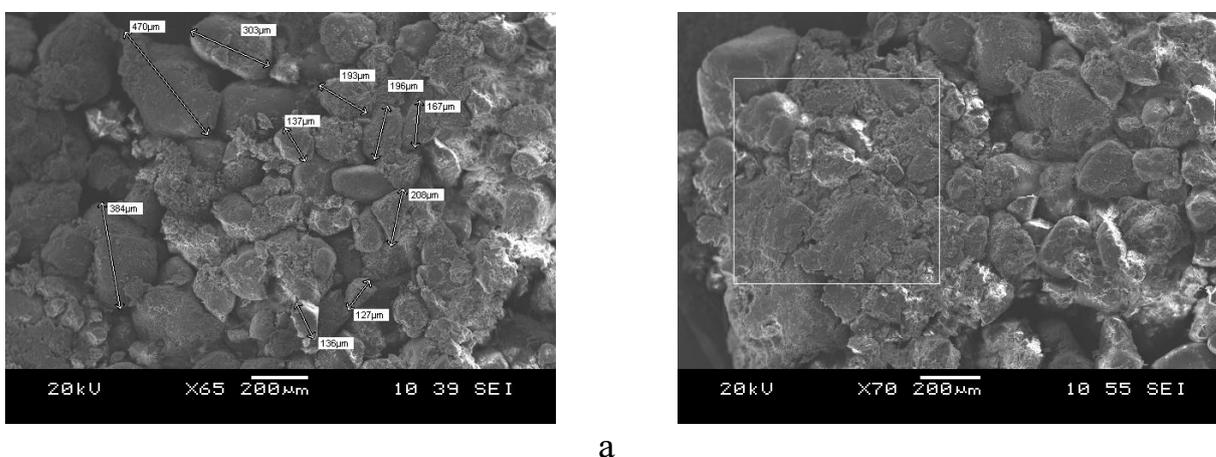


Рисунок 4.2 – Результаты электронно-микроскопического анализа глауконита до начала эксперимента: а – при $\times 65$; б – при $\times 70$

Большая часть частиц в образце (Рис. 4.2) имеет сглаженную поверхность с большим количеством пор. Размеры частиц у глауконита изменяются от 139 до 470 мкм. Состав частиц неоднороден. Обнаружены включения железа, содержащие до 8,98 % металла, и алюминия (до 7,61 %).

Вспученный перлит – сыпучий, пористый, рыхлый, лёгкий материал. Способен впитать жидкости до 400 % собственного веса. Биологически стоек: не подвержен разложению и гниению под действием микроорганизмов. Химически инертен: нейтрален к действию щелочей и слабых кислот, не токсичен, не содержит тяжёлых металлов. Основные компоненты перлита: диоксид кремния SiO_2 (65–75 %), оксид алюминия Al_2O_3 (10–16 %), оксид калия K_2O (до 5 %), оксид натрия Na_2O (до 4 %), оксид железа (III) Fe_2O_3 (от долей до 3 %), оксид

магния MgO (от долей до 1 %), оксид кальция CaO (до 2 %), вода H₂O (2–6 %). На рисунке 4.3 приведены результаты исследования частиц вспученного перлита.

Вспученный перлит имеет слоистую структуру и состоит из тонких пластинок с размерами частиц от 13,9 до 87 мкм. На поверхности материала находятся небольшие включения железа с содержанием металла 0,7 %.

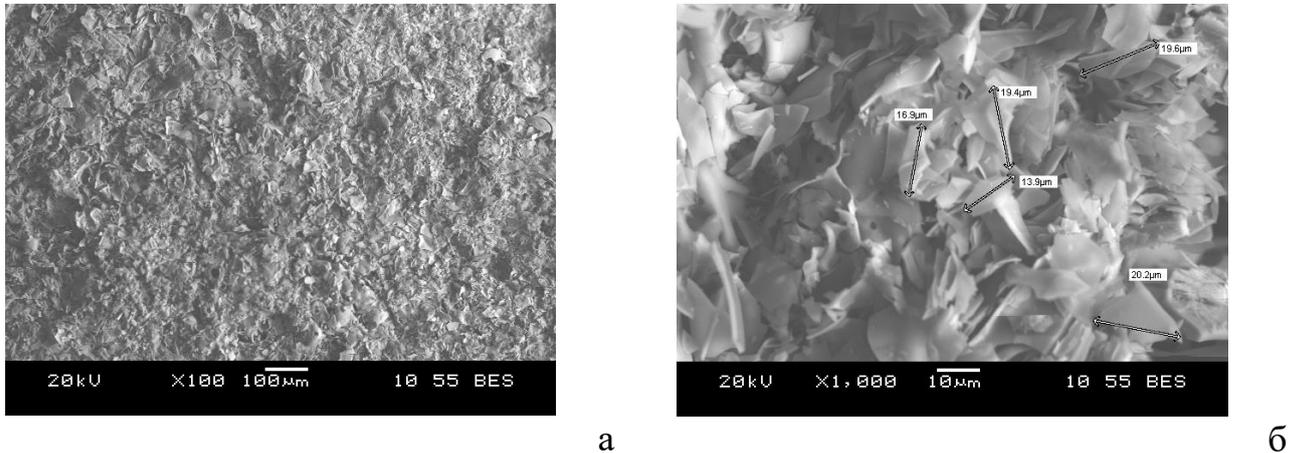


Рисунок 4.3 – Результаты электронно-микроскопического анализа вспученного перлита до начала эксперимента: а – при $\times 100$; б – при $\times 1000$

На рисунке 4.4 приведены электронные фотографии частиц золы уноса. Золой уноса тепловых электростанций по виду сжигаемого угля классифицируют на: антрацитовые, образующиеся при сжигании антрацита, полуантрацита и тощего каменного угля (А); каменноугольные, образующиеся при сжигании каменного, кроме тощего, угля (КУ); буроугольные, образующиеся при сжигании бурого угля (Б). Золой в зависимости от химического состава подразделяют на типы: кислые (К) – антрацитовые, каменноугольные и буроугольные, содержащие оксид кальция до 10 %; основные (О) – буроугольные, содержащие оксид кальция более 10 % по массе. Исследованный образец золы относится к кислому типу буроугольной золы.

Зола состоит из сферических алюмосиликатных частиц, имеющих поверхностную пористость. Размеры частиц колеблются в пределах от 1 до 270 мкм. В состав поверхностных слоёв входят включения железа и титана.

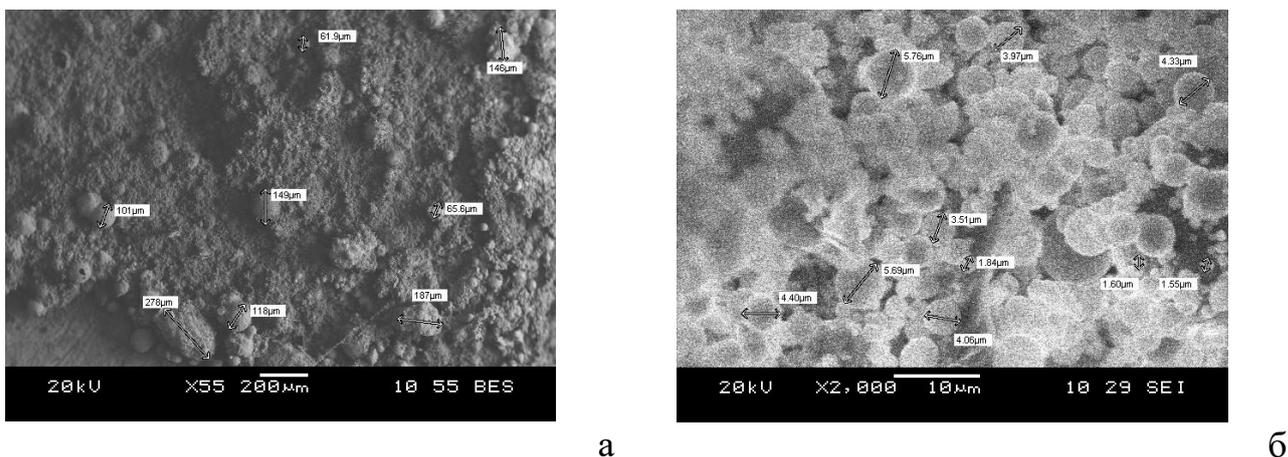


Рисунок 4.4 – Результаты электронно-микроскопического анализа золы до начала эксперимента: а – при $\times 55$; б – при $\times 2000$

Древесная щепа – древесные частицы различной формы и величины, получаемые в результате механической обработки. Сухая древесина в среднем содержит 49 % углерода, 44 % кислорода, 6 % водорода, 0,1–0,3 % азота. Перечисленные химические элементы образуют основные органические вещества: целлюлозу, лигнин и гемицеллюлозы. Для древесины различных видов пористость имеет разное значение, но в среднем разбег её значения составляет 30–80 %. Внешний вид частиц древесной щепы представлен на рисунке 4.5. В состав пористой волокнистой структуры тяжёлые металлы не входят.

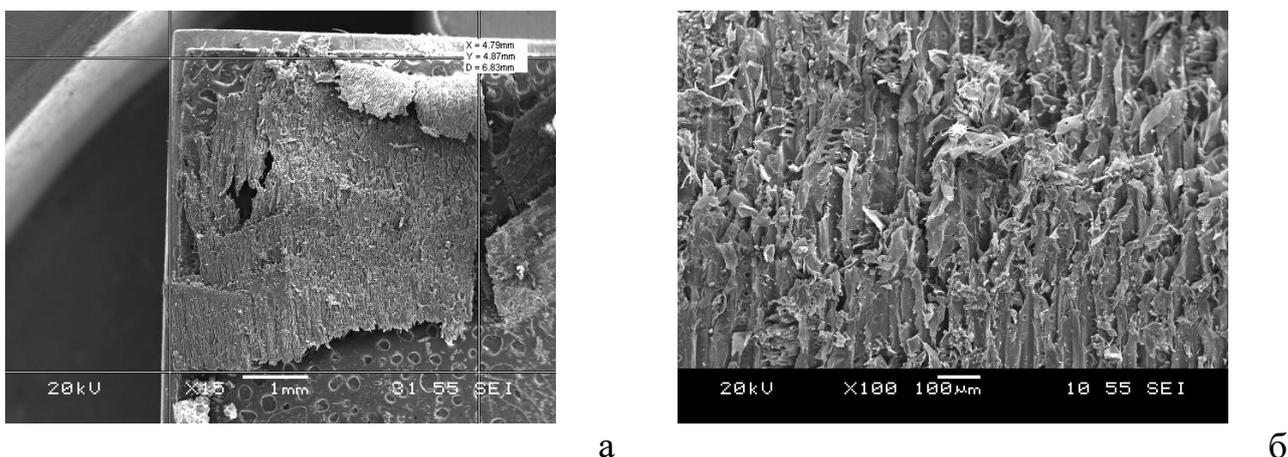
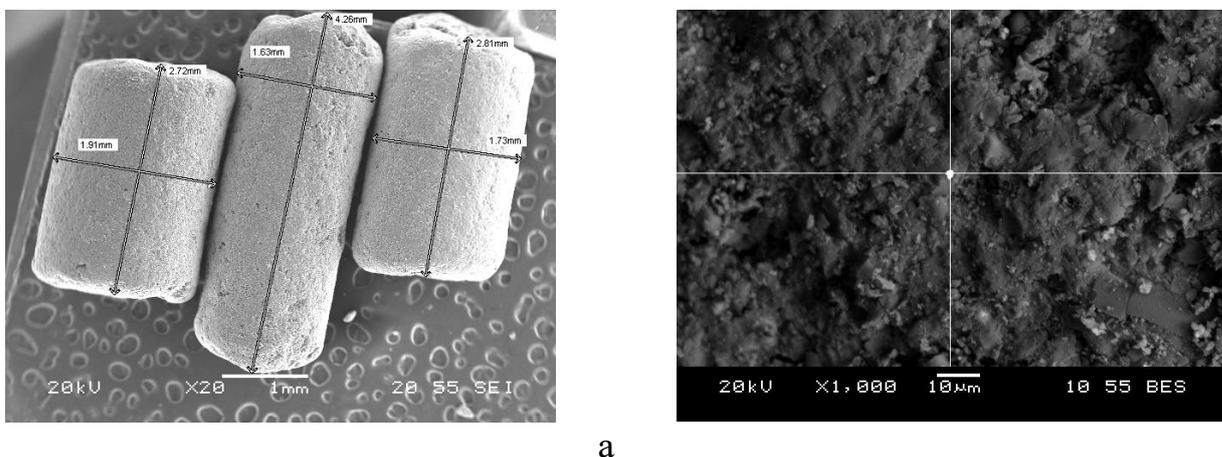


Рисунок 4.5 – Результаты электронно-микроскопического анализа древесной щепы до начала эксперимента: а – при $\times 15$; б – при $\times 100$

Активированный уголь марки АГ-3 – пористое вещество, получаемое из каменноугольного кокса. Содержит большое количество пор и характеризуется высокими значениями удельной поверхности на единицу массы, вследствие чего

имеет высокую адсорбционную способность. На рисунке 4.6 видно, что активированный уголь марки АГ-3 изготовлен в виде цилиндрических частиц с диаметром от 173 до 191 мкм и длиной до 281 мкм. Поверхность цилиндров мелкопористая. В составе поверхностных слоёв обнаружены включения с содержанием катионов железа до 11,77 % и олова до 36,57 %.

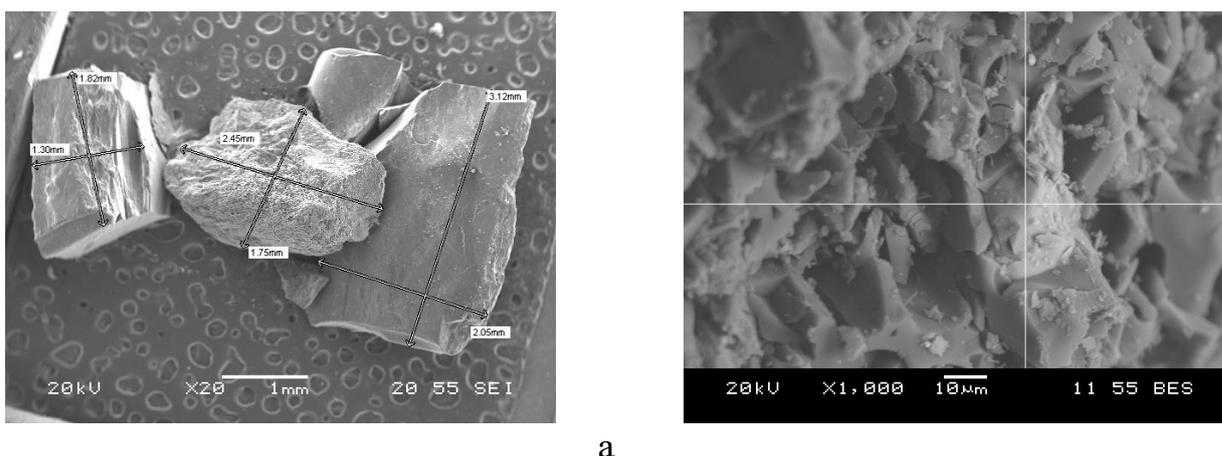


а

б

Рисунок 4.6 – Результаты электронно-микроскопического анализа угля АГ-3 до начала эксперимента: а – при $\times 20$; б – при $\times 1000$

Дроблённый антрацит – уголь с высоким содержанием связанного углерода (91–98 %), с низким содержанием влаги, серы, летучих веществ. Результаты электронно-микроскопического исследования дроблённого антрацита показаны на рисунке 4.7.



а

б

Рисунок 4.7 – Результаты электронно-микроскопического анализа дробленого антрацита до начала эксперимента: а – при $\times 20$; б – при $\times 1000$

Частицы антрацита имеют остроугольную форму с мелкопористой поверхностью. Размеры частиц изменяются от 1,3 до 3,12 мкм. На поверхности

частицы антрацита содержат включения железа до 88,57 % и марганца с содержанием до 3,16 % катионов.

Опока – кремнистая микропористая осадочная порода. По химическому составу опока характеризуется следующими значениями, %: SiO_2 – 75–80; Al_2O_3 – 18–23; Fe_2O_3 – 0,5–1,0; H_2O – 0–0,5; CaSO_4 – 0,3–0,54; CaCO_3 – 0,12–0,80.

Внешний вид и результаты исследований опоки показаны на рисунке 4.8.

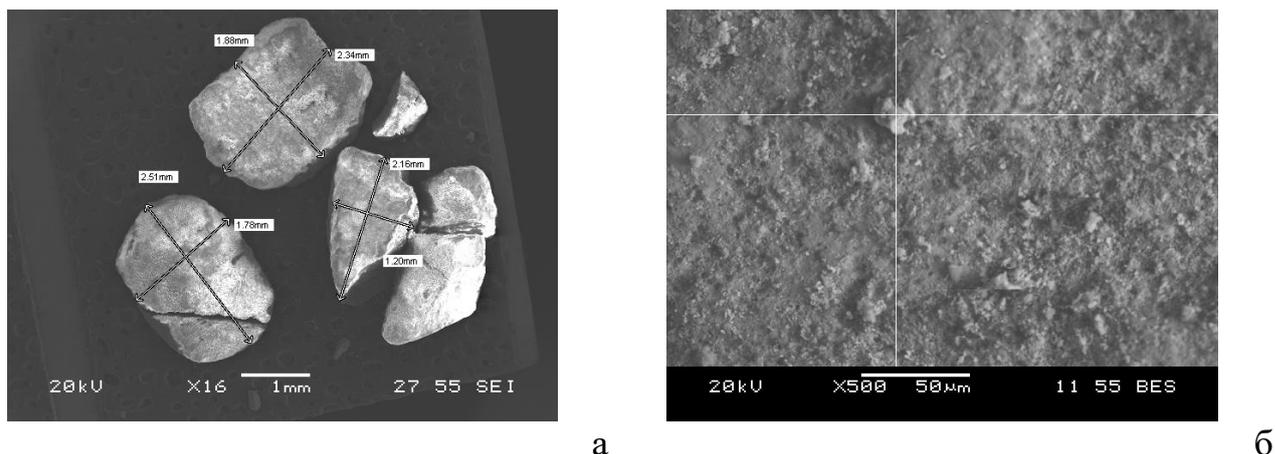


Рисунок 4.8 – Результаты электронно-микроскопического анализа опоки до начала эксперимента: а – при $\times 16$; б – при $\times 500$

Частицы опоки имеют размеры от 1,2 до 2,5 мкм. На поверхности частиц встречаются включения железа с содержанием катионов до 15,51 %.

Таблица 4.1 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа сорбентов

Сорбент	Среднее содержание элемента, %											
	Na	C	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Sn	S
Вспученный вермикулит	–	6,7	42,3	19,1	7,8	20,5	–	–	0,3	3,3	–	–
Глауконит	–	4,8	47,5	1,6	6,5	27,3	1,6	1,5	0,3	8,9	–	–
Вспученный перлит	1,5	–	50,8	–	7,9	35,1	3,6	0,4	–	0,7	–	–
Зола	–	15,4	47,9	0,3	11,5	21,2	0,4	0,5	0,5	2,3	–	–
Древесная щепа	–	54,8	44,8	–	–	0,3	–	0,1	–	–	–	–
Активированный уголь АГ-3	–	65,3	15,2	1,2	1,2	3,9	–	3,1	–	4,4	5,7	–
Дроблённый антрацит	0,1	67,9	16,6	3,2	1,6	1,5	–	3,1	–	4,1	–	1,9
Опока	0,2	11,7	38,4	0,6	3,6	35,3	2,4	1,5	–	6,3	–	–

Данные электронно-микроскопического анализа показали, что образцы сорбентов, выбранные для проведения исследований, относятся к группе материалов с развитой поверхностью и высокой открытой пористостью. Такая структура сорбентов предполагает возможность поглощения катионов тяжёлых металлов из водных растворов.

Дальнейшие исследования структуры сорбентов проводились методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости ASAP Micromeritics 2020.

4.1.2. Исследование структуры образцов сорбентов методом низкотемпературной адсорбции азота

Адсорбционная способность твердых пористых материалов находится в прямой зависимости от их структуры, которая характеризуется величиной свободной поверхностной энергии или удельной поверхности и пористостью.

По определению М.М. Дубинина [78], поры – «... это пустоты или полости в твердых телах...». «Пористость – это свойство твердых тел, обусловленное их структурой и выражающееся в наличии пустых промежутков (пор) между отдельными зернами, слоями, кристаллами и другими элементами грубой структуры твердого тела». Это определение подчеркивает, что понятие «пористость» применимо к твердым телам и что поры – это пространства не между молекулами, а между надмолекулярными структурами.

По классификации, предложенной М.М. Дубининым, характеристики сорбента зависят от площади поверхности и от размера пор. По величине этих параметров выделяют 4 типа сорбентов:

1. Непористые сорбенты, характеризующиеся S-образными изотермами без сорбционного гистерезиса и небольшим количеством максимально поглощенного сорбата. Такие сорбенты характеризуются практически нулевым значением суммарного объема пор ($N = 0$) и очень малыми значениями удельной поверхности ($S_{уд} = 1 - 7 \text{ м}^2/\text{г}$).

2. Микропористые, или однородно-тонкопористые сорбенты с радиусом пор

до 16 А, характеризующиеся Г-образными изотермами, вид которых является не результатом насыщения поверхности молекулами сорбата, а следствием недоступности тонких пор для проникновения большого числа молекул. Понятие удельной поверхности для микропористых сорбентов не имеет физического смысла, так как внутри каждой поры может поместиться всего 2–3 молекулы сорбата.

3. Сорбенты с переходными порами, радиус которых может составлять от 16 до 1000–2000 А, характеризуются S-образными изотермами с большим сорбционным гистерезисом. Они способны поглощать большие количества сорбата и обладают значениями W_Q и $S_{уд}$, достигающими 0,8 см³/г, 700–900 м²/г соответственно.

4. Макропористые сорбенты с радиусом пор, достигающим сотен тысяч ангстрем. Внутренняя поверхность таких огромных пустот играет роль внешней поверхности, и их изотермы сорбции такие же, как у непористых сорбентов.

Непористые кристаллические, стеклообразные сорбенты взаимодействуют с сорбатами только внешней поверхностью, которая очень мала, наблюдается только физическая адсорбция. У микропористых сорбентов взаимодействующие центры пронизывают весь объем, поэтому наблюдается механизм объемного заполнения пор. Для сорбентов с переходными порами характерны механизм послойного заполнения стенок пор, слияние образующихся полислоев, капиллярная конденсация и, как следствие ее, сорбционный гистерезис. У макропористых сорбентов вследствие удаленности стенок пор слияния полислоев не происходит. Поэтому процесс капиллярной конденсации отсутствует и наблюдается только физическая адсорбция. Поверхность очень больших пор при этом играет роль внешней поверхности. Она обычно мала, вследствие чего адсорбция на макропористых сорбентах не отличается от адсорбции на непористых сорбентах.

Экспериментально измеряемая величина удельной поверхности дисперсных веществ зависит от метода её измерения: разные методы дают отличающиеся значения удельной поверхности для одних и тех же твёрдых тел [73].

Образцы сорбентов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости ASAP Micromeritics 2020. Измерениям предшествовала стадия дегазации, которая проводилась в течение 2 часов при температуре 100 °С. Удельная поверхность была вычислена по методу БЭТ. Распределение мезопор (мезопоры – поры размерами от 2 до 50 нм.) по размерам и их объем были определены методом Баррета-Джойнера-Халенды (БДХ). Распределение микропор (микропоры – поры размером менее 2 нм.) по размерам и их объем были определены по методу Хорвата – Кавазое.

На рисунках 4.9–4.12 представлены изотермы низкотемпературной сорбции азота исследованными сорбентами, по которым вычислены значения удельной поверхности.

На рисунках 4.13–4.16 показано распределение по размерам мезо- и микропор. Показатели, характеризующие структуру сорбентов, приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Характеристика структуры сорбентов

Название образца	Удельная поверхность, м ² /г	Объем мезопор, см ³ /г	Объем микропор, см ³ /г
Опока	83,58	0,19800	0,02560
Активированный уголь АГ-3	690,70	0,05300	0,30390
Дробленый антрацит	0,07	0,00026	0,00003
Вспученный вермикулит	4,69	0,00960	0,00129
Глауконит	36,33	0,03193	0,01200
Зола	0,92	0,00096	0,00025
Вспученный перлит	2,13	0,00195	0,00073
Древесная щепа	0,55	0,00042	0,00008

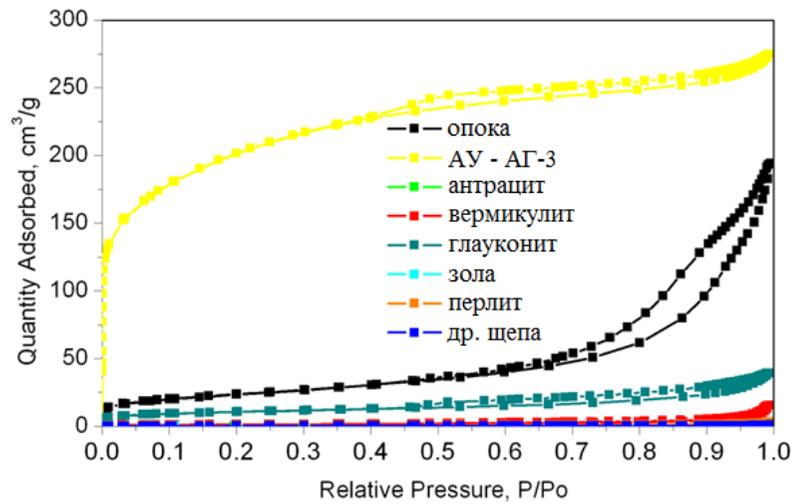


Рис 4.9 – Изотермы низкотемпературной адсорбции азота на образцах

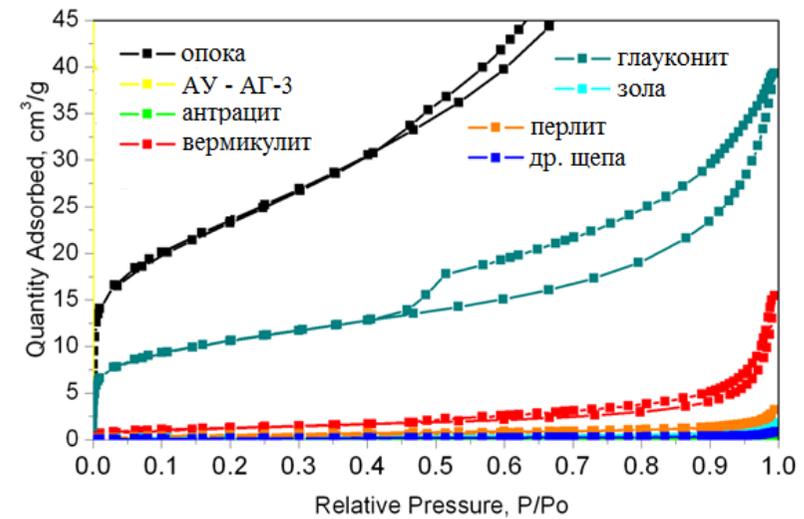


Рис 4.10 – Изотермы низкотемпературной адсорбции азота на образцах (увеличение по оси Y)

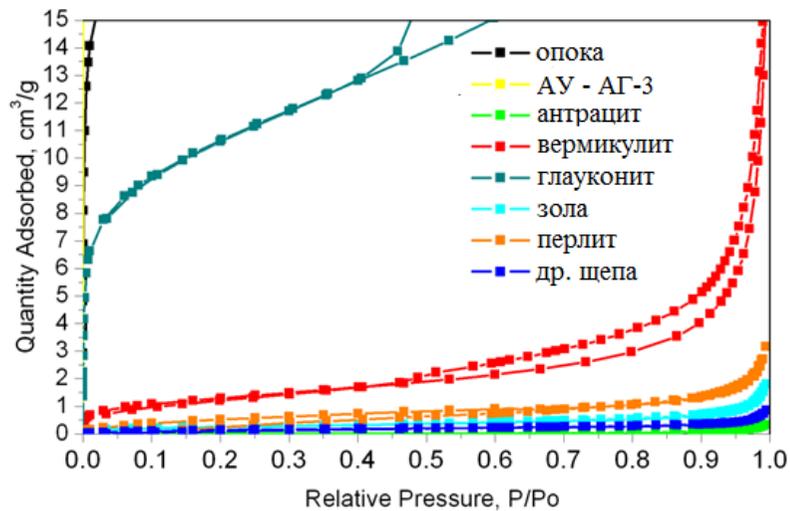


Рис 4.11 – Изотермы низкотемпературной адсорбции азота на образцах (увеличение по оси Y)

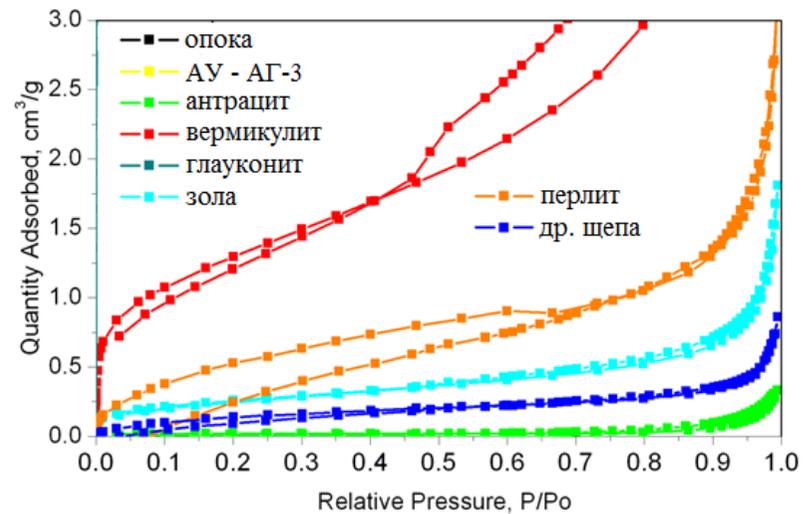


Рис 4.12 – Изотермы низкотемпературной адсорбции азота на образцах (увеличение по оси Y)

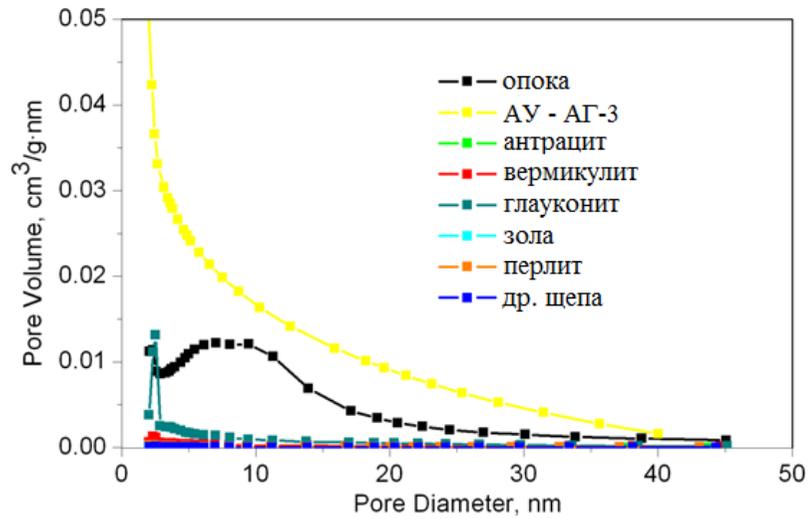


Рис 4.13 – Распределение мезопор по размерам

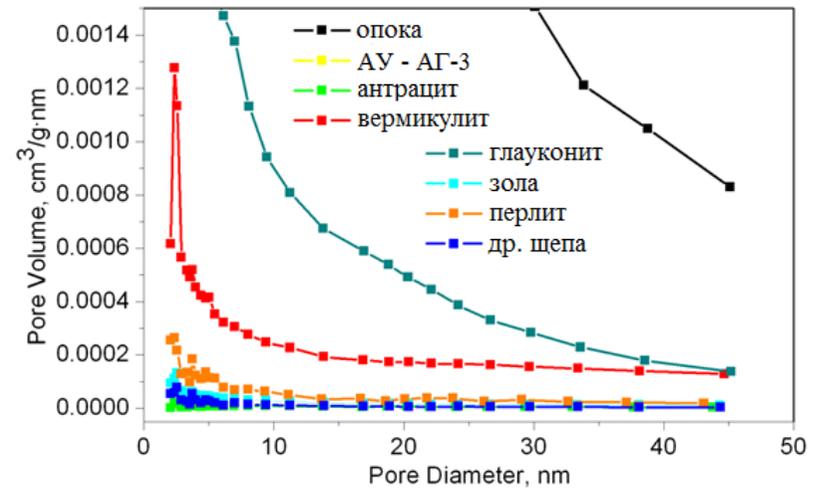
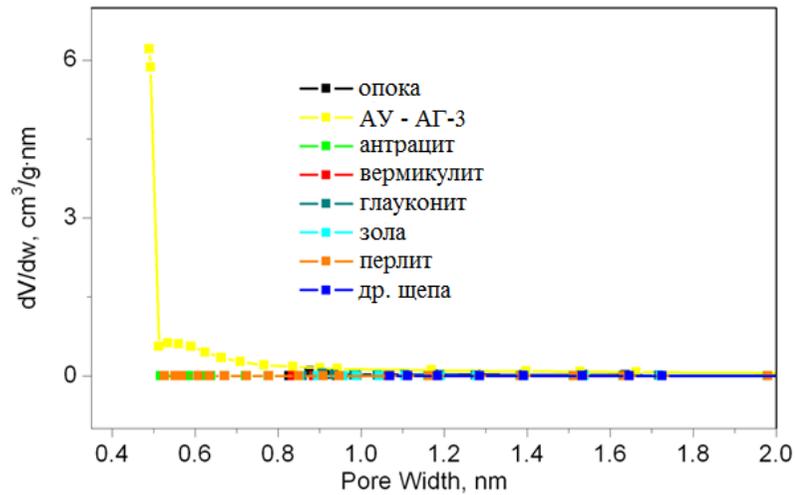
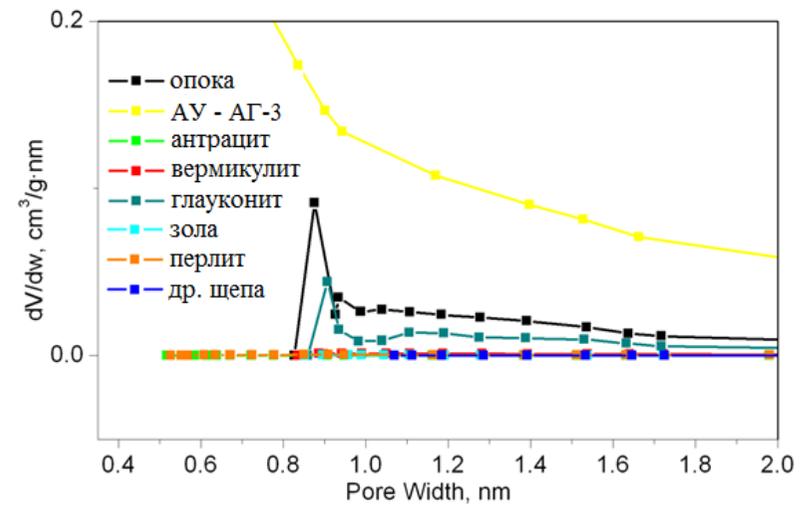
Рис 4.14 – Распределение мезопор по размерам
(увеличение по оси Y)

Рис 4.15 – Распределение микропор по размерам

Рис 4.16 – Распределение микропор по размерам
(увеличение по оси Y)

Наиболее высокие показатели удельной поверхности проявляют сорбенты активированный уголь АГ-3 ($690,70 \text{ м}^2/\text{г}$), опока ($83,58 \text{ м}^2/\text{г}$) и глауконит ($36,33 \text{ м}^2/\text{г}$), более низкими показателями характеризуются вспученный вермикулит и вспученный перлит – $4,69$ и $2,13 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно. Результаты расчётов удельной поверхности для остальных исследованных сорбентов показали, что её величина не превышает 1.

Результаты измерения пористости исследуемых сорбентов показали, что в их структуре присутствуют мезо- и микропоры. Наиболее высокий объем мезопор и микропор имеют: опока – $0,19800 - 0,02560 \text{ см}^3/\text{г}$, активированный уголь – $0,05300 - 0,30390 \text{ см}^3/\text{г}$ и глауконит – $0,03193 - 0,01200 \text{ см}^3/\text{г}$.

Адсорбция азота исследованными сорбентами вызывается действием силового поля у поверхности твердого тела, которое притягивает молекулы газа. Создаваемые сорбентом силы притяжения обуславливают физическую адсорбцию. Анализ вида изотерм сорбции азота на рисунках 4.9–4.12, в соответствии с эмпирической классификацией, предложенной Брунауэром, показал, что для АГ-3, опоки, глауконита, вспученного вермикулита, вспученного перлита они относятся к I типу, соответствующему мономолекулярной адсорбции. Изотерма I типа – это лэнгмюровская изотерма, так как описывается уравнением Лэнгмюра. Лэнгмюр вывел уравнение изотермы адсорбции при допущении, что на любом участке поверхности взаимодействие между адсорбатом и адсорбентом имеет одинаковый характер.

Результаты проведённых исследований позволяют сделать вывод, что исследованные сорбенты относятся к микропористым, или однородно-тонкопористым. Данный тип сорбентов характеризуется лэнгмюровскими изотермами адсорбции. Поэтому при сорбции катионов тяжёлых металлов из водных растворов можно предположить, что взаимодействие сорбент – сорбат будет происходить по механизму физической адсорбции и описываться уравнением Лэнгмюра.

4.1.3. Дифференциально-термический анализ исследуемых сорбентов

Сущность дифференциально-термического анализа заключается в изучении фазовых изменений или превращений, происходящих в материале при его нагревании, по сопровождающим эти превращения тепловым эффектам.

Эндотермические эффекты на дифференциальной кривой могут быть вызваны следующими физико-химическими процессами: дегидратацией вещества, диссоциацией, некоторыми полиморфными превращениями, плавлением.

Причинами экзотермического эффекта могут быть: реакция окисления, реакция образования новых соединений, полиморфные превращения, сопровождающиеся переходом неустойчивой при данной температуре модификации в устойчивую, переход из аморфного состояния в кристаллическое [50].

Известно [23, 22], что активность кристаллогидратов в процессах адсорбции, твердофазного взаимодействия, спекания зависит от формы и энергии связи воды с кристаллической решеткой соответствующего гидрата. Об энергетических характеристиках связи можно судить опосредованно по температурным интервалам обезвоживания (чем выше данный температурный интервал, тем сильнее связь со структурой).

Ф.Р. Вержбицкий объяснил природу активности различных соединений (в том числе и кристаллогидратов) в момент и в результате их обезвоживания. Последнее связано с разупорядочением кристаллов в той степени, в которой связанная вода обеспечивает устойчивость структурного вида. Ступени обезвоживания, по существу, являются ступенями активирования минералов в различных термических процессах. Свой вклад в характеристики обезвоживания вносят также слюдистые минералы, содержащие связанную воду как в молекулярной, так и в гидроксильной форме.

Безусловным является тот факт, что скорость выделения структурной воды влияет на параметры разупорядочения и подвижность элементов структуры

минерала и, как следствие, на его реакционную способность. Температурные интервалы обезвоживания подтверждают присутствие в составе сорбента, контактировавшего с модельным раствором, различных форм связанной воды, включая адсорбированную, межслойную и структурную.

Получение кривых потери массы вещества ТГ при непрерывном нагревании осуществляется при помощи динамического взвешивания. Исследования проводили на дериватографе системы «Luxx STA 409» немецкой фирмы «Netsch». Режим съемки и условия проведения испытаний назначались по данным литературных источников [50]. Скорость подъема температуры в печи – 10°С/мин, максимальная температура нагрева – 1000°С. Для проведения испытания использовали платиновые тигли, нагрев проводили в среде азота.

Для исследования выделяемых во время обжига сорбентов вредных веществ использовался метод масс-спектропии. Масс-спектрометрия – метод исследования и анализа вещества, основанный на ионизации атомов и молекул, входящих в состав пробы, и регистрации спектра масс образовавшихся ионов.

Масс-спектропия может быть изложена в виде следующей схемы: превращение нейтральных частиц – атомов или молекул – в частицы заряженные – ионы; разделение образовавшихся ионов в пространстве в соответствии с их массой посредством электрического или магнитного поля; измерение электрического тока, образуемого направленно движущимися ионами, по которому можно судить об изотопном, атомарном и молекулярном составе анализируемого вещества как на качественном, так и на количественном уровне.

Исследования проводили на масс-спектрометре – приставке к дериватографу Netzsch STA409 PC. Дериватограммы исследованных сорбентов представлены на рисунках 4.17–4.18.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) вспученного вермикулита (Рис. 4.17а) характеризуется несколькими эндоэффектами и двумя экзоэффектами. Первый эндоэффект 156,9°С характеризует удаление адсорбированной воды из вспученного вермикулита, второй при температурах 563,0°С и 589,0°С достигается плавной потерей массы, что характеризуется

дегидратацией гидрослюдистых минералов. Третий эндоэффект $680,7^{\circ}\text{C}$ сопровождается разложением гидрослюдистых минералов (разрушение кристаллической решетки). Четвертый эндоэффект при температуре $856,9^{\circ}\text{C}$ характеризуется удалением конституционной воды из вспученного вермикулита. При экзоэффекте $506,9^{\circ}\text{C}$ наступает перекристаллизация примесного кварца, а при $887,5^{\circ}\text{C}$ наблюдается образование нового кристаллического соединения.

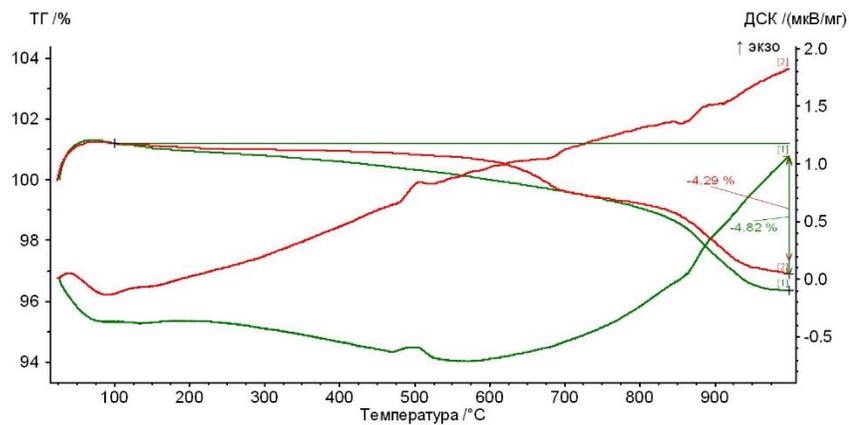
Кривая нагревания глауконита (Рис. 4.17б) указывает на эндоэффекты через удаление адсорбированной воды при $124,4^{\circ}\text{C}$ и выделение конституционной воды из глауконита при $469,1^{\circ}\text{C}$ и $578,0^{\circ}\text{C}$. При температуре 490°C наблюдается экзоэффект, связанный с окислением Fe^{2+} в Fe^{3+} , входящих в состав данного сорбента.

При анализе вспученного перлита (Рис. 4.17в) и золы (Рис. 4.17г) выявлен экзоэффект при $505,1$ и $503,2^{\circ}\text{C}$ соответственно, который указывает на перекристаллизацию кварца.

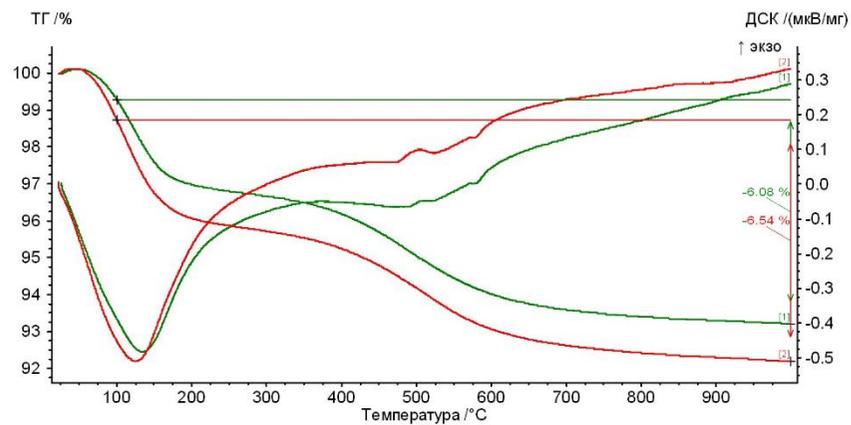
У древесной щепы (Рис. 4.18а) наблюдаются эндоэффекты при температурах $265,4^{\circ}\text{C}$, $384,9^{\circ}\text{C}$ и $434,9^{\circ}\text{C}$, что свидетельствует о ступенчатом разложении лигнина и других составляющих древесины с выделением углекислого газа и воды. Экзоэффект, характеризующийся горением и окислением углерода, достигнут при $502,4^{\circ}\text{C}$.

Эндоэффект активированного угля (Рис. 4.18б) достигается при температуре $122,9^{\circ}\text{C}$ и характеризует удаление воды адсорбированной поверхностью сорбента. Наблюдаются потери после 700°C из-за окисления углерода.

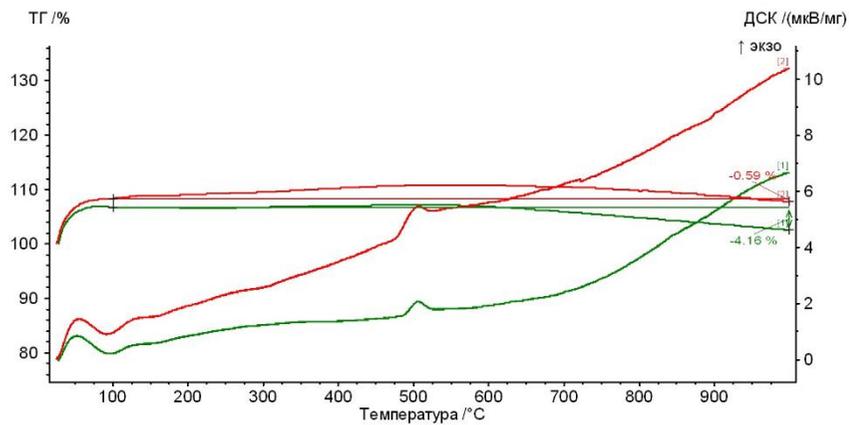
ДТА дроблёного антрацита (Рис. 4.18в) характеризует несколько экзоэффектов. Экзоэффекты при $507,2^{\circ}\text{C}$ и $574,2^{\circ}\text{C}$ указывают на плавную небольшую потерю массы за счет выхода летучих соединений, а при $749,1^{\circ}\text{C}$ происходит частичное окисление кокса с удалением CO_2 и потеря массы сорбента.



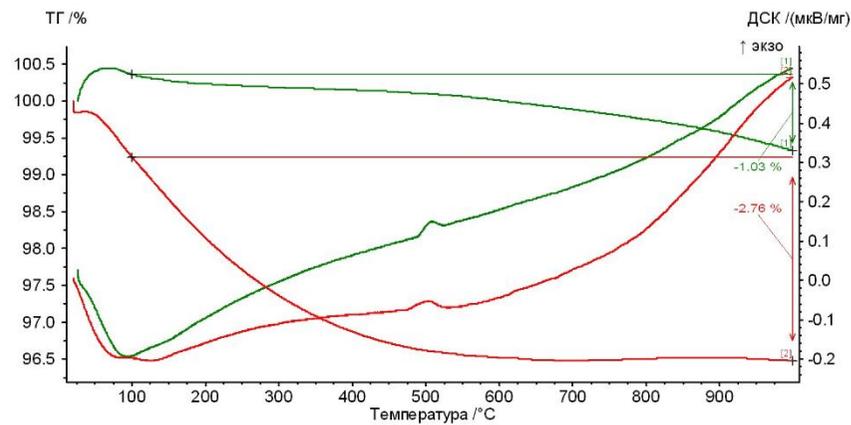
а



б

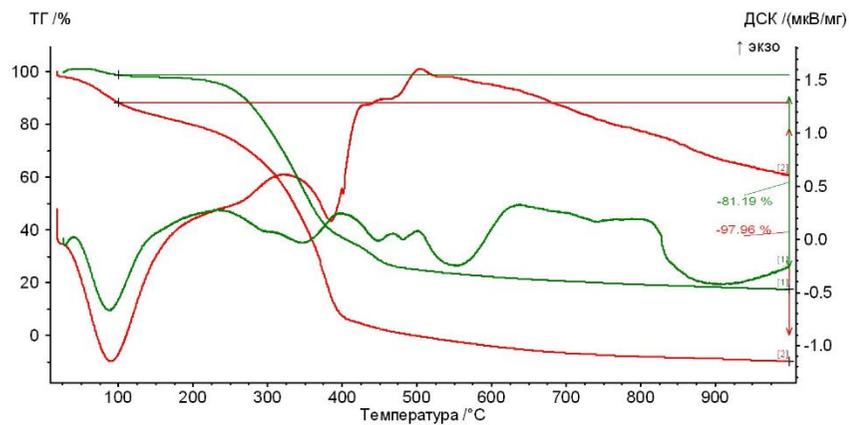


в

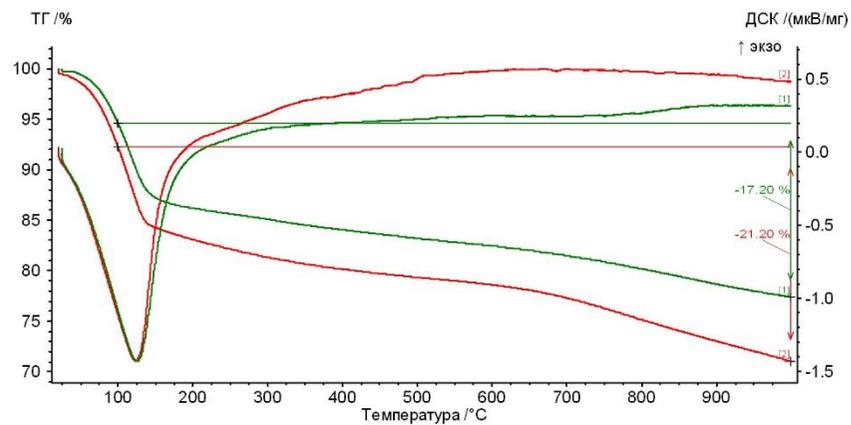


г

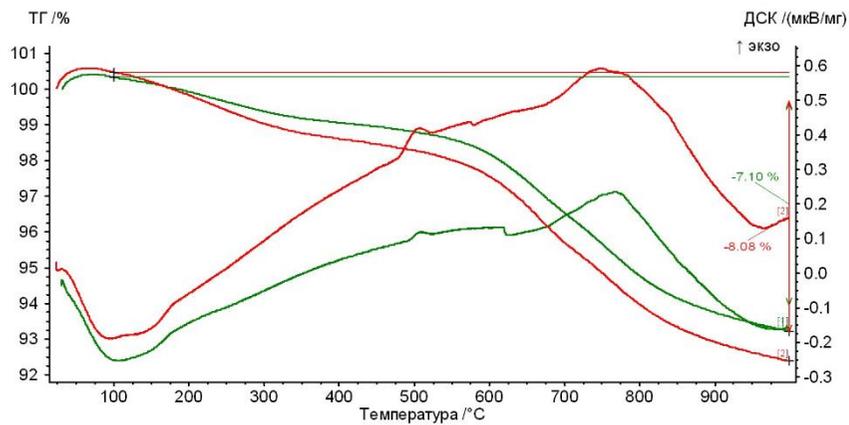
Рисунок 4.17 – Дериватограммы исследуемых сорбентов:
 а – вспученный вермикулит; б – глауконит; в – вспученный перлит;
 г – зола (1 – до сорбции; 2 – после сорбции)



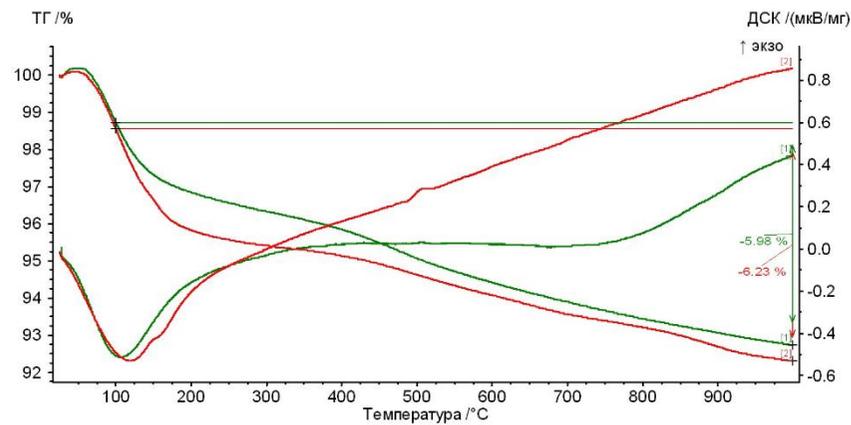
а



б



в



г

Рисунок 4.18 – Дериватограммы исследуемых сорбентов:
а – древесная щепа; б – активированный уголь;
в – дроблённый антрацит; г – опока (1 – до сорбции; 2 – после сорбции)

На ДТА опоки (Рис. 4.18г) наблюдаются экзоэффект при $510,2^{\circ}\text{C}$, характеризующийся перекристаллизацией кварца, и эндоэффекты при температурах $124,7^{\circ}\text{C}$ и $159,2^{\circ}\text{C}$, которые указывают на удаление адсорбционной воды из примесных глинистых минералов. При температуре $691,9^{\circ}\text{C}$ происходит разложение глинистых минералов.

Температурные интервалы обезвоживания подтверждают присутствие в составе сорбентов различных форм связанной воды, включая адсорбированную, межслойную и структурную. Наличие в составе сорбентов структурной воды с различными энергетическими характеристиками химической связи до высоких температур является свидетельством диффузионной проницаемости частиц сорбента и участия структурной воды (в виде гидроксидов) в сорбционном процессе в пределах устойчивости (структурной и механической) каркаса материала.

Для обоснования выбора сорбента в качестве фильтрующего материала для очистки загрязненных поверхностных стоков проведены исследования по определению сорбционной способности представленных выше сорбентов как в статических, так и в динамических условиях.

4.2. Исследование сорбции катионов металлов на природных сорбентах в статических условиях

Сорбцией называется процесс поглощения одного вещества другим, например, поглощение одной жидкости другой или газов жидкостями. В большинстве случаев под этим термином понимают процесс поглощения молекул газов, паров, жидкостей или ионов твердыми телами, который может происходить по двум механизмам [70]:

1) тело может поглощать вещество только поверхностью, как внешней, так и внутренней (последняя очень велика у пористых твердых тел); такой процесс называется адсорбцией. Поглощающее тело называется адсорбентом, а поглощаемое вещество – адсорбатом или адсорбтивом. Этот процесс делится на физическую адсорбцию, когда между адсорбатом и адсорбентом действуют

силы Ван-дер-Ваальса, и на хемосорбцию, когда между ними происходят химические реакции;

2) молекулы сорбирующегося вещества проникают внутрь твердого тела, в силовое поле, существующее между его атомами, ионами или молекулами во всем объеме; при этом также могут протекать два процесса: вещество может растворяться в твердом теле или образовывать с ним химическое соединение.

В большинстве случаев происходят одновременно процессы адсорбции и растворения, объединяемые общим термином – сорбция. Поглощающее тело называют сорбентом, а поглощаемое или растворяющееся вещество – сорбатом.

Сорбция или адсорбция происходят вследствие того, что сорбент создает силовое поле. При этом в классической теории физической адсорбции, развитой для минеральных сорбентов, полагали, что молекулы сорбата, попадая в силовое поле сорбента, претерпевают изменения, а сорбент при этом остается «невозмущенным». Отсюда возникло понятие «инертного» сорбента. Однако еще в 40-х годах XX века Хилл указал [287], что существование инертного сорбента следует рассматривать как гипотетический случай и что в любом адсорбционном процессе адсорбент претерпевает под влиянием сорбата изменения. Дело только в степени его возмущения.

Ранее экспериментально было показано, что при адсорбции происходит деформация электронных оболочек атомов минеральных сорбентов [12], а в ряде случаев перестройка их структуры, проявляющаяся в очень незначительном набухании, то есть в изменении объема. У минеральных сорбентов объемные изменения незначительны. Такие сорбенты считают практически жесткими и полагают, что поглощаемое вещество занимает имеющиеся в них поры без изменения последних.

Выбор наиболее эффективных природных сорбентов в данной работе и исследование сорбционных процессов направлены на решение практической задачи по ликвидации техногенных загрязнений и последующей рекультивации протяжённых природных объектов. Поэтому состав модельного раствора был

рассчитан по результатам многолетних анализов водных объектов Карабашского промышленного района, наиболее загрязнённым из которых является поверхностный сток ручья Рыжего (Табл. 4.3).

Таблица 4.3 – Состав модельного раствора

Модельный раствор	Концентрация в модельном растворе, мг/л	Модельный раствор	Концентрация в модельном растворе, мг/л	pH
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	130,0	$\text{Ni SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4,0	1,46
$\text{Zn SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	260,0	$3\text{Cd SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	2,0	
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	350,0	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	4,0	

Методика исследований включала в себя исследование миграции катионов – составляющих сорбента – в модельный раствор и химический анализ содержания катионов тяжёлых металлов в модельном растворе через заданные промежутки времени после контакта сорбента с сорбатом.

Процесс сорбции может осуществляться в статических условиях, при которых частица жидкости не перемещается относительно частицы сорбента, то есть движется вместе с последней. Статическая активность сорбента характеризуется максимальным количеством вещества, поглощенного единицей объема или массы сорбента к моменту достижения равновесия при постоянных температурах жидкости и начальной концентрации вещества.

Исследования проводили в статическом и динамическом режимах при соотношении модельный раствор / сорбент, равном 30/1, и температуре 10–20 °С, соответствующей климатическим условиям весеннего, летнего и осеннего периодов исследуемых регионов, указанных в главе 3. Через заданные промежутки времени отбирали пробы модельного раствора, фильтровали и проводили химический анализ на атомно-эмиссионном спектрометре OPTIMA 2100DV с индуктивно связанной плазмой.

Для количественного описания сорбции катионов металлов из водной среды за конкретный промежуток времени необходимо знание его равновесных и кинетических характеристик, полученных в ходе исследований.

4.2.1. Закономерности сорбции катионов меди (II), железа (III), цинка (II)

Процесс сорбции катионов меди, железа и цинка на исследуемых сорбентах изучали методом неизменных навесок и переменных концентраций, которые варьировали в пределах от 5 до 15 мг/л. Систему сорбент – сорбат выдерживали в статических условиях при температуре 20 °С в течение 24 часов, затем сорбент отфильтровывали. Анализ содержания катионов металлов в фильтрате проводили на атомно-эмиссионном спектрометре (Табл. 4.4–4.6).

Таблица 4.4 – Результаты анализа фильтрата при взаимодействии исследуемых сорбентов с растворами меди в интервале концентраций 5–15 мг/л

Состав системы	C_{Cu} , мг/л	pH	C_{Cu} , мг/л	pH	C_{Cu} , мг/л	pH
Раствор $CuSO_4$	5,290	5,61	8,763	5,48	13,696	5,17
Раствор $CuSO_4$ – вспученный вермикулит	0,054	9,88	0,100	9,19	0,183	9,19
Раствор $CuSO_4$ – глауконит	0,033	6,70	0,085	6,64	0,180	6,57
Раствор $CuSO_4$ – вспученный перлит	0,034	6,96	0,649	6,91	1,845	6,60
Раствор $CuSO_4$ – зола	0,014	9,76	0,802	9,87	0,820	9,82
Раствор $CuSO_4$ – древесная щепа	0,201	5,80	1,459	4,55	1,695	4,48
Раствор $CuSO_4$ – дробленый антрацит	3,475	3,74	6,226	3,57	11,441	3,90
Раствор $CuSO_4$ – опока	0,055	6,61	0,284	6,92	0,644	6,69
Раствор $CuSO_4$ – АГ-3	0,067	6,97	0,369	6,90	0,960	6,68

Таблица 4.5 – Результаты анализа фильтрата при взаимодействии исследуемых сорбентов с растворами катионов железа в интервале концентраций 5–15 мг/л

Состав системы	C_{Fe} , мг/л	pH	C_{Fe} , мг/л	pH	C_{Fe} , мг/л	pH
Раствор $Fe_2(SO_4)_3$	5,090	4,08	10,72	4,3	15,25	4,29
Раствор $Fe_2(SO_4)_3$ – вспученный вермикулит	0,010	8,00	0,154	8,53	0,400	9,33
Раствор $Fe_2(SO_4)_3$ – глауконит	0,036	5,95	2,208	6,30	0,590	6,29
Раствор $Fe_2(SO_4)_3$ – вспученный перлит	0,040	5,47	0,096	6,45	0,180	7,14
Раствор $Fe_2(SO_4)_3$ – зола	0,010	8,19	0,030	8,38	0,066	9,34
Раствор $Fe_2(SO_4)_3$ – древесная щепа	0,450	4,41	0,983	4,55	1,400	4,59
Раствор $Fe_2(SO_4)_3$ – дробленый антрацит	10,010	3,50	13,580	3,71	21,540	3,63
Раствор $Fe_2(SO_4)_3$ – опока	0,070	6,30	0,190	6,67	0,350	6,57
Раствор $Fe_2(SO_4)_3$ – АГ-3	0,050	6,68	0,197	6,77	0,574	6,81

Таблица 4.6 – Результаты анализа фильтрата при взаимодействии исследуемых сорбентов с растворами катионов цинка в интервале концентраций 5–15 мг/л

Состав системы	C_{Zn} , мг/л	pH	C_{Zn} , мг/л	pH	C_{Zn} , мг/л	pH
Раствор $ZnSO_4$	4,318	3,95	11,150	3,36	16,197	3,34
Раствор $ZnSO_4$ – вспученный вермикулит	0,021	9,39	0,804	8,66	0,154	8,98
Раствор $ZnSO_4$ – глауконит	0,065	6,52	0,229	6,07	0,467	6,86
Раствор $ZnSO_4$ – вспученный перлит	0,161	6,70	0,532	6,380	1,125	6,54
Раствор $ZnSO_4$ – зола	0,037	9,53	0,124	8,09	0,206	8,77
Раствор $ZnSO_4$ – древесная щепа	0,169	4,88	0,431	4,70	0,679	4,72
Раствор $ZnSO_4$ – дробленый антрацит	1,014	3,40	4,617	3,39	10,565	3,33
Раствор $ZnSO_4$ – опока	0,079	6,44	1,482	6,56	0,779	6,59
Раствор $ZnSO_4$ – АГ-3	0,079	6,48	1,206	6,53	2,121	6,49

Данные таблиц показывают, что наиболее эффективно концентрация катионов меди, железа и цинка снижается в системах: модельный раствор – глауконит, модельный раствор – вспученный вермикулит, модельный раствор – вспученный перлит, модельный раствор – опока.

По результатам химического анализа, приведённым в таблицах 4.4–4.6, была рассчитана статическая обменная ёмкость для исследованных сорбентов и построены изотермы сорбции катионов меди, железа и цинка (Рис. 4.19–4.21).

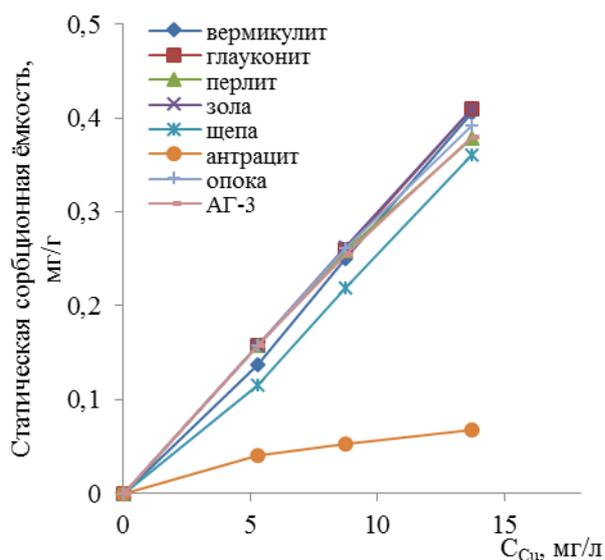


Рисунок 4.19 – Изотерма сорбции катионов меди (II)

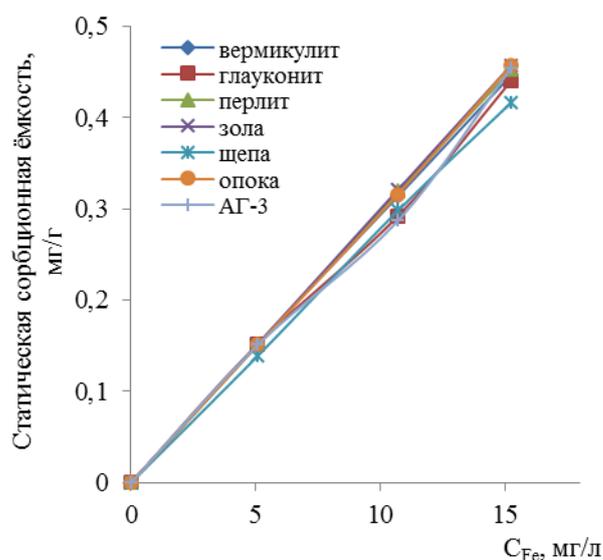


Рисунок 4.20 – Изотерма сорбции катионов железа (III)

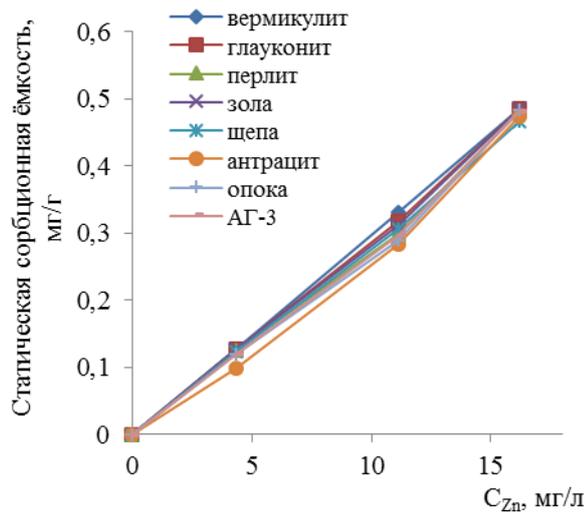


Рисунок 4.21 – Изотерма сорбции катионов цинка (II)

Изотермы сорбции имеют вид линейной зависимости для всех исследованных сорбентов. Подобный вид изотерм соответствует участку Генри для низкой адсорбции в мономолекулярном слое.

Для расчёта кинетических параметров процесса сорбции катионов меди, железа и цинка было использовано уравнение Лэнгмюра (2.6) в линейной форме.

Были построены графики зависимостей C/A от концентрации раствора и определены отрезки, отсекаемые прямыми на оси ординат, равные первому слагаемому в формуле (2.6), и тангенс угла наклона, равный единице, деленной на предельную сорбционную ёмкость монослоя.

На рисунках 4.22–4.27 показаны графики для расчётов коэффициентов уравнения Лэнгмюра.

Изотермы сорбции характеризуются увеличением сорбционной ёмкости с ростом концентрации катионов в растворе. По форме кривых их можно отнести к I типу по классификации С. Брунауэра, Л. Деминга, У. Деминга, Э. Теллера, характерному для микропористых тел. Полученные результаты хорошо согласуются с данными исследований, полученными при адсорбции на поверхности сорбентов азота. Следовательно, при низких концентрациях механизм адсорбции катионов металлов (меди (II), железа(III), цинка (II)) на поверхности исследуемых сорбентов адекватно описывается моделью физической адсорбции.

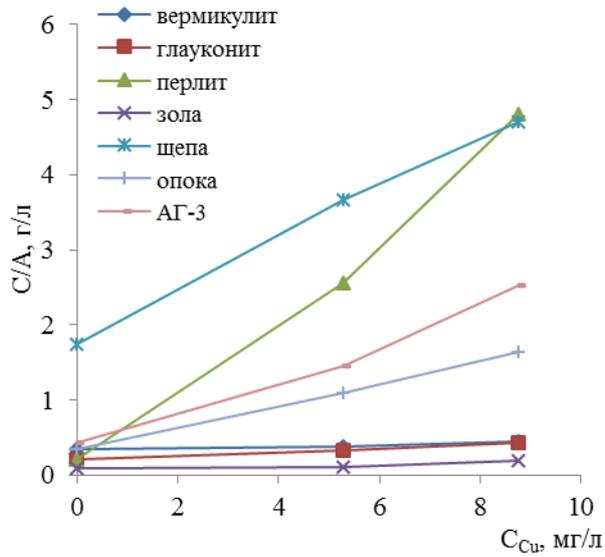


Рисунок 4.22 – Изотерма сорбции катионов меди (II) в линейных координатах

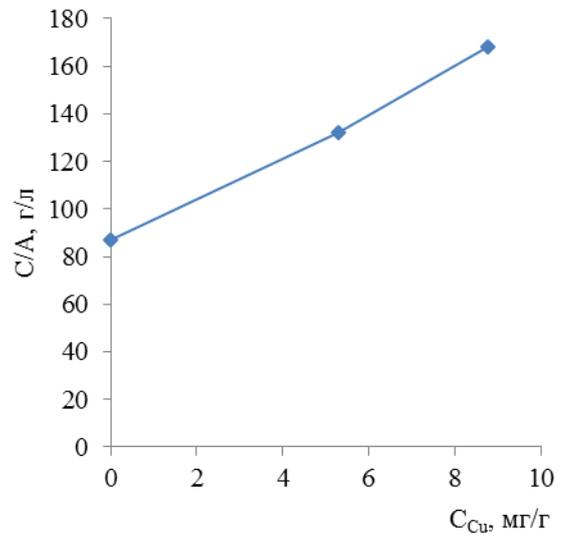


Рисунок 4.23 – Изотерма сорбции катионов меди (II) антрацитом в линейных координатах

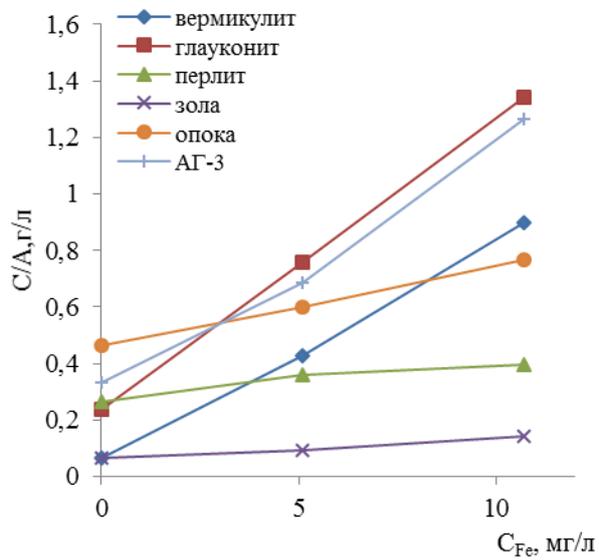


Рисунок 4.24 – Изотерма сорбции катионов железа (III) в линейных координатах

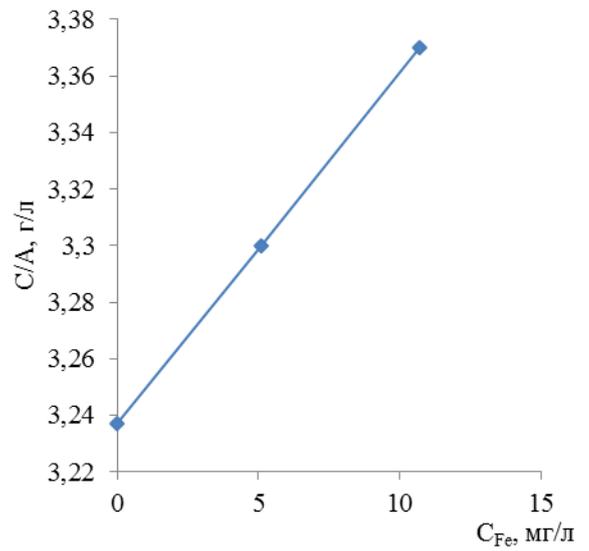


Рисунок 4.25 – Изотерма сорбции катионов железа (III) древесной щепой в линейных координатах

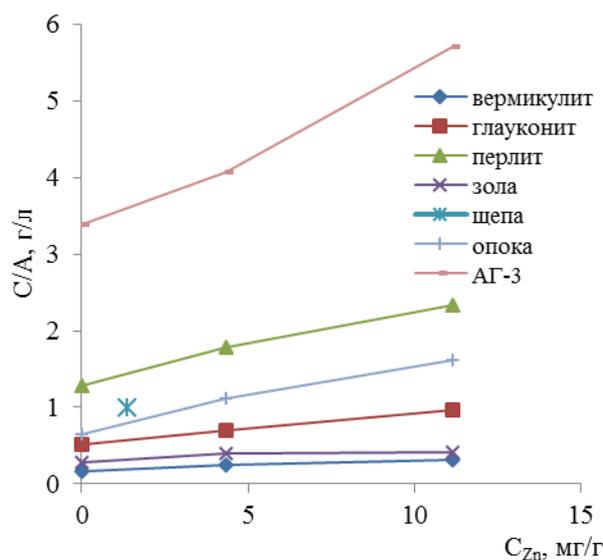


Рисунок 4.26 – Изотерма сорбции катионов цинка (II) в линейных координатах

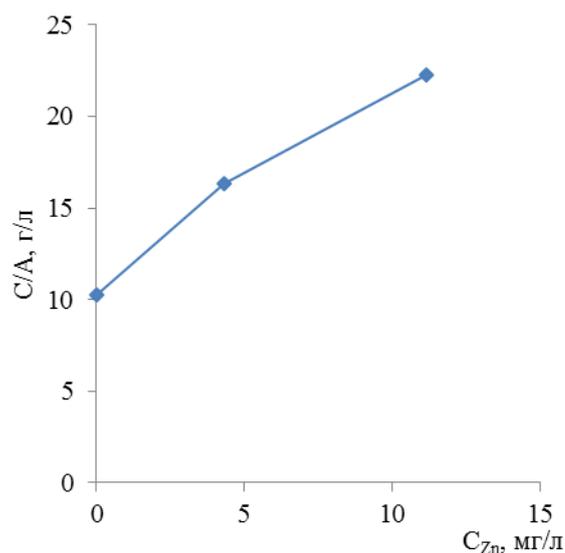


Рисунок 4.27 – Изотерма сорбции катионов цинка (II) антрацитом в линейных координатах

Промышленные стоки горных предприятий в Уральском регионе чаще всего имеют средние и высокие концентрации катионов меди. Поэтому исследования зависимостей процесса сорбции катионов меди (II) исследуемыми сорбентами провели для средних и высоких концентраций. Результаты исследований приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Результаты анализа фильтрата при взаимодействии исследуемых сорбентов с растворами меди в интервале концентраций 50–150 мг/л

Состав системы	C_{Cu} , мг/л	pH	C_{Cu} , мг/л	pH	C_{Cu} , мг/л	pH
Раствор $CuSO_4$	41,068	5,05	100,872	4,95	150,504	5,00
Раствор $CuSO_4$ – вспученный вермикулит	2,902	6,55	13,872	6,13	43,047	5,90
Раствор $CuSO_4$ – глауконит	1,010	5,90	27,583	5,57	44,361	5,37
Раствор $CuSO_4$ – вспученный перлит	21,373	5,83	71,383	5,52	116,628	5,49
Раствор $CuSO_4$ – зола	0,595	6,47	35,016	5,80	66,642	5,69
Раствор $CuSO_4$ – древесная щепа	8,683	4,30	46,992	4,09	88,771	4,01
Раствор $CuSO_4$ – дробленый антрацит	40,713	3,70	93,014	3,65	139,403	3,49
Раствор $CuSO_4$ – опока	11,628	6,18	45,681	5,89	82,706	5,64
Раствор $CuSO_4$ – АГ-3	5,932	6,46	8,736	6,33	45,886	5,56

Данные таблицы показывают, что при средних и высоких концентрациях катионов меди (II) наиболее эффективно уровень загрязнений снижают глауконит,

вспученный вермикулит, АГ-3, причём при средних концентрациях можно выделить глауконит, а при высоких – вспученный вермикулит, глауконит и АГ-3 работают практически одинаково.

На основании экспериментальных данных, приведённых в таблице 4.7, построили изотерму сорбции катионов меди для средних и высоких концентраций (Рис. 4.28).

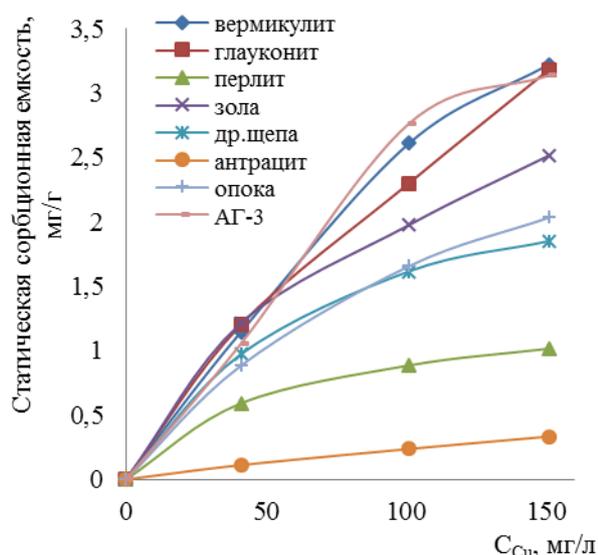


Рисунок 4.28 – Изотерма сорбции катионов меди (II) при концентрациях исходных растворов 50–150 мг/л

В области средних и высоких концентраций форма изотермы сорбции катионов меди (II) также соответствует первому типу, поэтому закономерности, установленные для низкоконтрированных растворов, можно использовать при расчёте процессов сорбции промышленных стоков.

В таблице 4.8 приведены результаты расчёта постоянных уравнения Лэнгмюра.

Таблица 4.8 – Расчётные значения постоянных уравнения Лэнгмюра для исследованных сорбентов

Сорбент	Адсорбируемый катион					
	Медь (II)		Железо (III)		Цинк (II)	
	Ам×10 ⁴ моль/г	К×10 ⁻⁵	Ам×10 ⁴ моль/г	К×10 ⁻⁵	Ам×10 ⁴ моль/г	К×10 ⁻⁵
Вспученный вермикулит	4,923	0,107	0,683	18,302	4,500	1,111
Глауконит	2,374	2,106	0,514	8,843	1,710	1,176
Вспученный перлит	0,117	28,049	4,308	0,967	0,699	1,154
Зола	4,923	4,063	7,000	1,786	0,537	6,207
Древесная щепа	0,182	27,470	0,703	0,641	8,125	4,706
Дробленый антрацит	6,592	1,851	–	–	0,006	10,101
Опока	0,416	6,010	1,867	12,173	0,813	0,373
АГ-3	0,257	9,728	0,622	5,024	0,332	0,913

По возрастанию величины константы сорбционного равновесия K , характеризующей интенсивность процесса сорбции, исследуемые сорбенты можно расположить в следующие ряды:

1) Сорбция катионов меди: Вспученный перлит → Древесная щепа → АГ-3.

Интенсивность сорбции катионов меди не связана с величиной удельной поверхности и пористостью.

2) Сорбция катионов железа: Вспученный вермикулит → Опока → Глауконит.

Коэффициент K максимален для вспученного вермикулита, который имеет средние по величине значения удельной поверхности и пористости.

3) Сорбция катионов цинка: Дробленый антрацит → Зола → Древесная щепа.

Дробленый антрацит имеет высокие значения удельной поверхности и пористости, а зола и древесная щепа характеризуются низкими показателями.

На величину адсорбции влияют не только размер и количество пор, но и природа сорбента, в частности заряд поверхности сорбента.

Адсорбенты разделены на 3 класса в зависимости от распределения зарядов на поверхности: 1 класс – на поверхности не содержится никаких ионов или положительно заряженных групп; 2 класс – на поверхности имеются сосредоточенные положительные заряды; 3 класс – на поверхности имеются сосредоточенные отрицательные заряды.

Адсорбция является неспецифической, если действуют только дисперсионные силы и силы отталкивания, и специфической, если дополнительно действуют кулоновские силы.

При контакте модельных растворов, содержащих катионы меди, железа и цинка, с исследуемыми сорбентами наблюдается повышение водородного показателя (Табл. 4.4–4.7) в процессе сорбции. При этом на поверхности должны возникать центры с нескомпенсированным отрицательным зарядом. Появляются силы кулоновского взаимодействия между катионами металлов в растворе и поверхностью сорбента, усиливающие эффект адсорбции. Для активированного

угля усиление сорбционного взаимодействия связано с обменом ионов металла из раствора на протоны в твёрдой фазе сорбента с понижением водородного показателя (Табл. 4.4–4.7).

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что адсорбция катионов меди (II), железа (III) и цинка (II) исследованными сорбентами является специфической, описывается моделью физической адсорбции. Кинетические параметры процесса сорбции катионов меди, железа и цинка рассчитаны по уравнению Лэнгмюра.

4.2.2. Влияние температуры на процесс сорбции катионов металлов

Влияние температуры на сорбцию из водных растворов неоднозначно. При сорбции на микропористых сорбентах молекул, размеры которых близки к эффективным размерам пор, проникновение молекул в поры зависит от их кинетической энергии. При достаточной энергии (температуре) молекулы сорбата проникают в окна пор и сорбируются, в противном случае происходит лишь незначительное поглощение на поверхности мезо- и макропор. Таким образом, сорбционная ёмкость повышается с ростом температуры, идёт процесс активированной адсорбции. С другой стороны, физическая сорбция является экзотермическим процессом, поэтому с ростом температуры снижается. Суммарное проявление активированной и физической адсорбции необходимо исследовать в каждом конкретном случае.

Данные о влиянии температуры на механизм сорбции получили, используя в качестве сорбата модельный раствор, соответствующий по составу промышленным стокам Карабашского промышленного района. Систему исследуемый сорбент – сорбат термостатировали при заданной температуре. Эксперимент проводили в статических условиях. Через заданные промежутки времени отбирали пробы сорбата для определения химического состава. Статическая обменная ёмкость определялась по формуле 2.7.

Таблица 4.9 – Статическая обменная ёмкость сорбентов

Сорбент	Температура контакта сорбента и собрата, °С	Статическая обменная ёмкость сорбентов по катионам, мэкв/г					
		Cd	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
Вермикулит	10	0,0011	0,0536	0,1361	0,0092	0,0240	0,2427
	20	0,0120	0,0895	2,0360	0,0139	0,0289	6,5010
Глауконит	10	0,0116	0,1875	0,1077	0,0081	0,0210	0,5156
	20	0,0120	0,1930	1,5385	0,0182	0,0225	7,0020
Перлит	10	0,0116	0,0549	0,5134	0,0039	0,0267	0,3939
	20	0,0120	0,0582	1,5850	0,0215	0,0381	6,8220
Зола	10	0,0111	0,0396	0,0455	0,0033	0,0291	0,2630
	20	0,0120	0,0401	н/о	0,0051	0,0405	1,1840
Древесная щепа	10	0,0104	0,0040	0,2260	0,0017	0,0141	0,1310
	20	0,0105	0,0813	н/о	0,0050	0,0250	0,2150
Активированный уголь АГ-3	10	0,0015	0,1862	0,1533	0,0024	0,0270	0,2496
	20	0,0015	0,1958	0,1893	0,0024	0,0218	0,1724
Дроблёный антрацит	10	0,0014	0,0834	0,4523	0,0038	0,0144	0,1895
	20	0,0009	0,1421	0,2015	0,0012	0,0276	0,2682
Опока	10	0,0014	0,1010	0,3368	0,0029	0,0235	0,2639
	20	0,0014	0,0956	0,0497	0,0030	0,0291	0,1232

С ростом температуры увеличивается статическая обменная ёмкость вспученного вермикулита, глауконита и вспученного перлита. Повышение температуры практически не оказывает влияния на обменную ёмкость золы и активированного угля марки АГ-3. Для дроблёного антрацита наблюдается снижение обменной ёмкости при повышении температуры, за исключением сорбции катионов свинца и цинка.

На рисунках 4.29–4.34 приведены экспериментальные данные, показывающие зависимость адсорбции катионов металлов от вида сорбента и времени контакта с сорбентом при температурах 10 и 20 °С.

Анализ полученных зависимостей адсорбции от температуры показал, что с увеличением температуры модельного раствора происходит увеличение сорбции катионов железа глауконитом и вспученным вермикулитом в 15 раз, свинца на 25 %, цинка – в 7 раз, никеля – в 2,5 раза. Повышение температуры не оказывает влияния на адсорбцию кадмия и незначительно влияет на адсорбцию меди. Данные исследований позволяют сделать вывод, что лимитирующей стадией процесса адсорбции являются диффузионные процессы на границе раздела фаз.

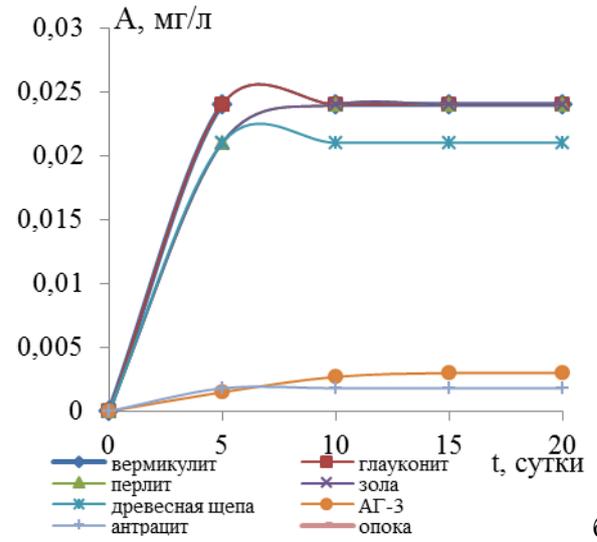
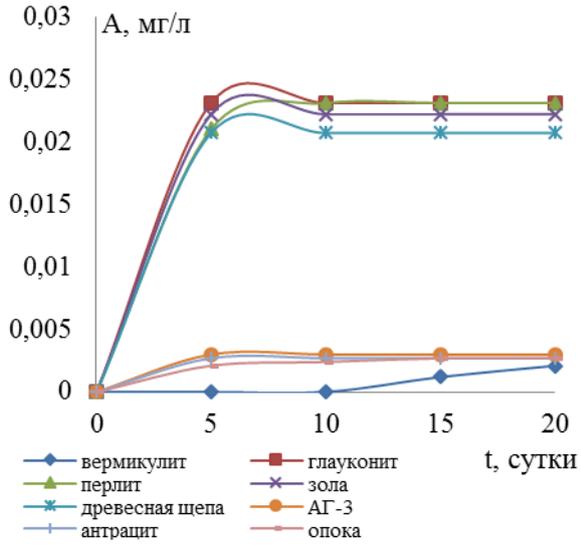


Рисунок 4.29 – Зависимость адсорбции катионов кадмия (II) от времени контакта с сорбентом при температуре: а – 10 °С, б – 20 °С

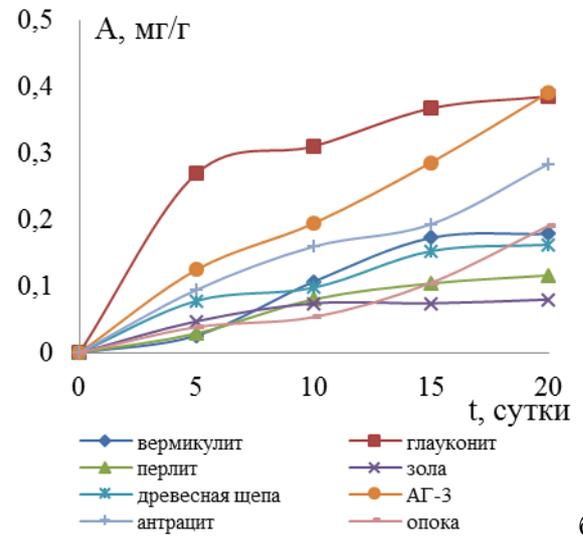
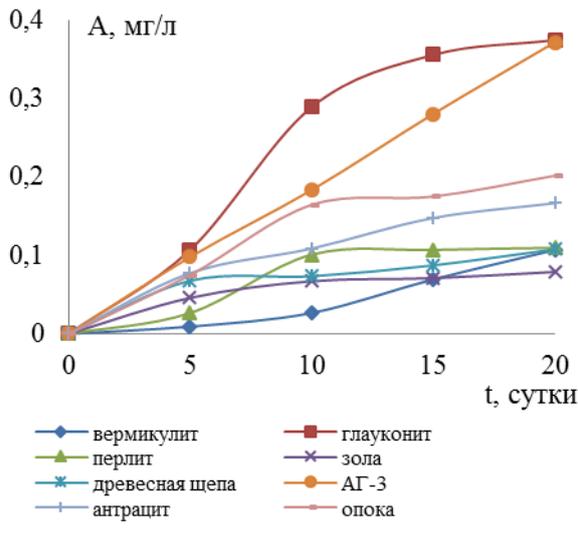


Рисунок 4.30 – Зависимость адсорбции катионов меди (II) от времени контакта с сорбентом при температуре: а – 10 °С, б – 20 °С

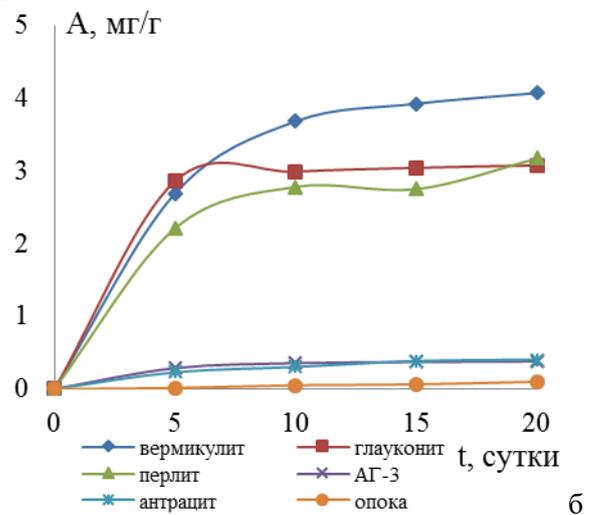
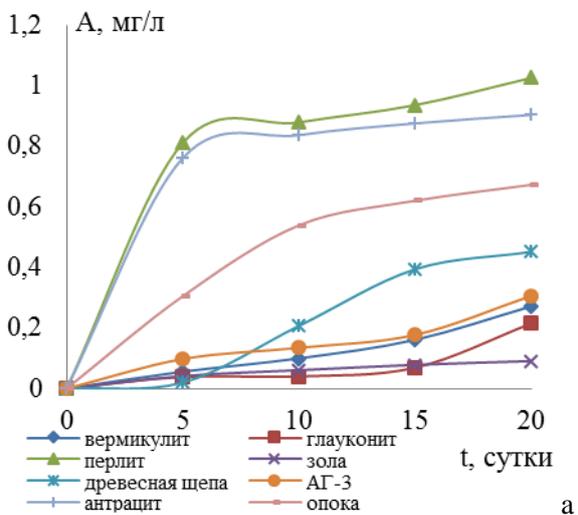


Рисунок 4.31 – Зависимость адсорбции катионов железа (III) от времени контакта раствора с сорбентом при температуре: а – 10 °С, б – 20 °С

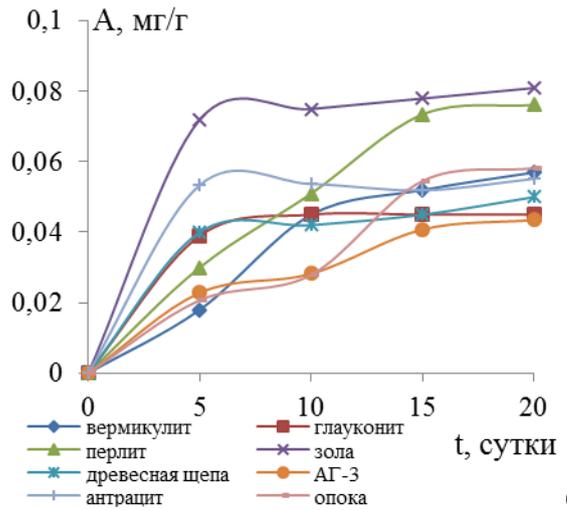
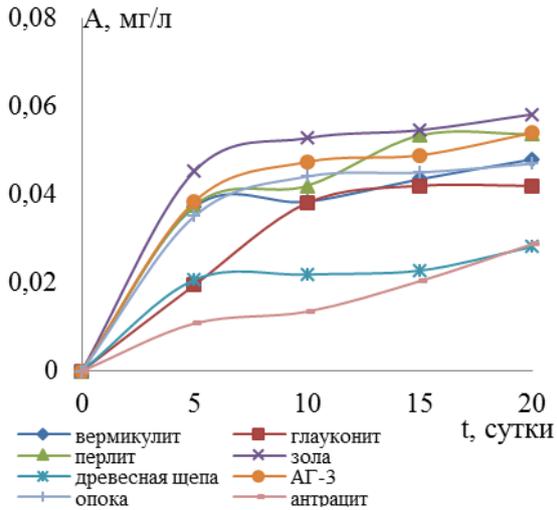


Рисунок 4.32 – Зависимость адсорбции катионов свинца (II) от времени контакта с модельным раствором при температуре: а – 10 °С, б – 20 °С

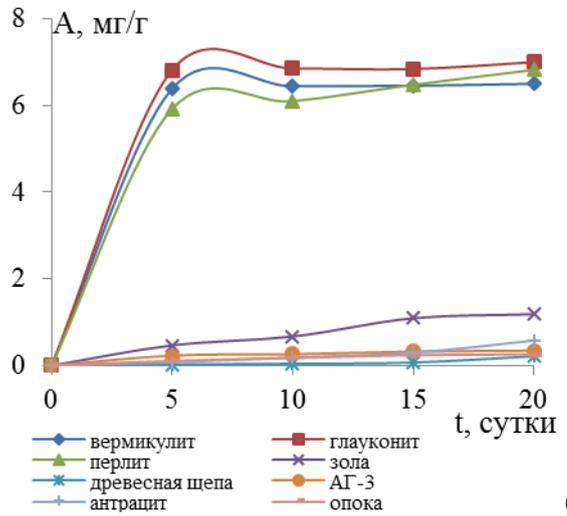
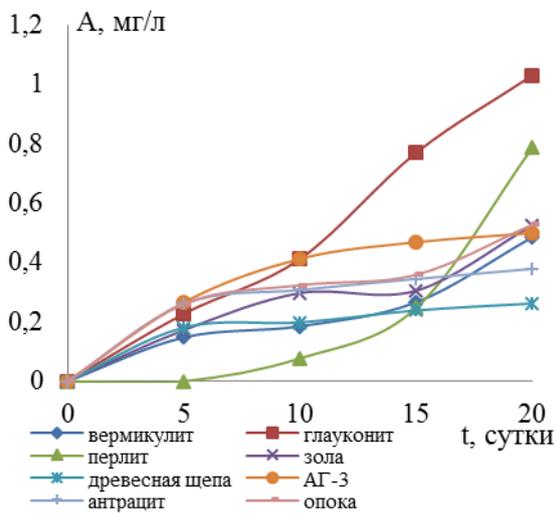


Рисунок 4.33 – Зависимость адсорбции катионов цинка (II) от времени контакта с сорбентом при температуре: а – 10 °С, б – 20 °С

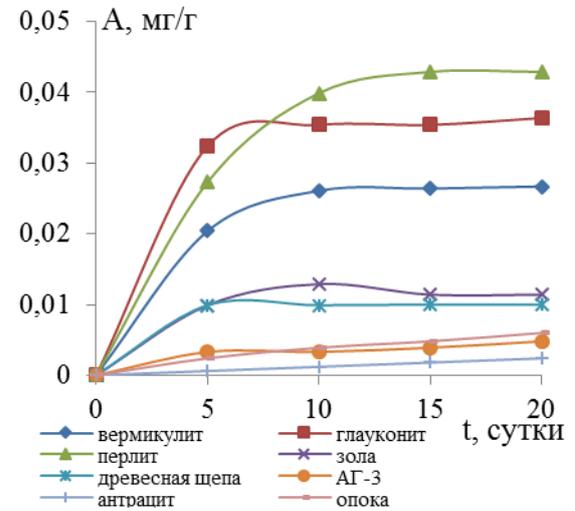
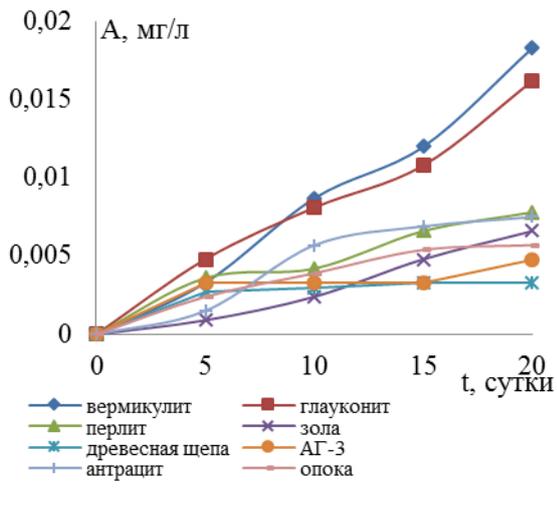


Рисунок 4.34 – Зависимость адсорбции катионов никеля (II) от времени контакта с сорбентом при температуре: а – 10 °С, б – 20 °С

Изменение рН проиллюстрировано в приложении В.

Важным показателем, характеризующим сорбционный процесс, является константа скорости сорбции ионов металлов. Предположили, что мономолекулярная адсорбция описывается уравнением реакции первого порядка. В интегральной форме уравнение имеет вид 2.8.

По формуле (2.8) определили константы скорости сорбции катионов металлов. Полученные результаты приведены в таблице 4.10.

Константа скорости адсорбции характеризует интенсивность извлечения катионов металлов из многокомпонентного раствора. Для исследуемых сорбентов последовательность извлечения катионов будет иметь вид:

Вспученный вермикулит: Zn > Cd > Pb > Fe > Ni > Cu; Глауконит: Zn > Pb > Cd > Ni > Fe > Cu; Вспученный перлит: Zn > Cd > (Ni+Pb) > Fe > Cu; Зола: Pb > Cd > (Ni+Zn) > Cu > Fe; Древесная щепа: Cd > Pb > Ni > Cu > Zn > Fe; АГ-3: Pb > Cd > Zn > Cu > Fe; Дробленый антрацит: Pb > Cd > Zn > Cu > Fe > Ni; Опока: Pb > Cd > Ni > Zn > Cu > Fe.

Таблица 4.10 – Константы скорости адсорбции катионов металлов из раствора – аналога промышленных стоков

Сорбент	Константы скорости реакции при адсорбции катионов из многокомпонентного раствора, $\times 10^3, \text{сут}^{-1}$					
	Cd (II)	Cu (II)	Fe (III)	Ni (II)	Pb (II)	Zn (II)
Вспученный вермикулит	82,9	3,4	48,0	37,0	74,0	101,0
Глауконит	82,9	1,57	48,8	55,0	83,0	101,0
Вспученный перлит	82,9	1,84	37,0	46,0	46,0	101,0
Зола	78,3	2,76	1,8	9,0	92,0	9,0
Древесная щепа	46,1	9,0	1,3	14,0	18,0	7,0
АГ-3	18,4	6,0	1,8	9,0	46,0	9,0
Дробленый антрацит	16,2	4,0	1,7	1,0	138,0	9,0
Опока	23,0	4,2	0,9	12,0	46,0	9,0

Кинетические исследования показали, что адсорбция катионов металлов из модельного раствора зависит от температуры окружающей среды. При повышении температуры интенсивность сорбции возрастает, что, по-видимому, связано с ускорением процессов диффузии катионов металлов к поверхности

сорбентов.

Важным показателем для процесса адсорбции является величина энергии активации процесса, которую можно определить по уравнению Аррениуса (2.9). После логарифмирования уравнения (2.9) получим уравнение (4.1).

$$E_a = 2,303 R \operatorname{tg} \alpha, \quad (4.1)$$

где $\operatorname{tg} \alpha$ – угол наклона прямой на графике в координатах $\lg K$ - $f(1/T)$.

Данные таблицы 4.11 показывают, что энергия активации адсорбции имеет низкие значения, поэтому взаимодействие сорбентов и сорбата происходит в диффузионной области.

Известно [33], что для диффузионных процессов энергия активации имеет величину 10–40 кДж/моль, причём внешнедиффузионная кинетика реализуется при E_a менее 20 кДж/моль, а внутридиффузионная – при $E_a=20$ –40 кДж/моль.

Таблица 4.11 – Энергия активации адсорбции катионов металлов из раствора – аналога промышленных стоков

Сорбент	Энергия активации адсорбции катионов из многокомпонентного раствора, кДж/моль					
	Cd (II)	Cu (II)	Fe (III)	Ni (II)	Pb (II)	Zn (II)
Вспученный вермикулит	8,710	7,659	3,025	3,938	3,044	3,254
Глауконит	9,780	7,8230	2,986	4,131	3,082	3,012
Вспученный перлит	9,760	7,413	3,009	3,807	3,044	3,347
Зола	3,403	4,978	4,205	6,723	4,346	5,649
Древесная щепа	8,420	7,615	6,852	9,537	6,723	7,910
АГ-3	3,618	8,413	4,936	5,407	6,711	7,509
Дробленый антрацит	1,947	6,945	5,923	7,942	7,131	7,734
Опока	3,415	4,940	4,613	5,870	5,987	5,961

Результаты расчётов энергии активации, приведённые в таблице 4.11, показывают, что адсорбция катионов металлов исследованными сорбентами лимитируется внешнедиффузионными процессами. Повышение температуры приводит к ускорению процесса адсорбции.

4.3. Исследование сорбции металлов на природных сорбентах в динамических условиях

Сорбционная, или поглотительная способность ионита оценивается емкостью сорбента, то есть количеством растворенного электролита, которое поглощается единицей массы или объема сорбента. Различают статическую обменную емкость (СОЕ), динамическую емкость до проскока (ДОЕ) и полную динамическую емкость (ПДОЕ).

Динамическую емкость до проскока определяют в сорбционных колонках, заполненных зернами сорбента. Через слой сорбента фильтруют раствор электролита с определенной скоростью. В периодически отбираемых из фильтра пробах определяют состав раствора.

Процесс обмена иона электролита с подвижным ионом сорбента проходит через следующие стадии:

- перемещение вытесняющего иона из раствора к поверхности сорбента;
- перемещение вытесняющего иона внутри сорбента к точке обмена;
- химические реакции обмена, т. е. собственно реакция обмена ионов;
- перемещение вытесняемого иона внутри сорбента от точки обмена к его поверхности;
- перемещение вытесняемого иона от поверхности сорбента в раствор.

Кинетика этих процессов определяется коэффициентом диффузии ионов, что связано с их размерами и сопротивлением среды.

Известно, что сорбционная ёмкость сорбентов в динамических условиях обычно значительно выше, чем в статических, так как лимитирующей стадией процессов сорбции чаще всего является стадия подвода сорбируемого вещества к поверхности сорбента (внутренняя диффузия). Динамические условия снимают диффузионный барьер, тем самым приводя к повышению скорости процесса сорбции в целом и, соответственно, к повышению количества сорбируемого вещества. К тому же, статических условий в стоках не существует. В связи с этим сорбционную очистку сточных вод проводят чаще всего в динамическом режиме.

Для обоснования регламента очистки загрязнённых природных вод необходимо знать сорбционную ёмкость сорбента в динамических условиях. Количество сорбируемого вещества рассчитывалось по формуле 2.10.

Результаты исследований приведены на рисунках 4.35–4.46.

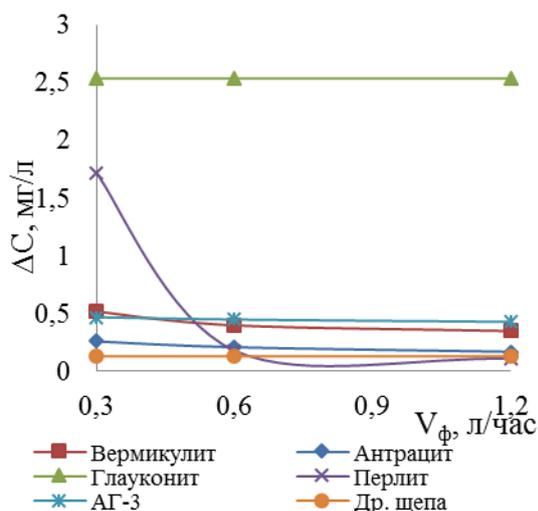


Рисунок 4.35 – Выходные кривые снижения концентрации кадмия в модельном растворе

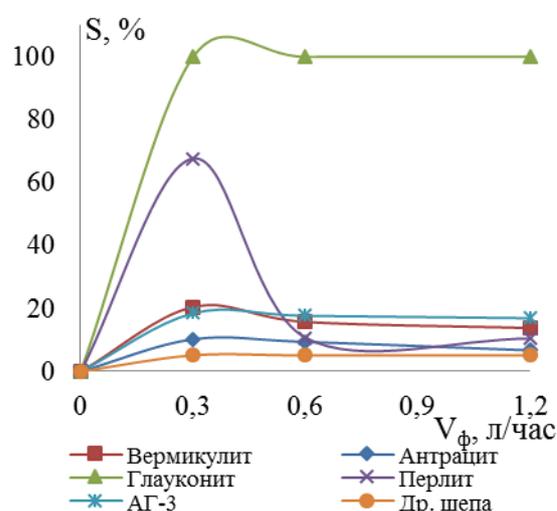


Рисунок 4.36 – Эффективность степени сорбции кадмия природными сорбентами

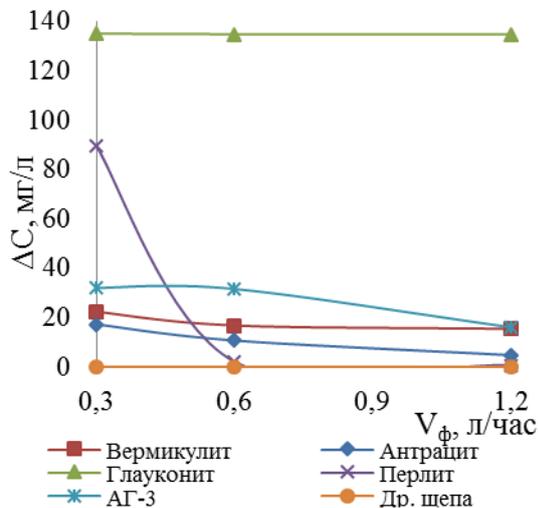


Рисунок 4.37 – Выходные кривые снижения концентрации меди в модельном растворе

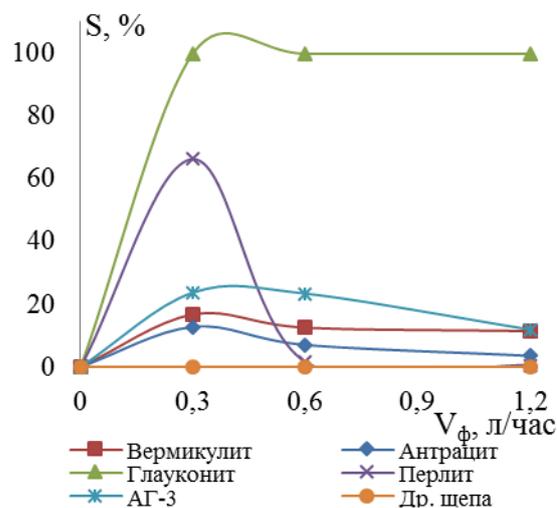


Рисунок 4.38 – Эффективность степени сорбции меди природными сорбентами

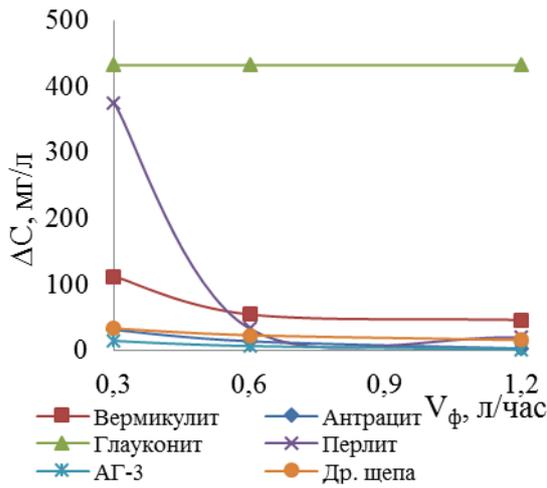


Рисунок 4.39 – Выходные кривые снижения концентрации железа в модельном растворе

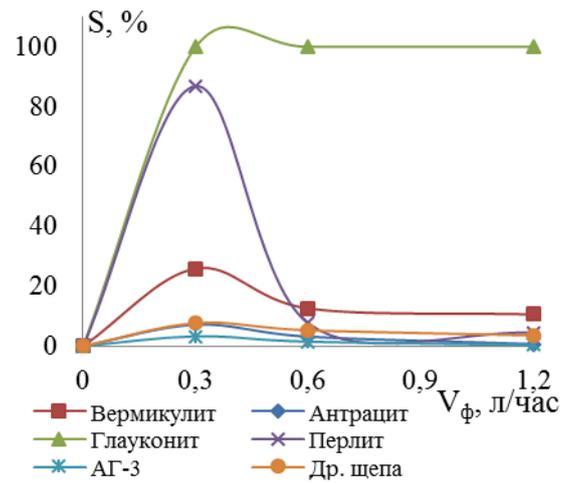


Рисунок 4.40 – Эффективность степени сорбции железа природными сорбентами

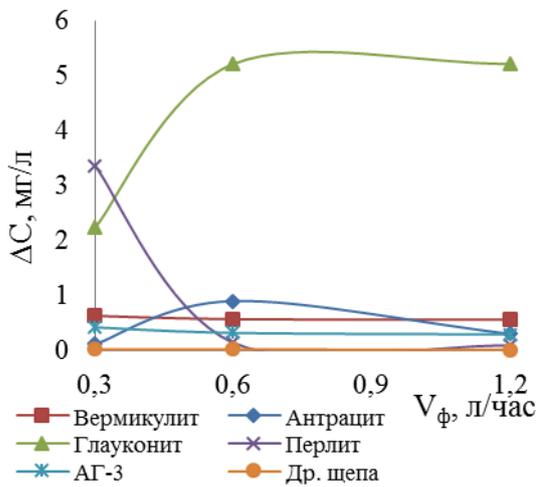


Рисунок 4.41 – Выходные кривые снижения концентрации никеля в модельном растворе

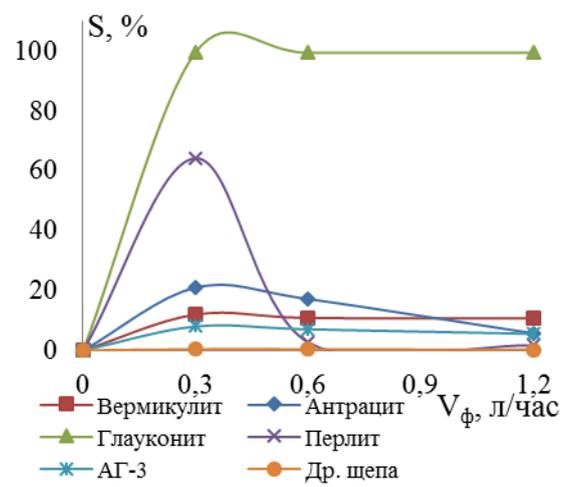


Рисунок 4.42 – Эффективность степени сорбции никеля природными сорбентами

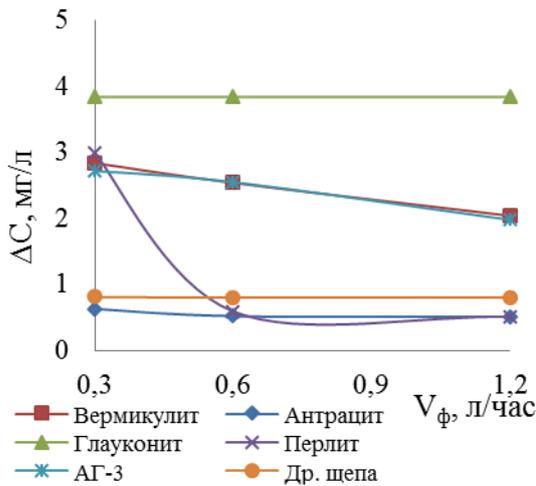


Рисунок 4.43 – Выходные кривые снижения концентрации свинца в модельном растворе

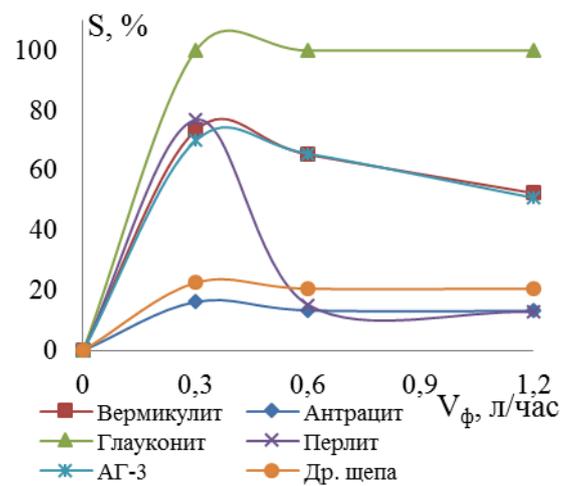


Рисунок 4.44 – Эффективность степени сорбции свинца природными сорбентами

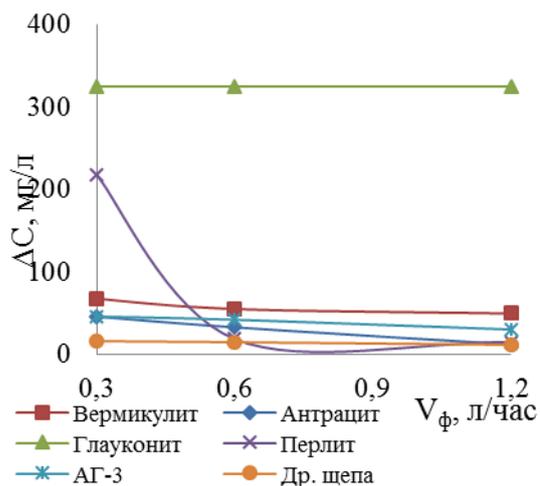


Рисунок 4.45 – Выходные кривые снижения концентрации цинка в модельном растворе

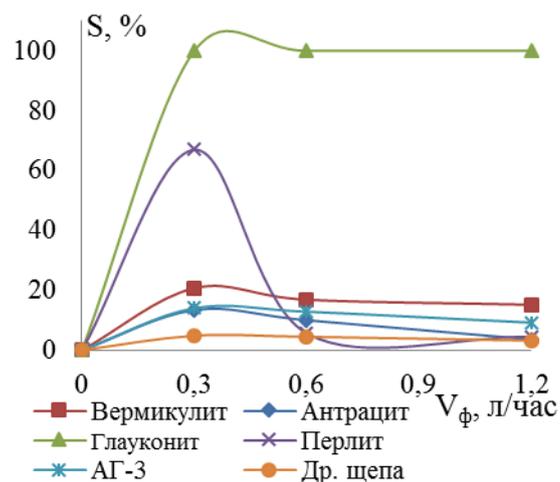


Рисунок 4.46 – Эффективность степени сорбции цинка природными сорбентами

Зависимости, представленные на рисунках, показывают, что при скорости фильтрации 0,3 л/час степень очистки поверхностных сточных вод и, соответственно, количество сорбированных катионов металлов единицей массы сорбента выше, чем при скорости фильтрации 1,2 л/час. Таким образом, для эффективной сорбционной очистки сточных вод от ионов металлов при их совместном присутствии в растворах с высокой концентрацией рекомендуется интервал скоростей фильтрации от 0,3 до 0,6 л/час. Исключением является глауконит, который показал высокую эффективность сорбции (99,43–100 %) всех присутствующих в модельном растворе катионов металлов при скоростях фильтрации от 0,3 – 1,2 л/час. Изменение рН обозначено в приложении В.

В динамическом режиме по степени эффективности извлечения катионов тяжёлых металлов из модельного раствора исследованные сорбенты можно представить следующим рядом: глауконит > вспученный перлит > вспученный вермикулит > АГ-3 > дробленый антрацит > древесная щепа. Следует отметить, что сорбенты опока и зола показали максимальную сорбцию при низких скоростях фильтрации 0,014 и 0,007 л/час соответственно.

В динамическом режиме только глауконит при скоростях фильтрации 0,3–0,6 л/час обеспечивает полную очистку стоков с сильным загрязнением. Поэтому для него определили ПДОЕ – полную динамическую обменную ёмкость (Табл.

4.12) при скорости фильтрации 1,2 л/час по формуле 2.11.

Таблица 4.12 – Полная динамическая обменная ёмкость глауконита, мгэкв/м³

Катион	Cd (II)	Cu (II)	Ni (II)	Pb (II)	Zn (II)	Fe (III)
ПДОЕ, мгэкв/м ³	1,06	0,91	0,87	1,04	0,93	0,92

Процесс сорбции катионов металлов из модельного раствора в динамическом режиме лимитируется процессами диффузии, поэтому величина ПДОЕ для глауконита прямо пропорциональна радиусу адсорбируемых катионов.

В реальных условиях в промышленных стоках содержатся сложные композиции металлов с высокими концентрациями, поэтому необходимо подбирать комплексные составы сорбентов с целью максимального извлечения загрязнителей и удешевления технологий очистки стоков.

4.4. Сорбция катионов металлов композитным сорбентом

Были произведены исследования композитного сорбента из смеси вышеуказанных моносорбентов: глауконита, вспученного перлита и вспученного вермикулита в процентном соотношении 50:25:25 соответственно [249]. Основанием для выбора материалов являются следующие аргументы: достаточно высокая сорбционная активность в динамических условиях при низких значениях pH, низкая стоимость и доступность, возможность сжигания без регенерации.

Дополнительным аргументом выбора композитного сорбента в качестве засыпки в сорбционно-габионный модуль является его пониженная кажущаяся (насыпная) плотность по сравнению с моносорбентами, входящими в его состав. Кажущаяся плотность $\rho_{\text{каж}}$, приведенная в таблице 4.13, представляет собой массу частиц, отнесенную к единице занятого ими объема, включающего не только объем пор, но и объем промежутков между частицами в слое.

Таблица 4.13 – Кажущаяся плотность сорбентов

Сорбент	ρ , г/см ³	Сорбент	ρ , г/см ³
Глауконит	1,121	Вспученный вермикулит	0,294
Вспученный перлит	0,253	Композитный сорбент	0,184

Результаты, представленные в таблице 4.13, свидетельствуют о том, что композитный сорбент будет занимать наибольший объем в сорбционно-габионном модуле в силу наименьшей плотности, что приведет к повышению фильтрующей способности, уменьшению расчетной массы загрузки в модуле и, соответственно, к удешевлению технологии очистки поверхностных стоков.

4.4.1. Закономерности сорбции катионов меди (II), железа (III), цинка (II) композитным сорбентом в статических условиях

Процесс сорбции катионов меди, железа и цинка композитным сорбентом изучали методом, изложенным в п. 4.2.1. В таблице 4.14 приведены полученные экспериментальные данные, а на рисунках 4.47 и 4.48 – изотермы сорбции.

Таблица 4.14 – Результаты анализа фильтрата при взаимодействии композитного сорбента с растворами металлов в интервале концентраций 5–15 мг/л

Состав системы	С, мг/л	pH	С, мг/л	pH	С, мг/л	pH
Раствор CuSO ₄	5,290	5,61	8,763	5,48	13,696	5,17
Раствор CuSO ₄ – композитный сорбент	0,134	8,78	0,167	8,41	0,431	8,02
Раствор Fe ₂ (SO ₄) ₃	5,090	4,08	10,72	4,3	15,25	4,29
Раствор Fe ₂ (SO ₄) ₃ – композитный сорбент	0,082	6,48	0,342	6,77	0,738	6,87
Раствор ZnSO ₄	4,318	3,95	11,150	3,36	16,197	3,34
Раствор ZnSO ₄ – композитный сорбент	0,027	7,35	0,099	6,79	0,154	6,80

Из данных таблицы видно, что композитный сорбент снижает концентрацию катионов меди (II) на 96,9–97,5 %, катионов железа (III) – на 95,2–98,4 %, катионов цинка (II) – на 94,5–99,4 %.

По полученным экспериментальным данным проведён расчёт статической сорбционной ёмкости и построены изотермы сорбции для композитного сорбента (Рис. 4.47).

Графики, представленные на рисунках, показывают, что для катионов меди, железа и цинка статическая обменная ёмкость композитного сорбента имеет линейную зависимость от концентрации, аналогичную изотермам сорбции

моносорбентов из малоконцентрированных растворов. Изотермы сорбции в виде линейной зависимости соответствуют участку Генри.

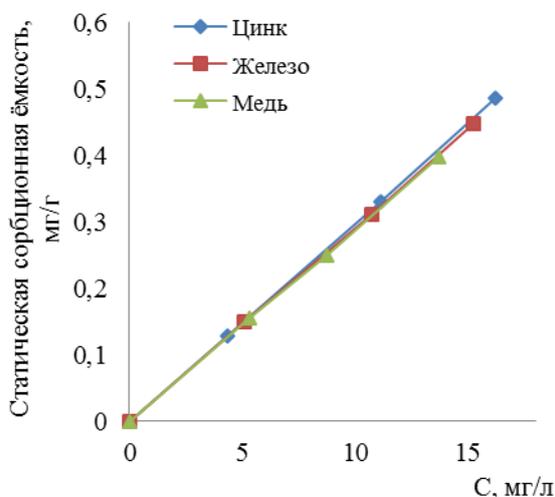


Рисунок 4.47 – Изотерма сорбции катионов металлов композитным сорбентом

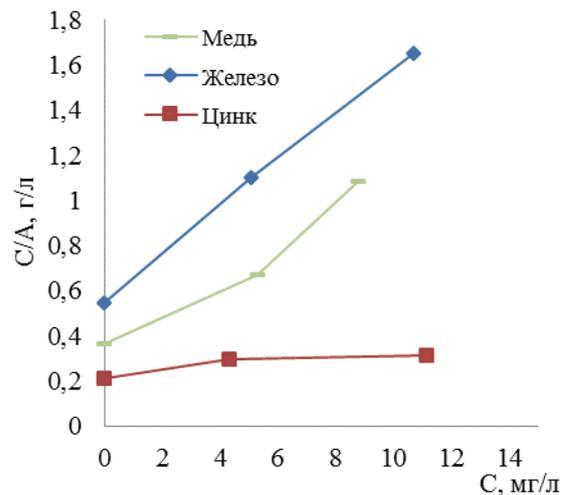


Рисунок 4.48 – Изотерма сорбции катионов металлов композитным сорбентом в линейных координатах

График зависимостей C/A от концентрации раствора представлен на рисунке 4.48. По графику рассчитаны кинетические параметры сорбции уравнения Лэнгмюра (Табл. 4.15).

Расчётные значения константы сорбционного равновесия для композитного сорбента имеют высокие значения, которые характеризуют интенсивность сорбции при низких концентрациях.

Аналогичные исследования проведены для системы композитный сорбент – модельный раствор со средними и высокими концентрациями катионов. Полученные результаты представлены в таблице 4.16.

Таблица 4.15 – Расчётные значения постоянных уравнения Лэнгмюра для композитного сорбента

Сорбент	Адсорбируемый катион					
	Медь (II)		Железо (III)		Цинк (II)	
	$A_m \times 10^4$ моль/г	$K \times 10^{-5}$	$A_m \times 10^4$ моль/г	$K \times 10^{-5}$	$A_m \times 10^4$ моль/г	$K \times 10^{-5}$
Композитный сорбент	0,753	3,320	0,514	3,543	7,222	0,554

Таблица 4.16 – Результаты анализа фильтрата при взаимодействии композитного сорбента с растворами меди в интервале концентраций 50–150 мг/л

Состав системы	C_{Cu} , мг/л	pH	C_{Cu} , мг/л	pH	C_{Cu} , мг/л	pH
Раствор $CuSO_4$	41,068	5,05	100,872	4,95	150,504	5,00
Раствор $CuSO_4$ – композитный сорбент	4,909	6,30	32,094	5,97	52,956	5,61

Данные таблицы показывают, что при средних и высоких концентрациях катионов меди в модельном растворе композитный сорбент адсорбирует от 64,8 до 88 % катионов. В процессе сорбции повышается pH раствора.

На основании данных, приведённых в таблице 4.16, построили изотерму сорбции катионов меди для средних и высоких концентраций (Рис. 4.49).

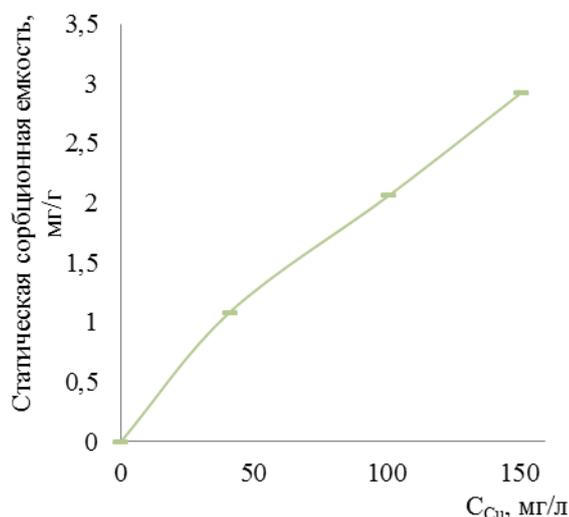


Рисунок 4.49 – Изотерма сорбции катионов меди композитным сорбентом при концентрациях исходных растворов 50–150 мг/л

С повышением концентрации модельного раствора возрастает статическая обменная ёмкость композитного сорбента. Форма изотермы сорбции катионов меди соответствует первому типу и согласуется с рисунком 4.28. У композитного сорбента так же, как и у моносорбентов АГ-3, вспученного вермикулита, глауконита (п. 4.2.1), наблюдается высокая сорбционная способность. При низких концентрациях адсорбируется от 94,5 до 99,4 % катионов из модельного раствора, при средних и высоких концентрациях – от 64,8 до 88,0 %.

4.4.2. Влияние температуры на процесс сорбции металлов композитным сорбентом в статических условиях

С целью разработки технологической схемы обеззараживания поверхностного стока с горно-перерабатывающих производств изучали процесс сорбции металлов в статических условиях при температуре 20 °С, так как предполагаемые технологии очистки поверхностного стока будут применяться в открытой системе.

Влияние температуры на сорбцию из водных растворов неоднозначно: зависит от свойств сорбента и сорбата (п. 4.2.2). Поэтому для каждой конкретной системы необходимо экспериментально определять зависимости сорбции от температуры. Исследовали влияние температуры на сорбцию катионов тяжёлых металлов в системе композитный сорбент – модельный раствор. Состав модельного раствора представлен в п. 4.2.

На рисунках 4.50 и 4.51 представлены кривые зависимостей сорбции металлов композитным сорбентом. Изменение рН в системе сорбент – сорбат проиллюстрировано в приложении Г.

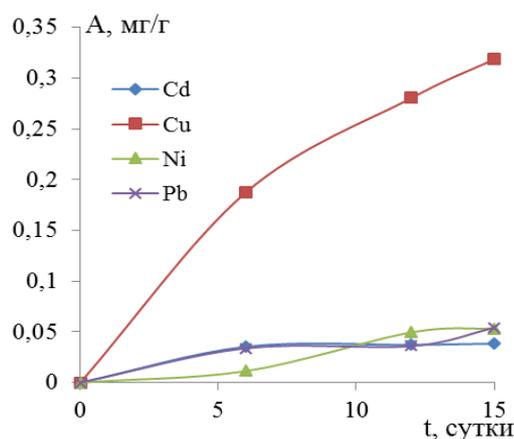


Рисунок 4.50 – Зависимость адсорбции катионов металлов от времени контакта с сорбентом при температуре 20 °С

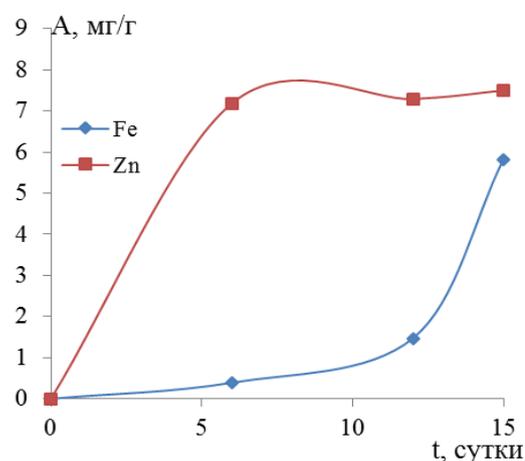


Рисунок 4.51 – Зависимость адсорбции катионов Fe и Zn от времени контакта с сорбентом при температуре 20 °С

Полученные данные показывают, что адсорбция катионов композитным сорбентом имеет высокие значения. По величине адсорбции композитным сорбентом катионы металлов можно выстроить в следующую

последовательность: цинк (II), железо (III), медь (II), кадмий (II), свинец (II), никель (II).

В таблице 4.17 представлены результаты расчета статической обменной ёмкости для композитного сорбента.

Данные таблицы показывают, что композитный сорбент эффективно очищает модельный раствор от катионов цинка (II), железа (III) и меди (II).

Таблица 4.17 – Статическая обменная ёмкость композитного сорбента при температуре 20 °С

Статическая обменная ёмкость сорбентов по катионам, мэкв/г					
Cd	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
0,0068	0,1000	2,080	0,019	0,0210	7,240

Константы скорости сорбции катионов металлов композитным сорбентом из раствора – аналога промышленных стоков, рассчитанные по уравнению 2.8, представлены в таблице 4.18.

Согласно данным таблицы 4.18, последовательность извлечения катионов исследуемым композитным сорбентом, определяемая величиной константы скорости реакции, будет иметь вид: $Cd > Pb > Ni > Zn > Fe > Cu$.

Полученные значения энергии активации процесса адсорбции катионов металлов из многокомпонентного раствора показывают, что данный процесс проходит по механизму физической адсорбции и лимитируется внешнедиффузионными процессами.

Таблица 4.18 – Показатели сорбции катионов металлов из раствора – аналога промышленных стоков композитным сорбентом

Показатели	Металлы					
	Cd (II)	Cu (II)	Fe (III)	Ni (II)	Pb (II)	Zn (II)
Константы скорости реакции при адсорбции катионов из многокомпонентного раствора, $\times 10^3$, сут ⁻¹	129,0	12,0	18,4	51,0	83,0	27,0
Энергия активации адсорбции катионов из многокомпонентного раствора, кДж/моль	1,780	8,011	3,164	3,678	3,036	3,034

Представленный нами композитный сорбент из-за эффекта эмерджентности позволяет извлекать из промышленных стоков в первую очередь наиболее опасные для окружающей среды компоненты. Константа скорости реакции адсорбции кадмия композитным сорбентом в 1,6 раза превышает показатели отдельных компонентов, входящих в состав композита.

В целом, представленные результаты исследований композитного сорбента свидетельствуют о его высокой сорбционной активности по сравнению с моносорбентами, что в свою очередь указывает на необходимость его применения в технологиях очистки поверхностных стоков.

4.4.3. Изучение сорбции катионов металлов композитным сорбентом в динамических условиях

Для очистки поверхностных стоков наибольшее значение имеет сорбция тяжелых металлов в динамических условиях. Исходная концентрация тяжелых металлов составляла, мг/л: Cu(II) – 130,726; Zn (II) – 318,146; Pb (II) – 4,12; Cd (II) – 2,04; Ni (II) – 4,95; Fe (III) – 403,897. pH исходного раствора – 1,38. Результаты исследований представлены на рисунках 4.52 и 4.53.

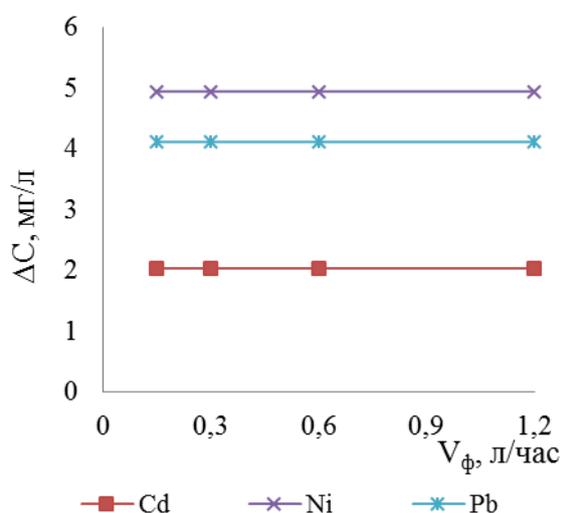


Рисунок 4.52 – Выходные кривые снижения концентрации Cd, Ni и Pb в модельном растворе

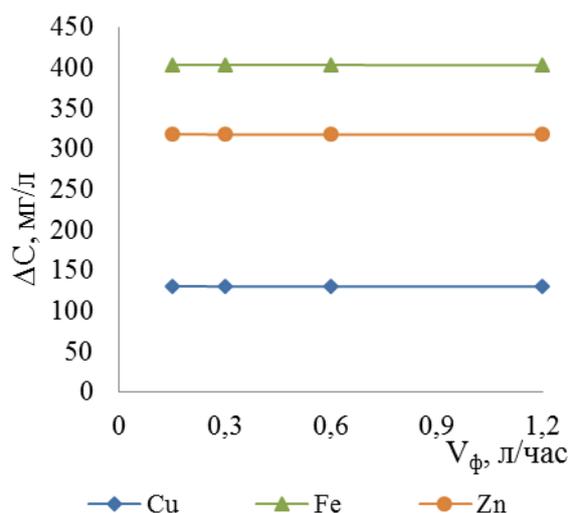


Рисунок 4.53 – Выходные кривые снижения концентрации Cu, Fe и Zn в модельном растворе

С увеличением скорости фильтрации степень удаления катионов металлов

из модельного раствора не снижается. Для кадмия, никеля и свинца снижение максимально. В процессе сорбции металлов наблюдалось увеличение рН раствора до 7,53 (Приложение Д).

На рисунке 4.54 представлена зависимость эффективности сорбции

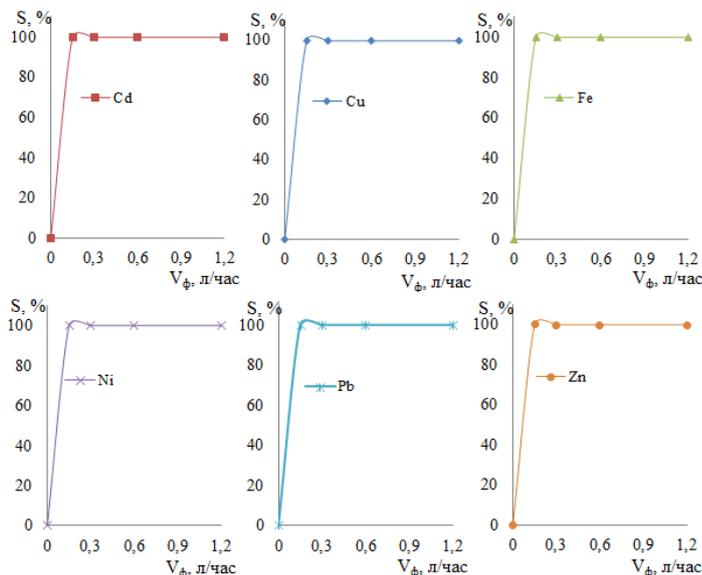


Рисунок 4.54 – Эффективность степени сорбции металлов композитным сорбентом

катионов металлов от скорости фильтрации модельного раствора через композитный сорбент.

В области как низких, так и высоких концентраций форма изотермы сорбции металлов соответствует первому типу, поэтому закономерности, установленные для загрязненных растворов, можно использовать при расчёте процессов сорбции промышленных стоков.

Представленные исследования позволяют рекомендовать композитный сорбент для использования в технологиях очистки поверхностных стоков как с низкими, так и с высокими концентрациями тяжелых металлов. Для более эффективной очистки стоков рекомендуется использовать барьеры, способствующие снижению скорости потока.

4.5. Обоснование механизма сорбции ионов металлов исследуемыми сорбентами

При анализе механизма адсорбции необходимо изучить основные характеристики сорбента и сорбата. Электронно-микроскопический анализ показал (Рис. 4.55, 4.56) энергетическую неоднородность поверхности исследованных сорбентов. Выступы, ребра, грани и вершины кристаллических образований на поверхности обладают значительным числом ненасыщенных химических связей, большой суммарной поверхностной энергией, являются

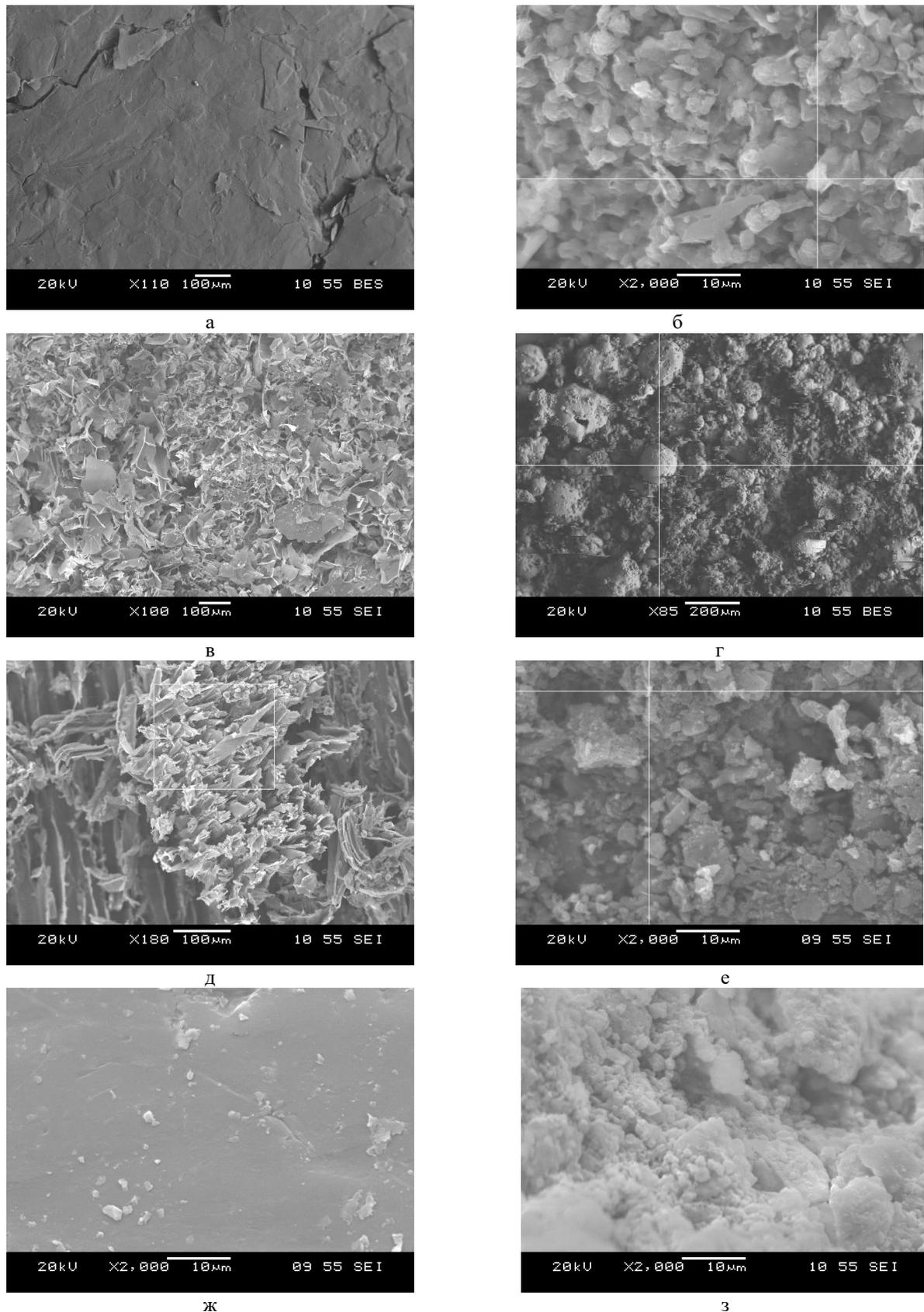


Рисунок 4.55 – Микрорентгеноспектральный анализ поверхности сорбентов после завершения эксперимента (20 сут, при 10 °С): а – вспученный вермикулит; б – глауконит; в – вспученный перлит; г – зола; д – древесная щепа; е – уголь АГ-3; ж – дробленый антрацит; з – опока

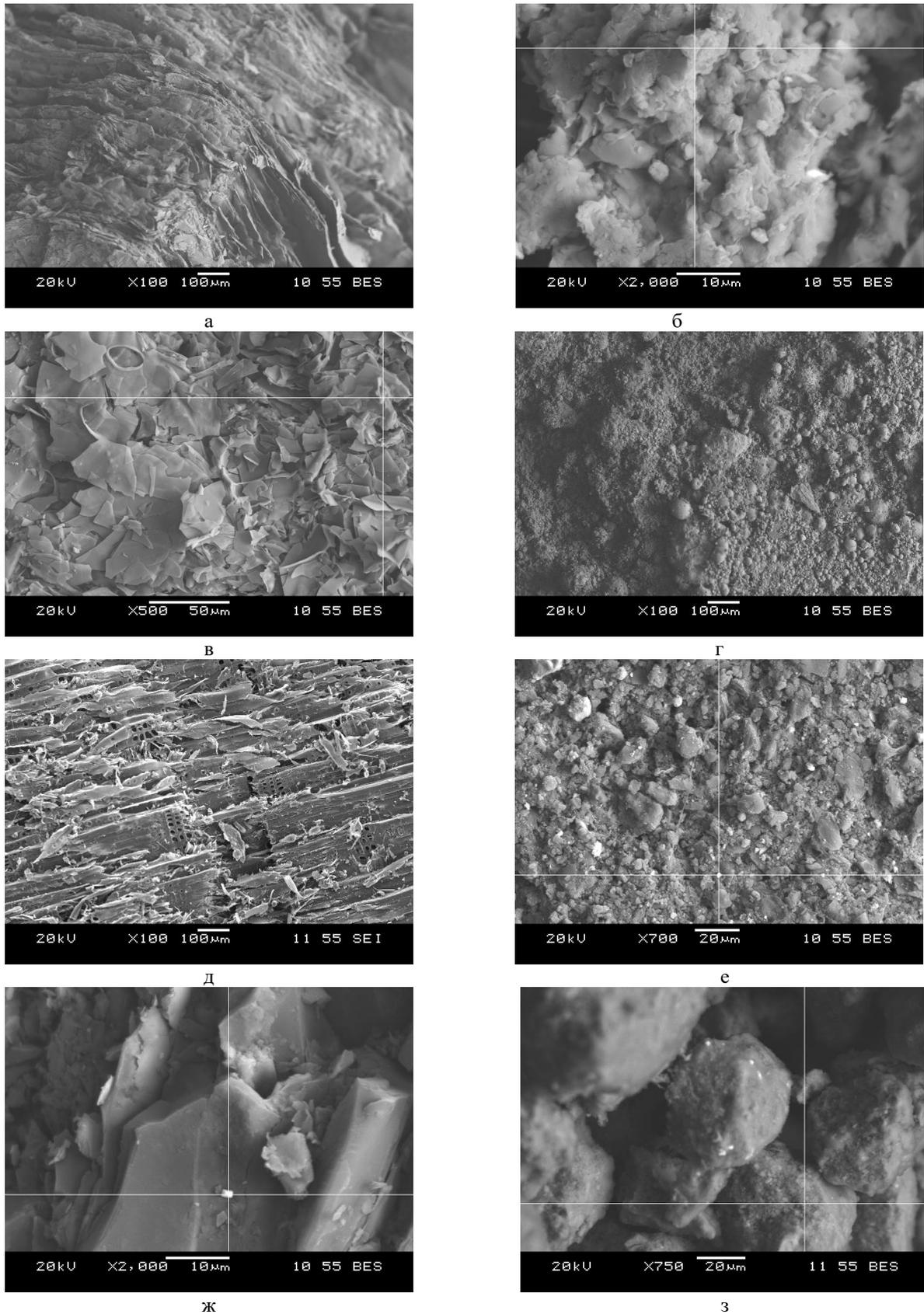


Рисунок 4.56 – Микрорентгеноспектральный анализ поверхности сорбентов после завершения эксперимента (20 сут, при 20 °С): а – вспученный вермикулит; б – глауконит; в – вспученный перлит; г – зола; д – древесная щепа; е – уголь АГ-3; ж – дробленый антрацит; з – опока

центрами адсорбции, возникающей в результате близкодействующих электростатических сил притяжения. Центры физической адсорбции в основном находятся в трещинах, зазорах, впадинах. Следовательно, микрофотография поверхности, наряду с химической природой и структурой, позволяет с большим приближением рассчитать средние значения поверхностной энергии сорбентов. Катионы и анионы, входящие в состав сорбентов, на поверхности выступов и впадин имеют слабые связи с матрицей, поэтому при контакте с водой могут переходить в раствор, изменяя его состав и свойства. Результаты микрорентгеноспектрального анализа сорбентов по окончании экспериментов представлены в таблице 4.19. В таблице 4.20 приведены результаты анализа состава дистиллированной воды после контакта с исследованными сорбентами.

Данные таблицы 4.20 показывают, что при контакте сорбентов с водой в течение 24 часов происходит повышение водородного показателя в системах вода – вспученный вермикулит, вода – глауконит, вода – вспученный перлит, вода – зола, вода – опока, вода – композитный сорбент до 7,27–8,71 за счёт перехода в раствор катионов алюминия, кальция, магния и натрия. В системе вода – древесная щепа водородный показатель не изменяется. Снижение рН наблюдается в системах вода – дробленый антрацит, вода – активированный уголь. Следовательно, исследуемые сорбенты при взаимодействии с водными растворами обеспечивают создание условий для сорбции меди (2+), железа (3+), цинка (2+). Известно [76], что максимальная сорбция перечисленных катионов наблюдается в области рН от 6 до 9,5. Присутствие в воде дробленого антрацита и глауконита приводит к растворению в воде катионов железа. Активированный уголь выступает в роли катионита или анионита, изменяя рН среды. По Шилову, при активизации на поверхности угля образуются тончайшие слои окислов, прочно связанные с кристаллической решеткой адсорбента. В одних условиях эти окислы при взаимодействии с водой образуют карбоксильные группы, способные обменивать водород на катион, а в других условиях на поверхности угля образуются гидроксильные группы, способные заменять ОН-группы на анион.

Таблица 4.19 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа сорбентов после сорбции

Сорбент	Т, °С	Содержание элемента, %																
		Na	C	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Sn	S	Zn	Pb	Cu	Cl	Ba
Вспученный вермикулит	10	–	–	36,82	22,22	7,66	28,89	–	–	–	4,41	–	–	–	–	–	–	–
Глауконит		–	–	49,70	2,19	7,50	34,06	1,31	–	–	5,24	–	–	–	–	–	–	–
Вспученный перлит		1,3	–	41,73	–	8,41	38,54	3,82	–	–	1,73	–	3,11	1,36	–	–	–	–
Зола		–	–	53,03	–	14,67	27,93	0,65	0,35	0,69	2,68	–	–	–	–	–	–	–
Древесная щепа		–	–	55,48	44,03	0,49	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Активированный уголь АГ-3		–	81,36	13,65	0,39	0,51	2,09	–	0,55	–	0,88	–	0,57	–	–	–	–	–
Дроблёный антрацит		–	43,12	29,91	–	8,08	14,36	1,80	–	–	1,76	–	0,97	–	–	–	–	–
Опока		–	16,62	47,39	0,76	2,41	29,74	0,77	0,24	–	2,07	–	–	–	–	–	–	–
Вспученный вермикулит	20	–	7,66	39,01	19,24	7,55	21,62	–	–	–	3,94	–	–	0,27	0,71	–	–	–
Глауконит		–	–	38,26	1,4	6,55	27,12	1,03	–	–	8,89	–	4,75	–	12,0	–	–	–
Вспученный перлит		1,5	–	51,53	–	7,19	32,44	2,87	0,42	–	1,34	–	1,32	0,80	–	0,29	0,30	–
Зола		–	18,76	47,79	0,28	10,44	19,37	0,39	0,25	0,42	2,07	–	–	–	–	0,23	–	–
Древесная щепа		–	57,20	42,08	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,37	0,35	–	–
Активированный уголь АГ-3		–	47,98	9,82	–	–	0,94	–	–	–	0,92	–	6,11	–	28,81	–	–	5,42
Дроблёный антрацит		–	41,37	19,52	–	1,21	1,60	–	–	–	–	–	5,08	–	31,22	–	–	–
Опока		–	4,79	48,82	0,56	2,66	30,03	0,48	–	–	12,23	–	0,43	–	–	–	–	–

Таблица 4.20 – Состав воды после контакта с сорбентами в течение 24 часов

Состав системы	рН	Содержание элементов в воде, мг/л							
		Al	Ca	Cu	Fe	Mg	Na	Si	Zn
Исходная вода	4,81	0,001	0,140	0,001	0,001	0,135	0,069	0	0
H ₂ O, вспученный вермикулит	8,39	0,019	24,302	0,001	0,024	7,860	0,578	18,003	0
H ₂ O, глауконит	7,27	1,361	2,510	0,007	2,066	0,827	7,165	8,784	0,008
H ₂ O, вспученный перлит	7,44	0,109	3,763	0,003	0,029	4,349	3,693	1,390	0,005
H ₂ O, зола	8,71	0,229	39,741	0	0,008	2,095	0,764	3,574	0
H ₂ O, древесная щепа	4,89	0,283	13,091	0,024	0,139	3,110	1,724	0,347	0,095
H ₂ O, дробленый антрацит	3,50	0,096	3,485	0,019	6,062	0,785	1,187	0,007	0,014
H ₂ O, опока	7,56	0,023	68,588	0,001	0,016	12,746	29,600	6,056	0
H ₂ O, АГ-3	4,38	0,035	7,110	0	0,043	1,843	0,625	6,529	0,001
H ₂ O, композитный сорбент	7,67	0,353	7,323	0,002	0,536	2,485	6,463	6,916	0,002

Часть углей, получаемых в некотором промежуточном режиме, обладает амфотерными свойствами, так как на их поверхности находятся одновременно группы первого и второго типов. При контакте с водой дробленый антрацит, АГ-3 и древесная щепа понижают водородный показатель за счёт перехода в раствор катионов водорода. Катионы меди и цинка в воде после контакта с сорбентом в течение суток содержатся в незначительном количестве.

Аналогичные результаты получены при сорбции катионов тяжёлых металлов из кислого модельного раствора. В таблице 4.21 приведены концентрации катионов после взаимодействия сорбент – модельный раствор в течение 24 часов.

Катионы металлов в модельном растворе являются носителями электрического заряда, поэтому при переходе ионов из объёмной фазы на твердую поверхность в результате адсорбции происходит перераспределение зарядов и возникновение двойного электрического поля (ДЭС) в области поверхностного слоя. Исходя из электронейтральности, адсорбции ионов, перенос ионов из объема к поверхности происходит только как электронейтральное объединение нескольких ионов, не сопровождающееся каким-либо изменением заряда. Внутренняя неподвижная часть ДЭС (слой Штерна) представляет собой

адсорбированный моноионный слой толщиной не менее двух ионных радиусов, порядка 1-5 А для неорганических ионов.

Таблица 4.21 – Содержание катионов в модельном растворе

Состав системы	рН	Содержание элементов, мг/л				
		Al	Ca	Mg	Na	Si
Модельный раствор	1,37	23,8	2,40	0,1	0	0
Модельный раствор – вспученный вермикулит	1,64	62,1	277,2	148,3	0,7	61,0
Модельный раствор – глауконит	1,85	67,8	124,9	26,4	12,4	37,5
Модельный раствор – вспученный перлит	1,87	68,1	14,7	12,9	14,8	27,0
Модельный раствор – зола	1,71	78,0	227,6	48,7	2,1	65,3
Модельный раствор – древесная щепа	1,65	26,1	40,4	8,2	2,0	0
Модельный раствор – дробленый антрацит	1,30	31,21	36,74	7,03	0,86	34,9
Модельный раствор – опока	1,47	69,96	150,17	31,36	61,6	3,49
Модельный раствор – АГ-3	1,32	169,65	2,5	80,46	2,55	35,84
Модельный раствор – композитный сорбент	1,90	67,32	164,89	78,41	10,3	42,18

Исследованные сорбенты являются стабильными и прочными материалами. При воздействии сильноокислых модельных растворов, аналогов промышленных стоков, на поверхности не наблюдается разрушения и растворения.

Одним из наиболее современных и простых методов определения фазового состава сорбентов до и после сорбции является рентгеновский. В основу данного метода положено так называемое явление дифракции на кристаллической решетке рентгеновских лучей. Свою кристаллическую решетку имеет каждая фаза. Фаза – это часть вещества, отделенная от других его частей границей раздела, при переходе через которую свойства меняются скачком.

Для рентгенофазового анализа композитного сорбента (Рис. 4.57–4.59), рекомендованного для технологии очистки поверхностных стоков, была использована современная аппаратура – универсальный рентгеновский дифрактометр Rigaku Ultima IV, используя CuK_α излучение. Следует отметить, что для недопущения наложения рефлексов сорбент после сорбции был разделен на составляющие его компоненты (глауконит, вспученный перлит и вспученный вермикулит).

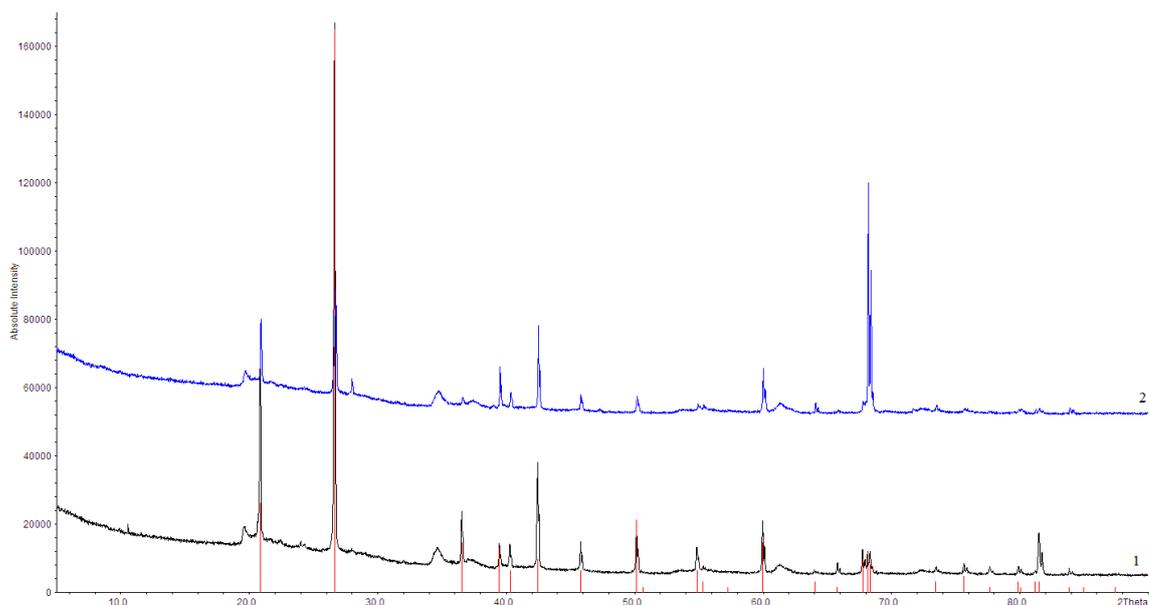


Рисунок 4.57 – Рентгенограмма глауконита: 1 – до сорбции; 2 – после сорбции

Данные проведённого рентгенофазового анализа показывают, что глауконит до и после сорбции содержит SiO_2 . Сопоставление рентгенограмм глауконита показывает, что после сорбции рефлексы «сдвигаются» в сторону больших углов, что в свою очередь свидетельствует об образовании твёрдых растворов в результате проведения сорбции. Анализ рефлекса, образовавшегося при $2\theta \sim 28^\circ$, не позволил установить, какое вещество способствовало его проявлению, однако с уверенностью можно сказать, что это соединение не содержит Pb, Cu, Zn, Fe, Cd. В остальном рентгенограммы аналогичны.

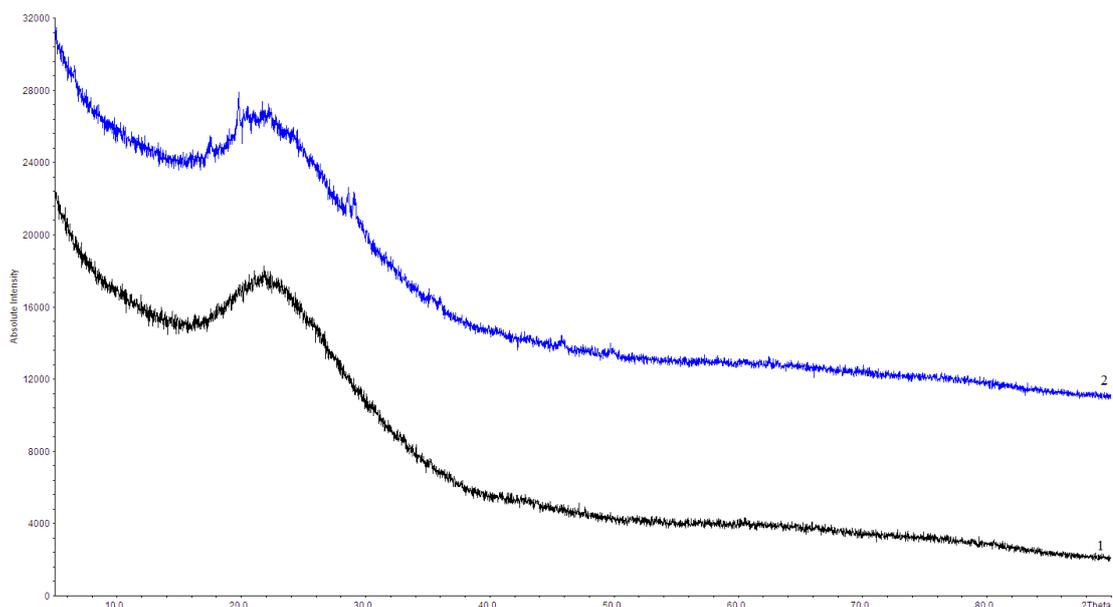


Рисунок 4.58 – Рентгенограмма вспученного перлита: 1 – до сорбции; 2 – после сорбции

Рентгенограммы вспученного перлита (Рис. 4.58) показывают, что до сорбции образец сорбента не содержит кристаллических фаз, следовательно, является рентгеноаморфным, однако после сорбции он содержит в фазовом составе рентгеноаморфные вещества (предположительно хлоритоид или Al_2PbO_4). Сопоставление рентгенограмм перлита показывает, что после сорбции образовались кристаллические вещества, однако достоверно установить вид образовавшихся фаз затруднительно в силу немногочисленности и слабой интенсивности появившихся рефлексов.

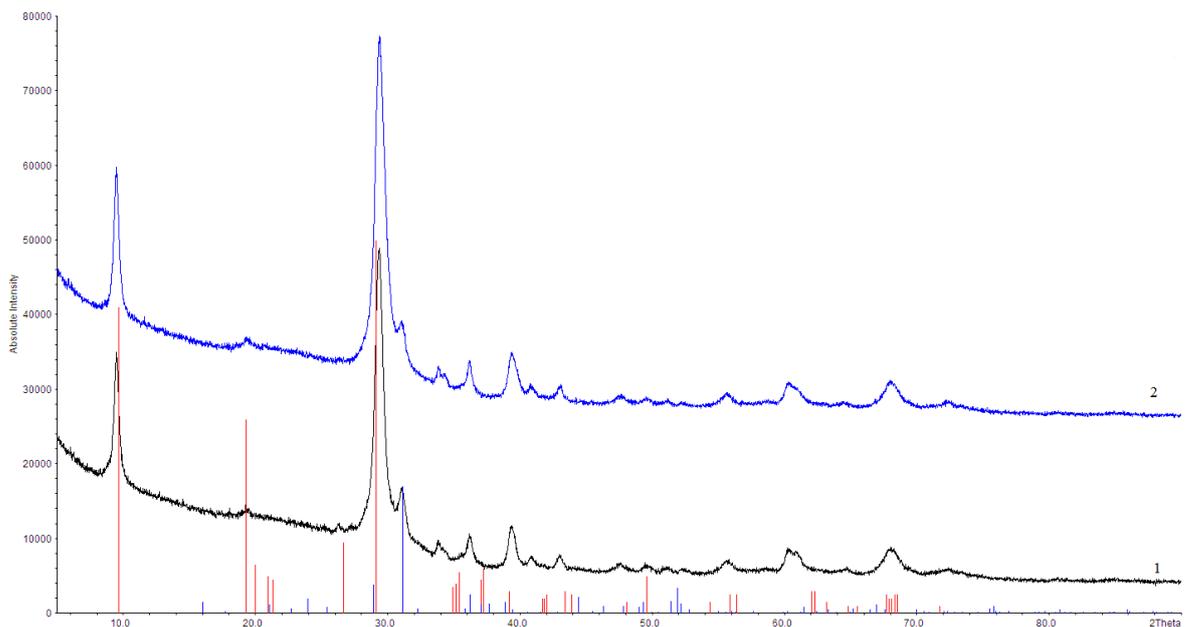


Рисунок 4.59 – Рентгенограмма вспученного вермикулита:
1 – до сорбции; 2 – после сорбции

Рентгенограммы вспученного вермикулита (Рис. 4.59) указывают на то, что до и после сорбции фазовый состав сорбента характеризуется наличием пирофиллита ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) и акерманита ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$). Сопоставление рентгенограмм вермикулита до и после сорбции показывает, что они аналогичны, и не проявляют сдвига и появления новых рефлексов.

Анализ рентгенограмм образцов исследованных сорбентов до начала и после окончания процесса сорбции позволяет сделать вывод о сложности процессов, протекающих на поверхности сорбентов. Кроме физической адсорбции, происходит переход катионов с поверхности сорбентов в раствор и замена их на катионы и анионы модельного раствора. Поэтому наблюдаются

эффекты сдвига рефлексов и образование незначительного количества практически не идентифицируемых новых фаз.

Экспериментально установлено, что композитный сорбент, состоящий из смеси глауконита, вспученного перлита и вспученного вермикулита, проявляет достаточно высокую сорбционную активность по отношению к тяжелым металлам, по сравнению с вышеуказанными в главе моносорбентами как в статических, так и в динамических условиях при низких и средних значениях pH модельного раствора вследствие эффекта эмерджентности.

Эффект эмерджентности достигается за счет оптимальной удельной поверхности системы, которая обеспечивается выбранным соотношением компонентов (Рис. 4.60). Свободно насыпанные частицы (вспученный перлит) образуют каркас сорбента. В промежутках между частицами крупной фракции находится средняя фракция (вермикулит). Средние зерна при оптимальном количестве размещаются в так называемом «горле» пор, образованных крупными частицами и препятствуют перетоку мелких частиц глауконита. Изменение указанного соотношения материалов в сторону увеличения или уменьшения приводит к изменению структуры композитного сорбента и ухудшает его технологические свойства.

Установлено, что использование глауконита, вспученного перлита и вспученного вермикулита в качестве фильтрующих материалов для очистки сточных вод сопровождается некоторыми недостатками этих материалов: низкая эффективность очистки при использовании крупных частиц перлита; плоские частицы вермикулита образуют плотную «упаковку», снижающую скорость движения потока воды, и вызывают быструю кольматацию; использование глауконита способствует накоплению тяжелых металлов и залповому их выбросу в концентрациях выше исходных.

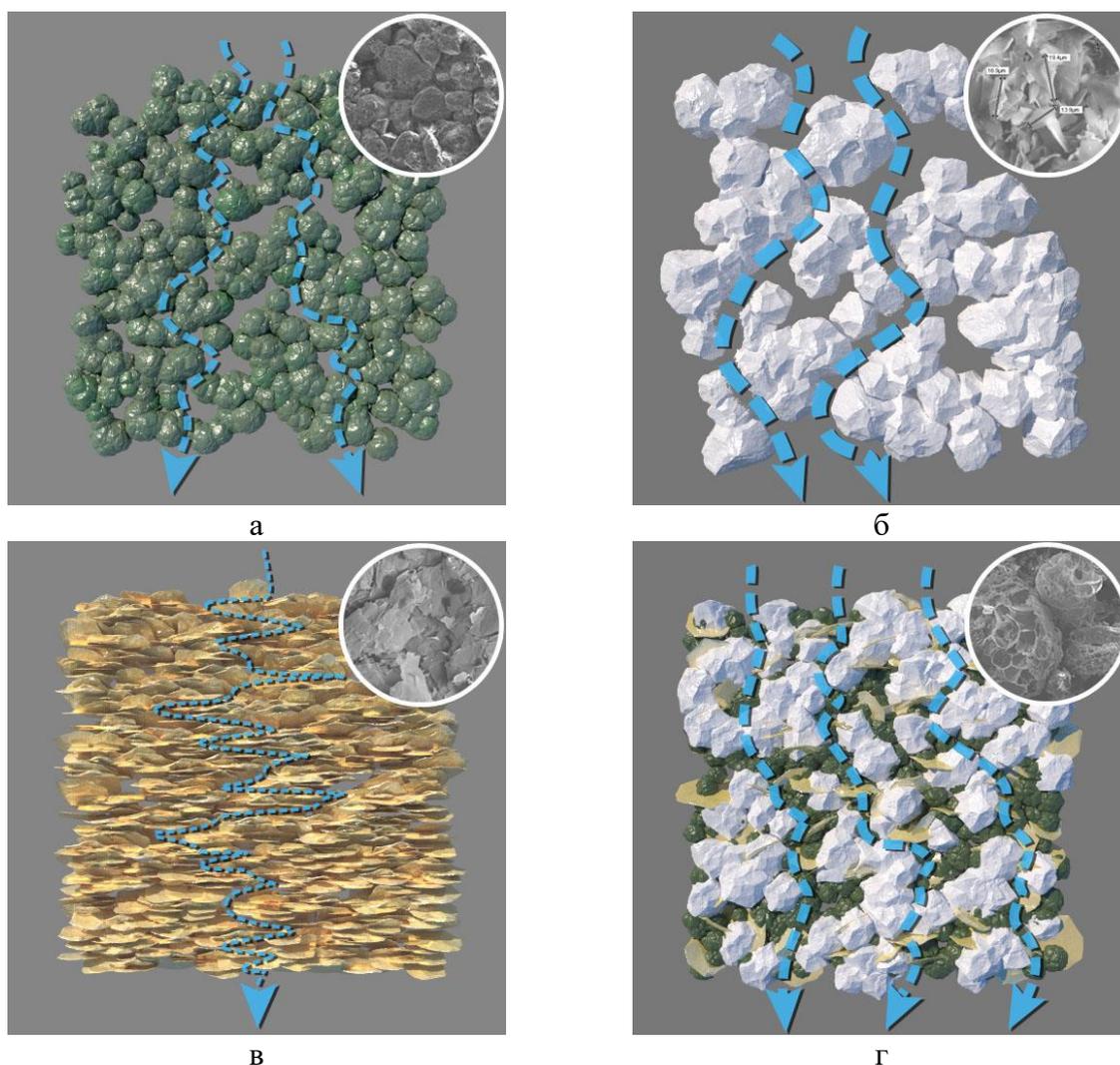


Рисунок 4.60 – Схемы расположения частиц в сорбентах: а – глауконит; б – вспученный перлит; в – вспученный вермикулит; г – композитный сорбент

Использование композитного сорбента исключает перечисленные выше недостатки, способствует повышению константы сорбции и оптимизирует эксплуатационные свойства.

Для композита был проведен дифференциальный термический анализ (Рис. 4.61), в результате чего был выявлен экзоэффект при $507\text{ }^{\circ}\text{C}$, при котором наблюдается перекристаллизация примесного кварца, а дегидратация гидрослюдистых минералов с плавной потерей массы отмечается с температурой до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

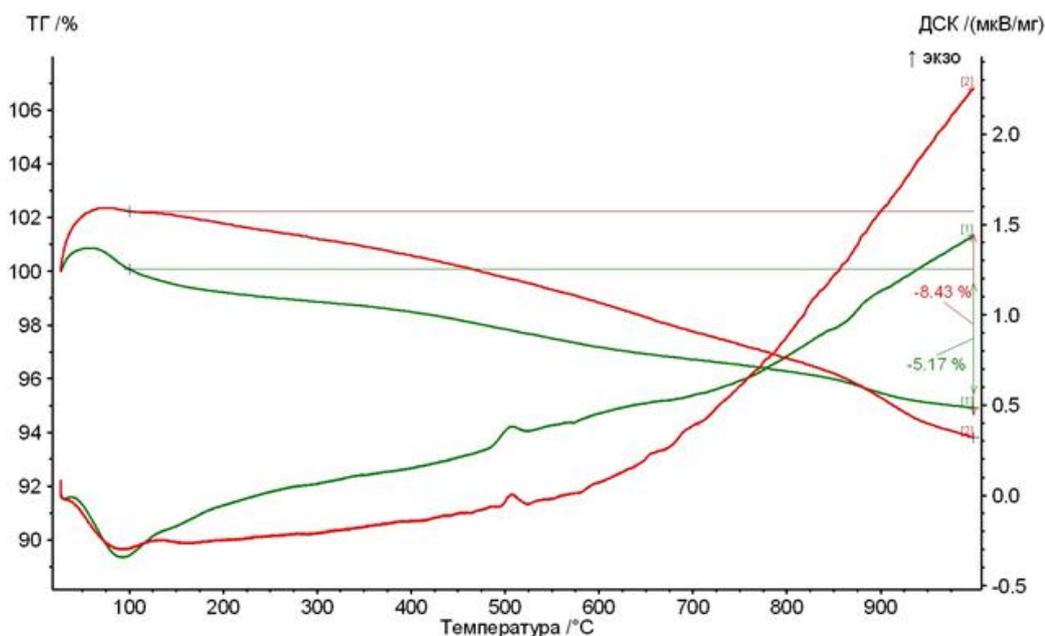


Рисунок 4.61 – Дериватограмма композитного сорбента:
1 – после сорбции; 2 – до сорбции

Выражены два эндоэффекта: разложение гидрослюдистых минералов (разрушение кристаллической решетки) при 671,9 °С и удаление конституционной воды при 875,6 °С. При сравнении полученных значений эффектов удаления влаги у композитного сорбента с данными для чистых материалов, входящих в его состав, видно, что показатели температуры изменились, следовательно, изменились и энергетические характеристики сорбента.

Результаты исследований, как и в случае с моносорбентами (п. 4.1.3), подтверждают присутствие в составе сорбента различных форм связанной воды, что в свою очередь также свидетельствует об участии структурной воды в сорбционном процессе в пределах устойчивости каркаса материала.

4.6. Моделирование оптимальных условий очистки поверхностных стоков от тяжелых металлов композитным сорбентом

Для уменьшения количества опытов в натуральных условиях нами были использованы статистические исследования многофакторных объектов, основанные на лабораторных исследованиях.

Многофакторный (многомерный) эксперимент – это эксперимент с

несколькими независимыми и обычно одной зависимой переменными. Не исключается и наличие нескольких зависимых переменных, но этот случай пока крайне редок в исследованиях. Хотя, видимо, за ним будущее, так как реальные явления всегда представляют собой сложнейшую систему множества взаимодействующих факторов. К ним применимо распространенное в науке наименование «плохо организованных систем», которое как раз и подчеркивает множественность детерминации их проявления [2, 15, 148, 284, 198, 36, 139, 69].

Для определения оптимальной степени очистки поверхностного стока, а также выявления необходимой удельной поверхности композитного сорбента и его рабочей поверхности был спланирован и проведен трехфакторный эксперимент. Варьируемыми факторами являлась зависимость степени очистки Y от удельной поверхности X_1 (0,53–18,17 м²/г), концентрации катионов X_2 (в диапазоне концентрации катионов от 2 до 405 мг/л) и скорости фильтрации X_3 (0,15–0,6 л/час). План эксперимента представлен в таблице 4.22.

Таблица 4.22 – План-матрица эксперимента

Факторы			
X1	X2	X3	Y
1,17	130,726	0,3	29,4
18,17	2,04	0,15	50,2
18,17	2,04	0,6	59,4
0,53	2,04	0,6	26,7
0,53	2,04	0,15	24,2
0,53	403,897	0,15	24,6
0,53	403,897	0,6	14
18,17	403,897	0,6	44,5
18,17	403,897	0,15	47,5
18,17	130,726	0,3	48,4
1,17	2,04	0,3	37,2
0,53	130,726	0,3	22,1
1,17	403,897	0,3	32,1
1,17	130,726	0,6	24,5
1,17	130,726	0,15	27,4

Результаты расчета показателей эксперимента приведены в таблице 4.23.

Таблица 4.23 – Коэффициенты регрессии в уравнениях зависимостей удельной поверхности сорбента, концентраций катионов металлов в стоках и скорости фильтрации

Расчетные коэффициенты уравнения		Число повторов (N)	Y _{факт}	Y _{расч}
B(0) =	10,74389	1	29,4	29,6
B(1) =	13,26548	2	50,2	50,0
B(2) =	-0,05668	3	59,4	59,4
B(3) =	60,38807	4	26,7	26,6
B(11) =	-0,64081	5	24,2	24,9
B(22) =	0,000164	6	24,6	24,6
B(33) =	-76,0455	7	14	13,9
B(12) =	-0,00032	8	44,5	44,4
B(13) =	0,964341	9	47,5	47,5
B(23) =	-0,06857	10	48,4	48,7
Критерий Фишера, F	1,480339	11	37,2	36,8
		12	22,1	21,7
		13	32,1	32,3
		14	24,5	24,9
		15	27,4	26,9

Зависимость степени очистки поверхностных стоков от удельной поверхности сорбента и концентраций катионов металлов в растворе в графической форме представлена на рисунке 4.62.

Установлено, что степень очистки загрязненного поверхностного стока катионами металлов возрастает с увеличением удельной поверхности сорбента. Максимальная очистка предлагаемым композитным сорбентом может достигаться при увеличении удельной поверхности сорбента до 15–20 м²/г.

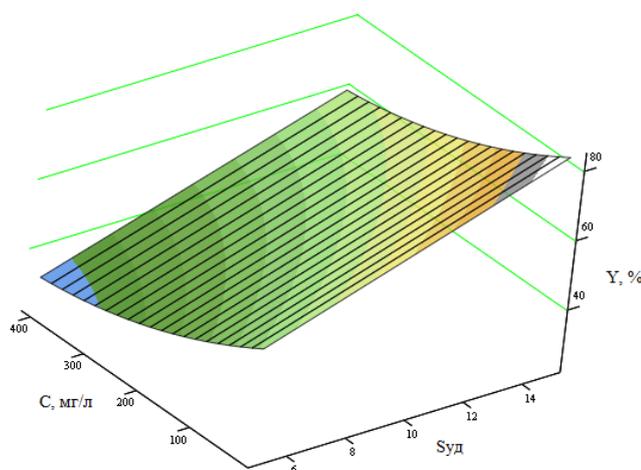


Рисунок 4.62 – Зависимость степени очистки стоков (%) от удельной поверхности (S_{уд}) и концентрации катионов (от 2 до 405 мг/л) в растворе ($F_0 = 1,48 < F_{\text{табл}} = 5,3$), при:
 $S_{\text{сорб.}\%} = 10,74 + 13,26X_1 - 0,056X_2 + 60,38X_3 - 0,64X_1^2 + 0,0001X_2^2 - 76,04X_3^2 - 0,0003X_1X_2 + 0,96X_1X_3 - 0,068X_2X_3$

Свойства сорбентов и загрузки из них с учетом рассчитанной удельной поверхности и их кажущейся плотности представлены в таблице 4.24.

Таблица 4.24 – Свойства сорбентов и загрузки из них

Сравнительная характеристика загрузки	
Объем сорбционного модуля, м ³ :	0,25
Масса загрузки (с учетом кажущейся плотности), кг:	
• глауконит	290
• вспученный перлит	63
• вспученный вермикулит	73
• композитный сорбент	46
Удельная поверхность сорбентов, м ² /г	15
Рабочая поверхность сорбента, м ² :	
• глауконит	435·10 ⁴
• вспученный перлит	945·10 ³
• вспученный вермикулит	1095·10 ³
• композитный сорбент	69·10 ⁴

Представленные расчеты указывают на достаточно неоднозначные показатели по массе загрузки и рабочей поверхности сорбентов. Использование разработанного композитного сорбента в технологиях очистки даже сильнозагрязненных стоков приведет к снижению затрат на изготовление сорбционно-габрионных модулей и внедрение технологии в целом.

Выводы по главе 4

1. В ходе экспериментальных исследований были получены равновесные и кинетические характеристики исследованных сорбентов. Установлено, что механизм адсорбции катионов металлов (меди (II), железа (III), цинка (II)) и других металлов на поверхности исследуемых сорбентов адекватно описывается моделью физической адсорбции.

2. Анализ зависимостей адсорбции от температуры показал, что с увеличением температуры модельного раствора происходит увеличение сорбции катионов железа глауконитом и вспученным вермикулитом в 15 раз, свинца – на 25 %, цинка – в 7 раз, никеля – в 2,5 раза.

3. Полученные нами данные позволяют сделать вывод, что лимитирующей

стадий процесса адсорбции катионов металлов исследованными сорбентами являются внешнедиффузионные процессы на границе раздела фаз.

4. Представленный нами композитный сорбент из-за эффекта эмерджентности, обусловленного оптимальной удельной поверхностью и образованием новых свойств системы материала, позволяет извлекать из промышленных стоков в первую очередь наиболее опасные для окружающей среды компоненты. Константа скорости реакции адсорбции кадмия композитным сорбентом в 1,6 раза превышает показатели моносорбентов, входящих в состав композита.

5. Сравнительные характеристики сорбции металлов из водных растворов в динамических условиях наиболее эффективными моносорбентами с композитным сорбентом из смеси глауконит (50 %) + вспученный вермикулит (25 %) + вспученный перлит (25 %) позволяют сделать вывод о том, что наиболее эффективной сорбционной способностью по отношению к Cd, Cu, Fe, Ni, Pb и Zn обладает композитный сорбент, а его минимальная кажущаяся плотность ($0,184 \rho$, г/см³) позволяет достичь удешевления технологий очистки стоков.

ГЛАВА 5. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФИТОЭКСТРАКЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ И ПОЧВ РАСТЕНИЯМИ-БИОАККУМУЛЯТОРАМИ

5.1. Фитоэкстракция тяжелых металлов макрофитами

В условиях нарастающей техногенной нагрузки на водоемы повышается интерес к оценке современного состояния водоемов по уровню содержания тяжелых металлов в водной растительности и к выявлению видов растительности, перспективных для использования в технологиях очистки сточных вод и мониторинговых исследованиях.

Водная растительность играет важную роль в биотическом балансе, процессах формирования качества воды и биологического режима водоемов. Макрофиты изменяют физико-химические параметры среды в процессе фотосинтеза, поглощают и выделяют биогенные элементы и растворенные органические вещества из воды, выносят их из донных отложений в водную толщу, концентрируют микроэлементы в тканях и клетках [18, 30, 61, 87, 254]. Результаты определения микроэлементного состава водных растений целесообразно использовать для обнаружения как начальных этапов поступления загрязнителей в водоемы, так и длительных систематических антропогенных воздействий.

Водная растительность извлекает химические элементы как из донных отложений, так и из водной толщи. Причем макрофиты способны извлекать и накапливать металлы, не только растворенные в воде, но и присутствующие во взвешенно-коллоидном материале водной массы и на поверхности листьев. В ряде работ было отмечено, что погруженные растения накапливают большее количество микроэлементов, нежели полупогруженные [110, 297].

Процесс накопления металлов водорослями достаточно сложен и специфичен: наряду с накоплением клетки способны выделять накопленные токсичные металлы в виде метаболитов или связывать металлы в комплексы.

Для разработки фиторемедиационных сооружений, способствующих

очистке металлсодержащих сточных вод, нами были изучены закономерности извлечения металлов, входящих в состав сточных вод медьперерабатывающих предприятий, тремя экологическими группами растений, наиболее часто встречающихся на Южном Урале, и количеством растений-биоаккумуляторов в опытах относительно их количества на 1 м² в природной среде:

1. Гелофиты – аир обыкновенный (*Acorus calamus*) – 4 шт., рогоз узколистный (*Typha angustifolia*) – 5 шт., сабельник болотный (*Comarum palustre*) – 5 шт. [256].

2. Гидатофиты – рдест плавающий (*Potamogeton natans* L.) – 5 шт., кубышка желтая (*Nuphar luteum* (L.)) – 3 шт.

3. Гидрофиты: укореняющиеся – рдест блестящий (*Potamogeton lucens* L.) – 5 шт., рдест пронзеннолистный (*Potamogeton perfoliatus* L.) – 4 шт., рдест гребенчатый (*Potamogeton pectinatus* L.) – 3 шт., уруть колосистая (*Myriophyllum spicatum* L.) – 7 шт.; а также неукореняющиеся – роголистник темно-зеленый (*Ceratophyllum demersum* L.) – 7 шт., кладофора сборная (*Cladophora glomerata*) – 8 шт., хара обыкновенная (*Chara vulgaris*) – 8 шт., хара щетинистая (*Chara hispida*) – 7 шт.

5.1.1. Изучение закономерностей фитоэкстракции металлов макрофитами из водного раствора в зависимости от pH среды

Существенное влияние на величину накопления металлов растениями оказывает pH раствора. Так как энергия координационной связи $L \rightarrow H^+$ больше энергии связи $L \rightarrow M$ (L и M – соответственно лиганд и катион металла), то изменение кислотности раствора будет влиять на процесс связывания ионов металлов в растении-биоаккумуляторе [153, 88].

Кислотность среды является важнейшим параметром накопления металла растением, поскольку она оказывает определяющее влияние на ионный обмен и комплексообразование. Влияние pH раствора на процесс накопления ионов тяжелых металлов растениями изучалось в целом ряде работ [312, 343, 337, 333, 351, 327, 332, 365]. Функциональная зависимость фитоэкстракции металлов от pH

равновесного раствора имеет сложный характер. Многие исследователи отмечают увеличение фитоэкстракции тяжелых металлов с ростом рН в интервале от 0 до 6–7, за которым следует достаточно заметное ее снижение. Такой характер зависимости фитоэкстракции от рН среды связан с изменением состояния активных центров в растении и состояния металлов в растворе [153].

Ответная реакция растений на действие тяжелых металлов и различных значений рН среды может являться важным критерием для предварительной оценки токсичности металлов с разным рН по отношению к растениям.

В нашей работе проведены исследования по скорости фитоэкстракции тяжелых металлов растениями трех экологических групп: гигрофитов, гидатофитов и макрофитов – при разном рН раствора и различных концентрациях тяжелых металлов с последующей регистрацией морфологических характеристик растений с течением времени. Растворы тяжелых металлов в необходимых концентрациях и с определенными значениями рН заливались в стеклянные емкости 500 мл, в которые помещали промытые в дистиллированной воде растения. Время экспозиции составляло 40 суток. Раствор-имитант содержал следующие концентрации тяжелых металлов, мг/л: Fe^{3+} – 273,6; Pb^{2+} – 0,41; Ni^{2+} – 2,85; Zn^{2+} – 1,95; Al^{3+} – 33,8; Cu^{2+} – 44,8 и Cd^{2+} – 0,95. Водородный показатель (рН) раствора-имитанта составлял 2,5; 4,2; 7,2 и 9,2. Растворы-имитанты с определенными значениями рН приготавливались из ацетатного буферного раствора ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$) для рН 2,5 до 7,2, для раствора с рН 9,2 использовали раствор гидроксида натрия (NaOH).

Для установления механизма поглощения и стадий, лимитирующих скорость процесса, включая массоперенос и химическую реакцию, используют различные кинетические модели. Обычно реакция поглощения протекает быстро на начальной стадии и замедляется при приближении к состоянию равновесия.

Известно, что скорость процесса поглощения определяется несколькими параметрами, такими как структурные характеристики растения-биоаккумулятора, свойства ионов металлов, концентрация ионов металлов в растворе.

Кинетические кривые извлечения ионов тяжёлых металлов растениями-биоаккумуляторами из водного раствора представлены на рисунках 5.1–5.13.

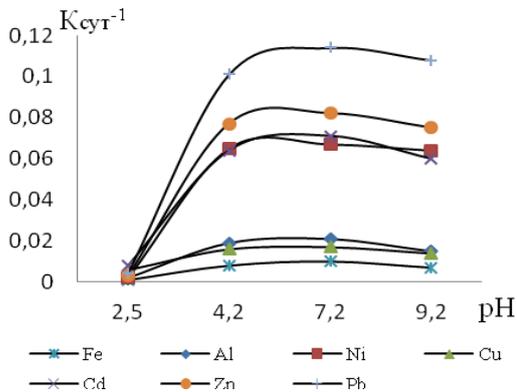


Рисунок 5.1 – Константа скорости извлечения тяжелых металлов *Acorus salamis* из водного раствора при разных pH (время экспозиции 40 сут)

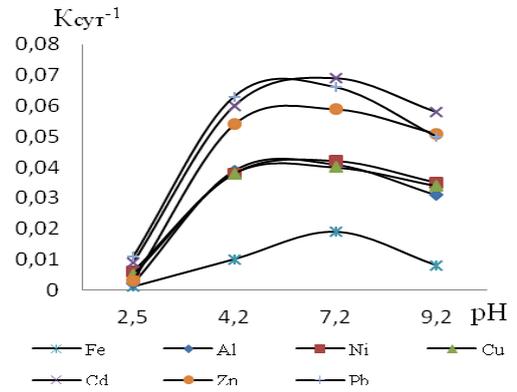


Рисунок 5.2 – Константа скорости извлечения тяжелых металлов *Turpha angustifolia* из водного раствора при разных pH (время экспозиции 40 сут)

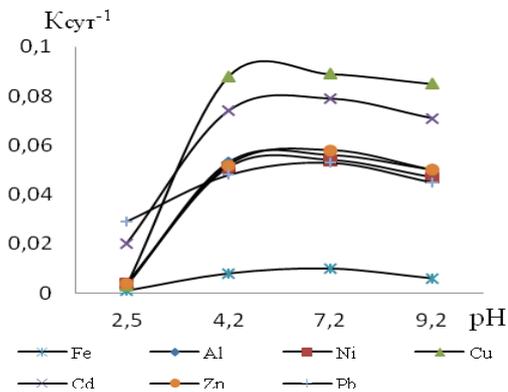


Рисунок 5.3 – Константа скорости извлечения тяжелых металлов *Comarum palustre* из водного раствора при разных pH (время экспозиции 40 сут)

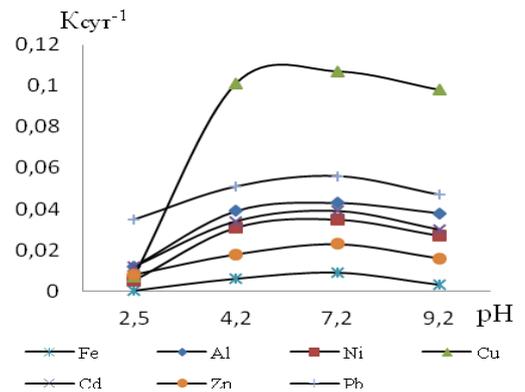


Рисунок 5.4 – Константа скорости извлечения тяжелых металлов *Potamogeton natans L.* из водного раствора при разных pH (время экспозиции 40 сут)

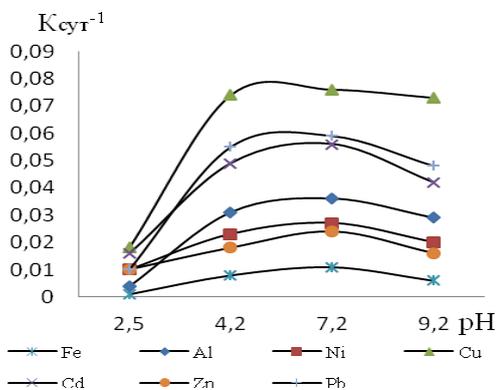


Рисунок 5.5 – Константа скорости извлечения тяжелых металлов *Nuphar luteum (L.)* из водного раствора при разных pH (время экспозиции 40 сут)

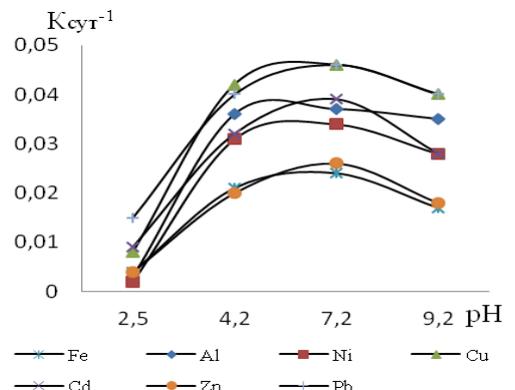


Рисунок 5.6 – Константа скорости извлечения тяжелых металлов *Potamogeton lucens L.* из водного раствора при разных pH (время экспозиции 40 сут.)

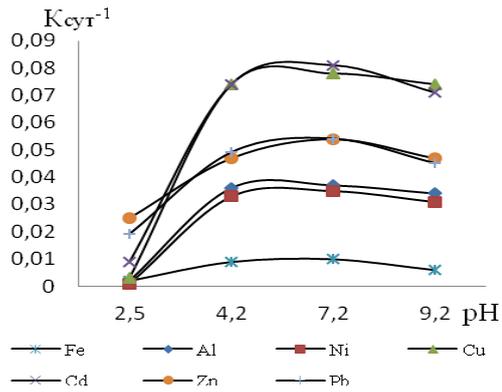


Рисунок 5.7 – Константа скорости извлечения тяжелых металлов *Potamogeton perfoliatus* L. из водного раствора при разных pH (время экспозиции 40 сут)

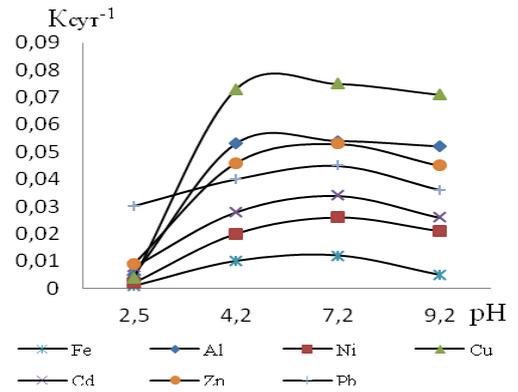


Рисунок 5.8 – Константа скорости извлечения тяжелых металлов *Potamogeton pectinatus* L. из водного раствора при разных pH (время экспозиции 40 сут)

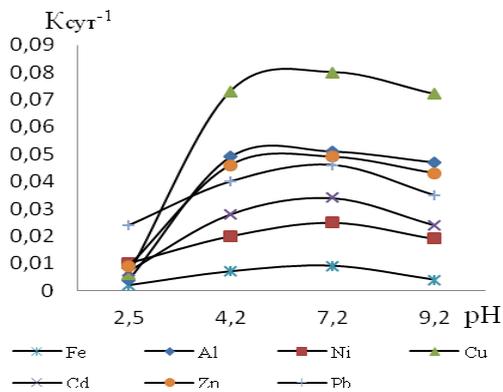


Рисунок 5.9 – Константа скорости извлечения тяжелых металлов *Myriophyllum spicatum* L. из водного раствора при разных pH (время экспозиции 40 сут)

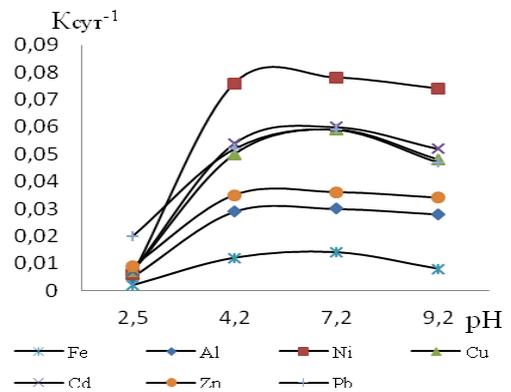


Рисунок 5.10 – Константа скорости извлечения тяжелых металлов *Ceratophyllum demersum* L. из водного раствора при разных pH (время экспозиции 40 сут)

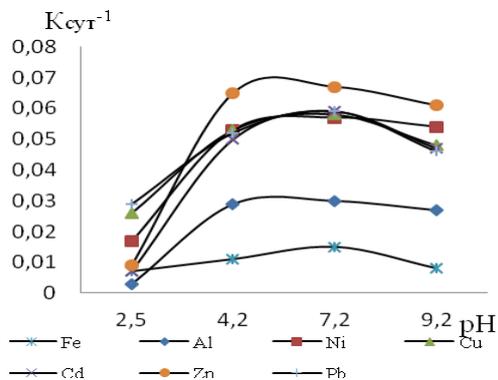


Рисунок 5.11 – Константа скорости извлечения тяжелых металлов *Cladophora glomerata* из водного раствора при разных pH (время экспозиции 40 сут)

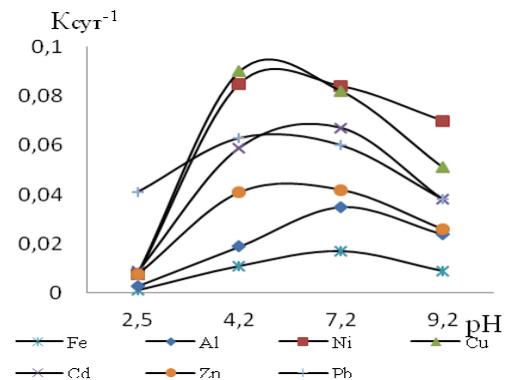


Рисунок 5.12 – Константа скорости извлечения тяжелых металлов *Chara vulgaris* из водного раствора при разных pH (время экспозиции 40 сут)

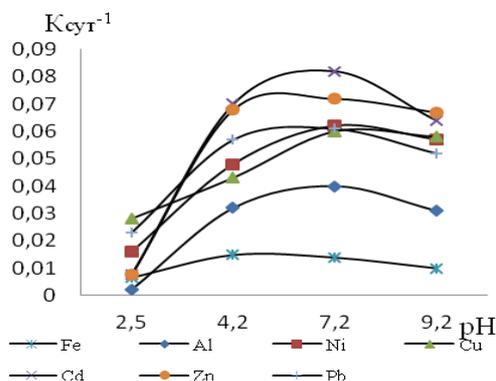


Рисунок 5.13 – Константа скорости извлечения тяжелых металлов *Chara hispida* из водного раствора при разных pH (время экспозиции 40 сут)

Максимальная фитоэкстракция абсолютно всех металлов макрофитами наблюдается при pH равновесных растворов, близких к нейтральным (pH 4,2–7,2), с последующим снижением при pH 9,2. Следовательно, интервал значений pH 4,2–7,2 является оптимальным для наиболее полного протекания процесса фитоэкстракции в гетерофазной системе водный раствор (имитант) – растение. Работы [88, 343, 337, 333, 351, 332, 306, 247, 311, 93] дают качественную оценку причины сложной зависимости поглощения катионов от pH водной фазы, связывая ее с изменением состояния металлов в водной фазе.

На полученных кривых можно выделить 3 области:

1. pH 2,5 – поглощение ионов металлов практически не происходит;
2. pH 2,5 – 7,2 – поглощение прослеживается максимальным;
3. pH 7,2 – 9,2 – наблюдается снижение поглощения ионов металлов.

В первой области отсутствие поглощения ионов металлов можно охарактеризовать тем, что происходит возможная конкуренция за активные центры в растении.

Во второй области с увеличением значения pH раствора поглощение металлов растениями достигает максимума, что обусловлено в свою очередь тем, что активные группы «фитосорбента» находятся в диссоциированном состоянии ($-COO^-$).

В третьей области при снижении кислотности среды уменьшается количество свободных активных центров в растении-биоаккумуляторе, что приводит к снижению величины накопления.

Под действием различных пределов pH могут наблюдаться различные

отрицательные изменения в развитии растений, такие как потеря тургора, обесцвечивание и ломкость листьев и стеблей.

Для улучшения сравнительного анализа ответных реакций растений на действие тяжелых металлов при различных рН использовано табличное изображение, в котором обозначены морфологические изменения с течением времени.

Из представленных результатов (Табл. 5.1) можно отметить, что в контрольных растворах, в которые помещались растения в дистиллированной воде без добавления тяжелых металлов, и в опытных растворах с содержанием тяжелых металлов при рН 4,2 у указанных растений не выявлены морфологические изменения. Все растения в течение всего периода эксперимента находились в нормальном состоянии.

Совсем другая картина прослеживается в опытных растворах с тяжелыми металлами при рН, равном 2,5 и 9,2. В данном случае появлялись морфологические изменения, степень которых проявлялась в зависимости от вида растения и ионов тяжелых металлов.

Так как исходные концентрации каждого из ионов тяжелых металлов отличались друг от друга, сравнительный анализ ответной реакции растений проводился для растений по каждому иону в отдельности.

Для растения *Acorus calamus* отмечается достаточно негативное влияние рН раствора, равного 2,5 абсолютно со всеми металлами. В растении на пятые сутки эксперимента достаточно интенсивно проявлялись негативные морфологические изменения, такие как обесцвечивание листьев и стеблей, потеря тургора у растения, и наблюдалась ломкость листьев и стеблей.

Продолжение таблицы 5.1

Металл	pH	Морфологические показатели растений																											
		I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV				
		Potamogeton perfoliatus L.				Potamogeton pectinatus L.				Myriophyllum spicatum L.				Ceratophyllum demersum L.				Cladophora glomerata				Chara vulgaris				Chara hispida			
Fe	2,5	✓	✓	✓	✓	✓	✓				✓	✓			✓	✓		✓				✓	✓	✓	✓		✓	✓	
	4,2				✓				✓				✓				✓				✓				✓				✓
	7,2				✓				✓				✓				✓				✓				✓				✓
	9,2		✓	✓			✓	✓		✓		✓		✓							✓				✓				✓
Al	2,5	✓		✓		✓	✓			✓		✓		✓	✓			✓				✓	✓			✓		✓	
	4,2				✓				✓				✓				✓				✓				✓				✓
	7,2				✓				✓				✓				✓				✓				✓				✓
	9,2	✓	✓			✓	✓	✓		✓	✓	✓		✓	✓	✓		✓							✓				✓
Ni	2,5	✓				✓	✓			✓	✓			✓	✓						✓	✓		✓		✓	✓		
	4,2				✓				✓				✓				✓				✓				✓				✓
	7,2				✓				✓				✓				✓				✓				✓				✓
	9,2	✓							✓	✓		✓		✓		✓					✓				✓				✓
Cu	2,5		✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓			✓	✓	✓					✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		
	4,2				✓				✓				✓				✓				✓				✓				✓
	7,2				✓				✓				✓				✓				✓				✓				✓
	9,2	✓	✓	✓		✓	✓			✓	✓	✓		✓	✓	✓		✓			✓				✓				✓
Cd	2,5	✓	✓	✓	✓	✓		✓		✓		✓		✓	✓	✓		✓			✓	✓	✓			✓	✓		
	4,2				✓				✓				✓				✓				✓				✓				✓
	7,2				✓				✓				✓				✓				✓				✓				✓
	9,2	✓		✓		✓	✓			✓	✓	✓		✓	✓	✓		✓			✓		✓			✓	✓		
Zn	2,5	✓		✓		✓		✓		✓	✓			✓	✓			✓	✓		✓	✓		✓		✓	✓		
	4,2				✓				✓				✓				✓				✓				✓				✓
	7,2				✓				✓				✓				✓				✓				✓				✓
	9,2	✓				✓		✓		✓	✓			✓	✓			✓			✓				✓				✓
Pb	2,5	✓	✓			✓	✓			✓	✓			✓	✓	✓		✓			✓	✓	✓			✓	✓		
	4,2				✓				✓				✓				✓				✓				✓				✓
	7,2				✓				✓				✓				✓				✓				✓				✓
	9,2	✓				✓				✓	✓			✓	✓	✓		✓			✓	✓	✓			✓	✓		
Контроль				✓				✓				✓				✓				✓				✓				✓	

Примечание к таблице: I – Обесцвечивание листьев и стеблей; II – Потеря тургора; III – Ломкость листьев и стеблей; IV – Без видимых изменений (зеленое);

■ – максимальное воздействие; ■ – среднее воздействие; ■ – минимальное воздействие; ■ – отсутствие отрицательного воздействия

В опытных растворах с рН 9,2 данное растение проявляло неоднозначную реакцию по каждому металлу в отдельности. Так, например, при наличии Fe^{3+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} у растения наблюдалась потеря тургора, в то же время растение имело зеленый цвет листьев. Обесцвечивание листьев и стеблей наблюдалось при наличии в растворе Al^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} и Zn^{2+} . Ломкость листьев и стеблей наблюдается только в присутствии Cd^{2+} .

В эксперименте с *Typha angustifolia* при рН раствора 2,5 наблюдалась тенденция среднего воздействия на растение в присутствии металлов Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , но при воздействии Zn^{2+} и Pb^{2+} наблюдалась отрицательная тенденция по всем трем показателям. При рН 9,2 проявлялось минимальное воздействие, которое влекло за собой потерю тургора растения. При воздействии Fe^{3+} , Ni^{2+} растение не проявляло негативных морфологических последствий в течение всего эксперимента.

В опытных случаях с *Nuphar luteum* (L.), *Potamogeton perfoliatus* L., *Potamogeton pectinatus* L. максимальное негативное воздействие прослеживается при рН 2,5 в присутствии Fe^{3+} у *Nuphar luteum* (L.) и *Potamogeton perfoliatus* L. При Cu^{2+} максимальное негативное воздействие проявляется у *Potamogeton pectinatus* L., а в варианте с Cd^{2+} – у *Potamogeton perfoliatus* L. Тенденцию максимального изменения для *Nuphar luteum* (L.) дает присутствие Zn^{2+} .

Водоросль *Cladophora glomerata* в период исследований показала наибольшую устойчивость к факторам внешней среды.

Водоросль *Chara vulgaris* изменяла свои морфологические особенности в течение всего периода исследования. На ней неоднозначно сказывается влияние Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} и Zn^{2+} при рН 2,5. Наиболее благоприятно исследуемые факторы сказались на *Chara hispida*.

Представленные рисунки 5.14–5.16 свидетельствуют о том, что все исследуемые нами виды растений обладают достаточно высокой способностью к очистке воды в интервале рН 4,2 – 9,2.

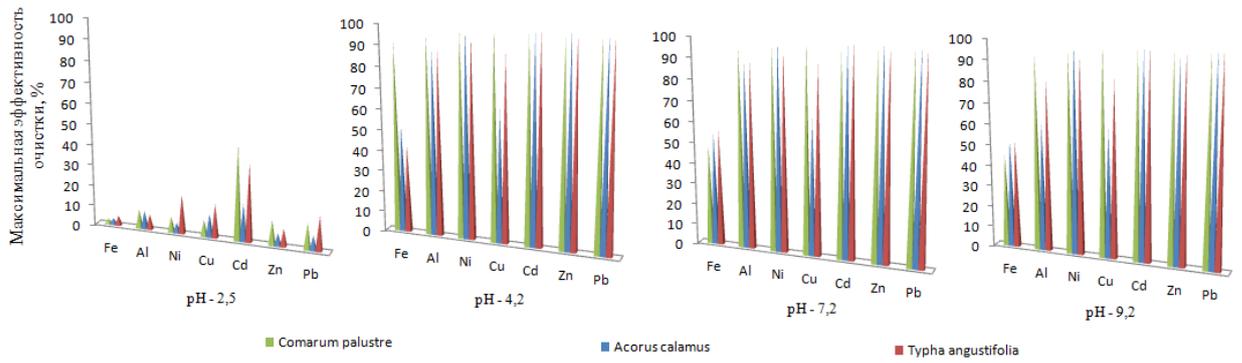


Рисунок 5.14 – Максимальная степень очистки воды от ионов ТМ гелофитами при различных рН

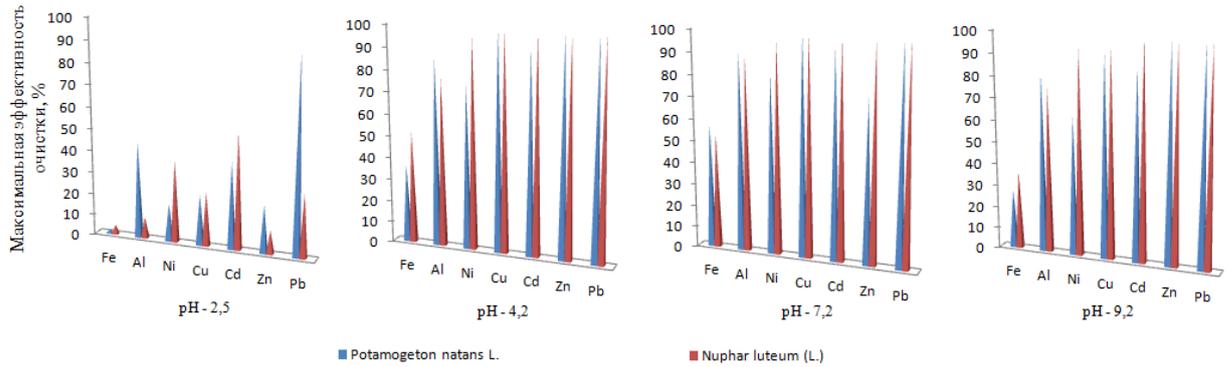


Рисунок 5.15 – Максимальная степень очистки воды от ионов ТМ гидатофитами при различных рН

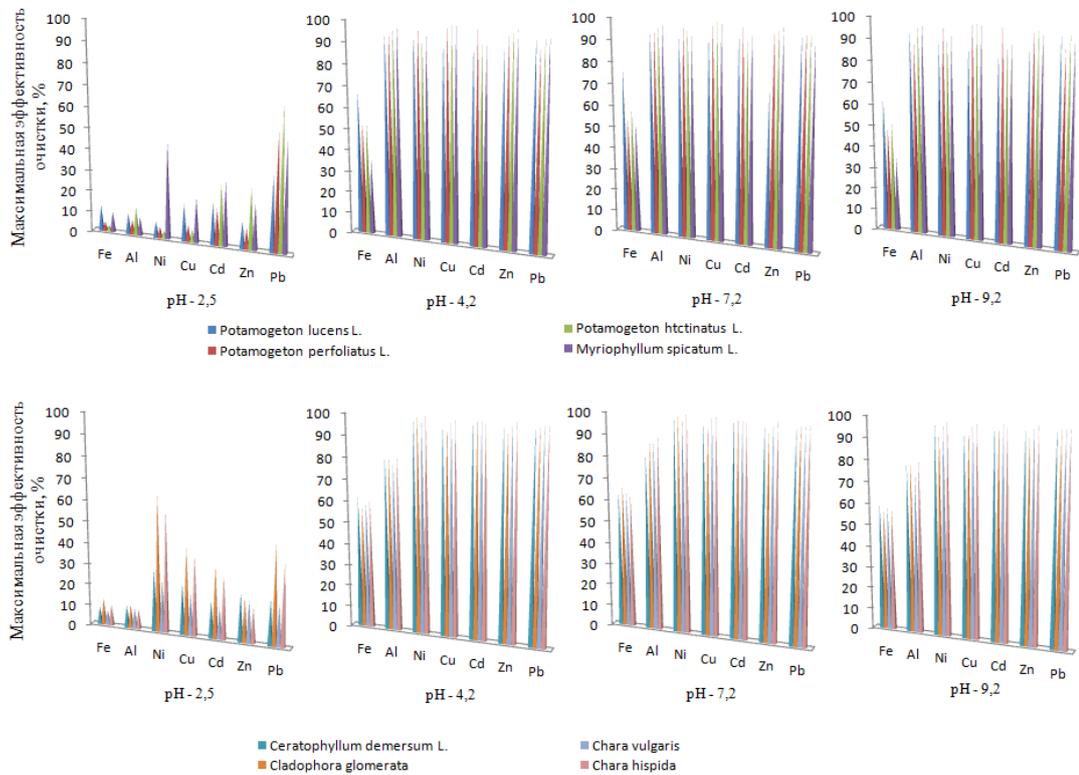


Рисунок 5.16 – Максимальная степень очистки воды от ионов ТМ гидрофитами при различных рН

У всех вышеперечисленных растений в период всего эксперимента не был выявлен процесс отмирания. Это можно объяснить тем, что корневые выделения создают благоприятную среду для развития микрофлоры, способствуя образованию селективных гидробиоценозов, определенно влияющих не только на поглотительную способность корневой системы, но и на реакцию окружающей среды, в частности на pH. Таким образом, в технологиях очистки сильноокислых и кислых сточных вод рекомендуется предусматривать нейтрализацию стоков.

5.1.2. Изучение механизма фитоэкстракции металлов макрофитами из водного раствора в зависимости от температуры среды

Процесс накопления ионов тяжелых металлов растениями зависит от многих факторов, одним из которых является температура.

Температура является одним из важнейших параметров процесса накопления ионов металлов растениями, влияющих на его термодинамику. Она естественным образом связана с кинетической энергией ионов металлов и, как следствие, должна учитываться в процессах диффузии.

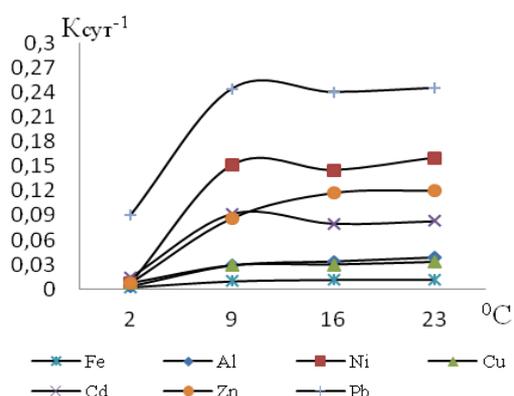


Рисунок 5.17 – Константа скорости извлечения тяжелых металлов *Asopus salatus* из водного раствора при разных температурах (время экспозиции 40 сут)

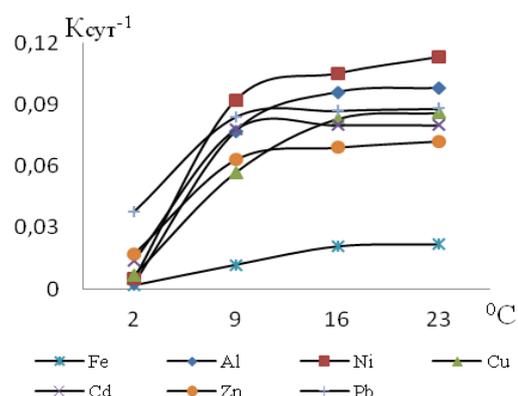


Рисунок 5.18 – Константа скорости извлечения тяжелых металлов *Turpha angustifolia* из водного раствора при разных температурах (время экспозиции 40 сут)

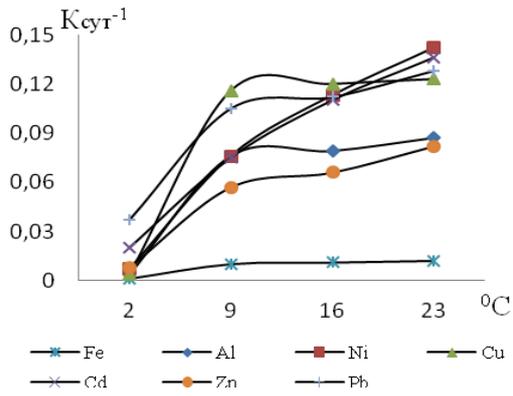


Рисунок 5.19 – Константа скорости извлечения тяжелых металлов *Comarum palustre* из водного раствора при разных температурах (время экспозиции 40 сут)

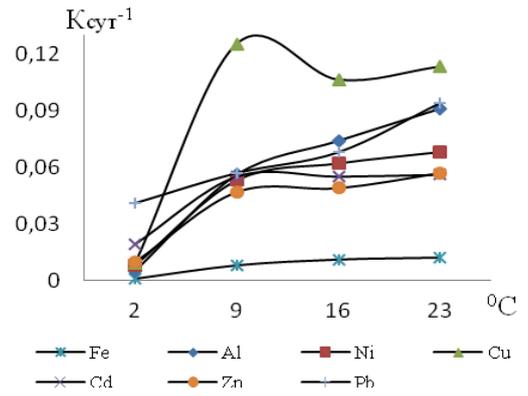


Рисунок 5.20 – Константа скорости извлечения тяжелых металлов *Potamogeton natans* L. из водного раствора при разных температурах (время экспозиции 40 сут)

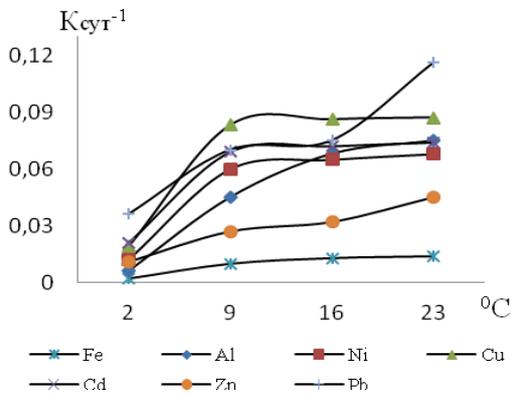


Рисунок 5.21 – Константа скорости извлечения тяжелых металлов *Nuphar luteum* (L.) из водного раствора при разных температурах (время экспозиции 40 сут)

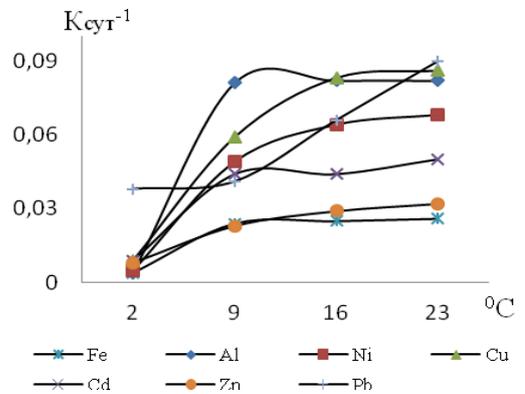


Рисунок 5.22 – Константа скорости извлечения тяжелых металлов *Potamogeton lucens* L. из водного раствора при разных температурах (время экспозиции 40 сут)

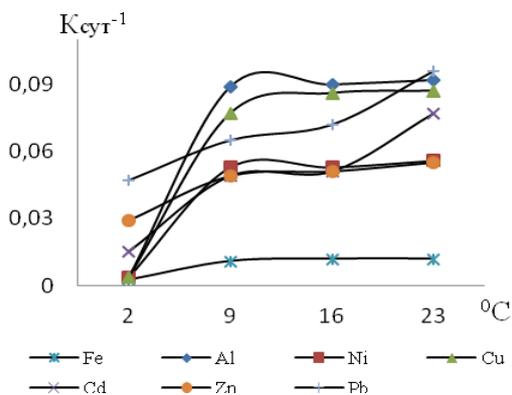


Рисунок 5.23 – Константа скорости извлечения тяжелых металлов *Potamogeton perfoliatus* L. из водного раствора при разных температурах (время экспозиции 40 сут)

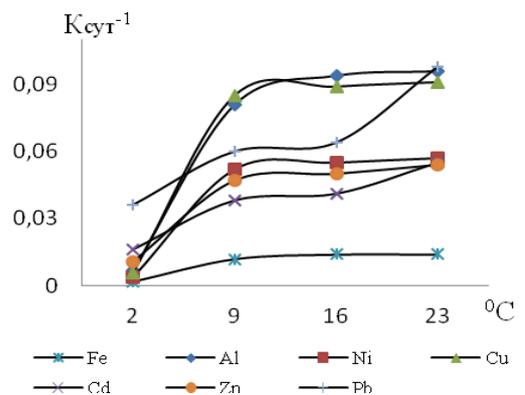


Рисунок 5.24 – Константа скорости извлечения тяжелых металлов *Potamogeton pectinatus* L. из водного раствора при разных температурах (время экспозиции 40 сут)

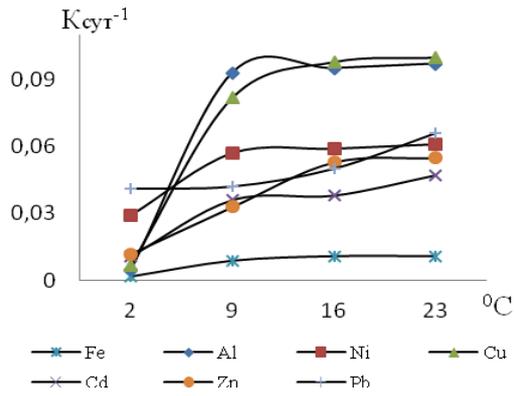


Рисунок 5.25 – Константа скорости извлечения тяжелых металлов *Myriophyllum spicatum* L. из водного раствора при разных температурах (время экспозиции 40 сут)

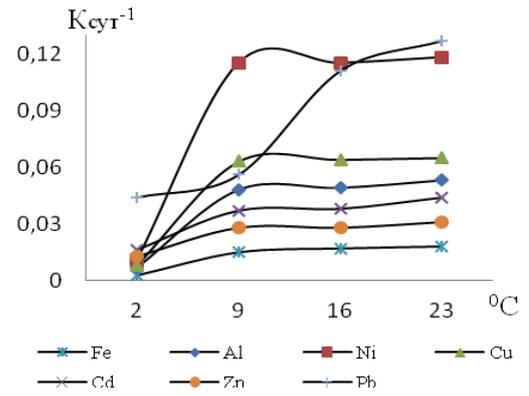


Рисунок 5.26 – Константа скорости извлечения тяжелых металлов *Ceratophyllum demersum* L. из водного раствора при разных температурах (время экспозиции 40 сут)

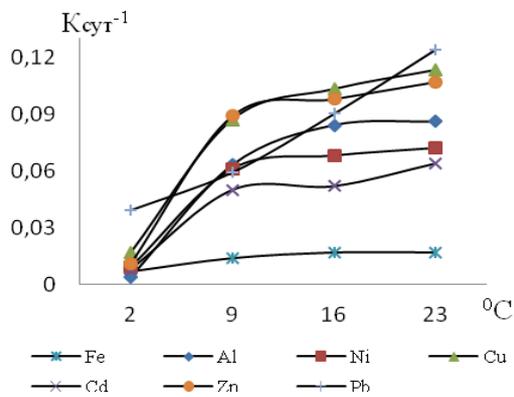


Рисунок 5.27 – Константа скорости извлечения тяжелых металлов *Cladophora glomerata* из водного раствора при разных температурах (время экспозиции 40 сут)

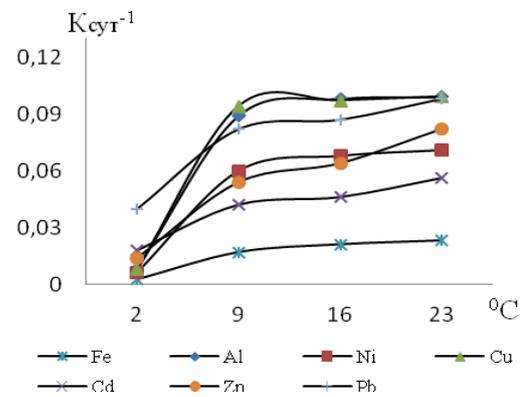


Рисунок 5.28 – Константа скорости извлечения тяжелых металлов *Chara vulgaris* из водного раствора при разных температурах (время экспозиции 40 сут)

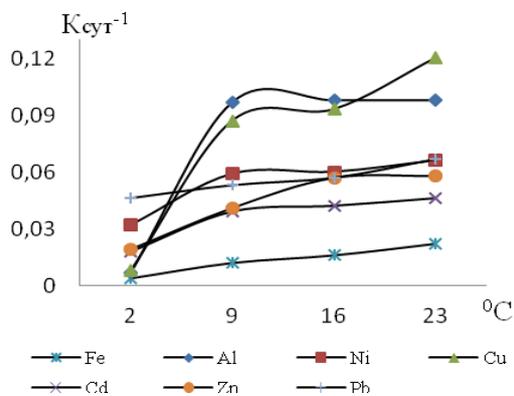


Рисунок 5.29 – Константа скорости извлечения тяжелых металлов *Chara hispida* из водного раствора при разных температурах (время экспозиции 40 сут)

Повышение или понижение температуры должны приводить к изменению количества металла, поглощенного растением-биоаккумулятором [334].

В результате анализа констант (Рис. 5.17–5.29) можно сделать вывод, что при низких температурах степень извлечения ионов металла минимальна, а при повышенных – возрастает.

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta C_{298} * (T - 298), \quad (5.1)$$

$$\Delta S = \Delta S_{298} + \Delta C_{298} * \ln(T/298), \quad (5.2)$$

где ΔC_{298} – удельная теплоемкость при нормальных условиях (рассчитывается так же, как для изменения энтальпии при нормальных условиях).

Термодинамические параметры взяты из параметров наилучших температур для поглощения 9 и 16 °С (Табл. 5.2, 5.3). Свободную энергию Гиббса можно рассчитать по формуле:

$$\Delta G = \Delta H - T * \Delta S. \quad (5.3)$$

По нашему мнению, переход эндотермического характера процесса в экзотермический объясняется изокинетическим (компенсационным) эффектом, то есть изменения в ΔH и ΔS взаимосвязаны линейной зависимостью. Такие параметры, как ΔG° , ΔH° и ΔS° , дают достаточно ценную информацию о процессе поглощения. ΔG° непосредственно указывает на возможность протекания определенной реакции. Отрицательное значение ΔG° в наших исследованиях указывает на спонтанность процесса. В свою очередь, если происходит увеличение отрицательного значения ΔG° с температурой, то оно говорит о росте вероятности процесса поглощения. ΔH° характеризует изменение энергии в нашей системе.

Положительное значение свидетельствует об эндотермическом процессе, отрицательное – об экзотермическом. Это позволяет с учетом влияния температуры выбрать условия проведения процесса поглощения с использованием определенного растения-биоаккумулятора.

Таблица 5.2 – Термодинамические параметры поглощения ионов тяжелых металлов макрофитами, ΔH и ΔS

Растения-фитосорбенты	ΔH (298K)							ΔS (298K)						
	Fe ³⁺	Pb ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Al ³⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Fe ³⁺	Pb ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Al ³⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺
<i>Acorus calamus</i>	-46,35	-0,920	-53,13	-153,6	529,6	66,9	-75,31	-308,95	13,16	-126,05	-110,6	-301,25	-92,7	-70,9
<i>Typha angustifolia</i>	46,3	0,915	52,12	145,6	519,2	56,2	74,3	-258,3	12,3	-125,3	-104,2	258,6	85,6	65,3
<i>Comarum palustre</i>	51,2	0,845	48,3	178,3	518,3	85,1	78,1	156,9	10,54	-145,4	-106,2	247,3	89,3	66,9
<i>Potamogeton natans</i> L.	47,1	0,852	54,8	137,5	501,3	45,2	74,9	189,6	13,21	189,6	-111,2	125,6	87,2	78,2
<i>Nuphar luteum</i> (L.)	45,6	0,765	57,9	135,9	489,6	45,3	72,1	205,3	11,35	203,6	145,3	189,6	45,2	45,1
<i>Potamogeton lucens</i> L.	42,3	0,652	65,3	145,2	574,3	89,6	56,8	289,4	13,0	115,2	114,2	174,3	89,5	78,9
<i>Potamogeton perfoliatus</i> L.	56,3	0,789	47,5	148,4	516,2	54,2	96,3	278,5	10,87	112,3	107,0	278,6	58,6	52,6
<i>Potamogeton pectinatus</i> L.	51,2	0,912	54,2	165,6	514,3	78,3	85,2	305,8	14,3	115,2	106,5	298,3	45,3	68,9
<i>Myriophyllum spicatum</i> L.	37,7	0,958	51,7	147,2	378,2	41,3	45,2	301,4	12,1	142,3	87,3	300,2	56,9	65,3
<i>Ceratophyllum demersum</i> L.	38,1	0,856	52,3	168,2	366,0	65,6	64,3	308,2	14,2	101,8	95,7	245,8	82,3	65,2
<i>Cladophora glomerata</i>	45,1	0,784	50,0	147,21	398,4	66,0	47,2	259,3	13,1	145,6	99,8	153,2	81,3	67,3
<i>Chara vulgaris</i>	26,3	0,958	45,9	159,1	468,2	60,1	61,8	243,6	10,1	178,9	109,8	147,2	90,3	78,2
<i>Chara hispida</i>	56,2	0,745	49,2	168,3	472,3	58,4	78,9	289,1	11,0	145,2	105,6	105,2	91,0	53,1

Таблица 5.3 – Термодинамические параметры поглощения ионов тяжелых металлов макрофитами, T и ΔG

Растения фитосорбенты	T							ΔG (кДЖ)						
	Fe ³⁺	Pb ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Al ³⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Fe ³⁺	Pb ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Al ³⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺
<i>Acorus calamus</i>	282,15	282,15	282,15	282,15	282,15	289,15	282,15	-38,7	3,8	35,5	31,04	85,5	26,8	19,9
<i>Typha angustifolia</i>	282,15	282,15	289,15	282,15	282,15	282,15	289,15	-74,7	3,4	36,2	29,5	-80,0	-24,6	-18,8
<i>Comarum palustre</i>	289,15	289,15	282,15	282,15	289,15	282,15	289,15	-45,2	3,04	42,0	30,1	-70,9	-25,1	-19,3
<i>Potamogeton natans</i> L.	282,15	282,15	282,15	282,15	282,15	282,15	289,15	-53,4	3,7	54,8	31,5	-34,9	-24,5	-22,5
<i>Nuphar luteum</i> (L.)	289,15	282,15	289,15	289,15	282,15	282,15	282,15	-59,3	3,2	58,8	-41,8	-53,0	-12,7	-12,6
<i>Potamogeton lucens</i> L.	289,15	289,15	282,15	282,15	289,15	282,15	282,15	-83,6	3,7	32,2	-32,07	-49,8	-25,2	-22,2
<i>Potamogeton perfoliatus</i> L.	289,15	289,15	282,15	289,15	282,15	289,15	289,15	-80,5	3,1	31,5	-30,8	-78,1	-16,5	-15,1
<i>Potamogeton pectinatus</i> L.	282,15	289,15	289,15	289,15	282,15	289,15	289,15	-86,1	4,1	33,3	-30,6	-83,6	-13,02	-19,4
<i>Myriophyllum spicatum</i> L.	282,15	282,15	282,15	289,15	289,15	289,15	289,15	-85,0	3,4	40,1	-25,1	-86,4	-16,4	-18,8
<i>Ceratophyllum demersum</i> L.	282,15	282,15	289,15	282,15	282,15	282,15	282,15	-86,9	4,0	29,3	-26,8	-68,9	-23,15	-18,3
<i>Cladophora glomerata</i>	289,15	282,15	289,15	282,15	282,15	282,15	282,15	-74,9	3,7	42,1	-28,0	-42,8	-22,8	-18,9
<i>Chara vulgaris</i>	282,15	289,15	282,15	282,15	282,15	282,15	289,15	-68,7	2,9	50,4	-30,8	-41,06	-25,4	-22,0
<i>Chara hispida</i>	282,15	289,15	282,15	282,15	282,15	282,15	289,15	-81,5	3,2	40,9	-29,6	-29,2	-25,6	-15,3

Водные растения являются своего рода биологическим фильтром, проходя через который сточные воды в определенной степени очищаются от загрязняющих компонентов. Водная растительность существенно влияет на химические процессы в воде, значительно ускоряя процесс самоочищения воды в водоеме за счет активного поглощения металлов. Водные растения способны накапливать в своем организме большое количество различных элементов. Степень ассимиляции металлов зависит от видов растений. Максимальная степень очистки воды от ионов металлов различными группами макрофитов представлена на рисунках 5.30–5.32.

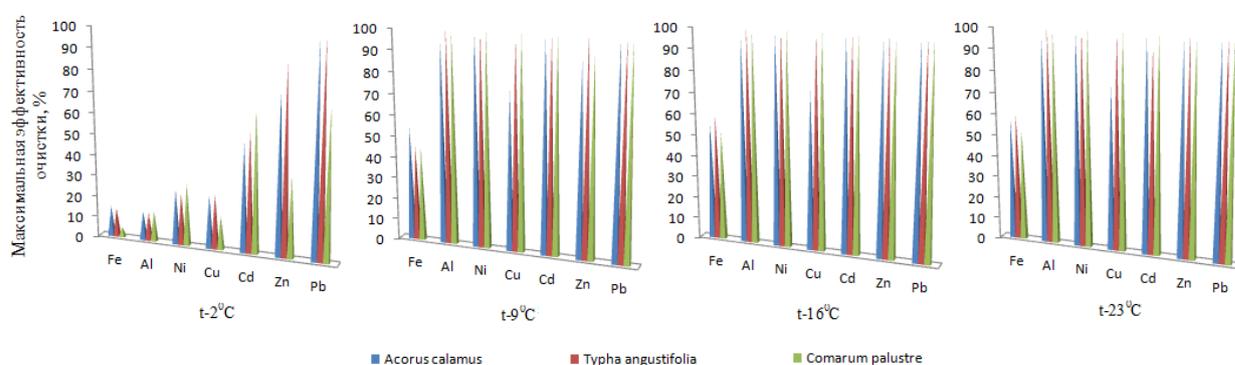


Рисунок 5.30 – Максимальная степень очистки воды от ионов ТМ гелофитами при различных диапазонах температур

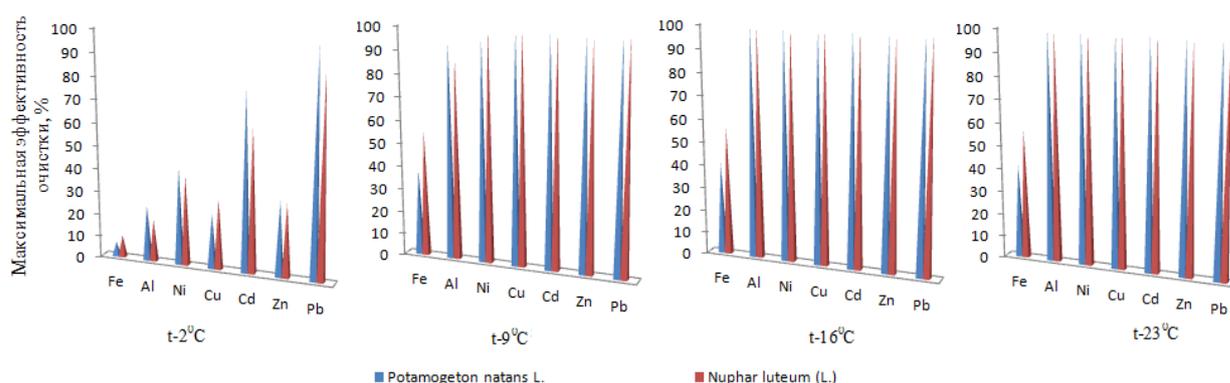


Рисунок 5.31 – Максимальная степень очистки воды от ионов ТМ гидатофитами при различных диапазонах температур

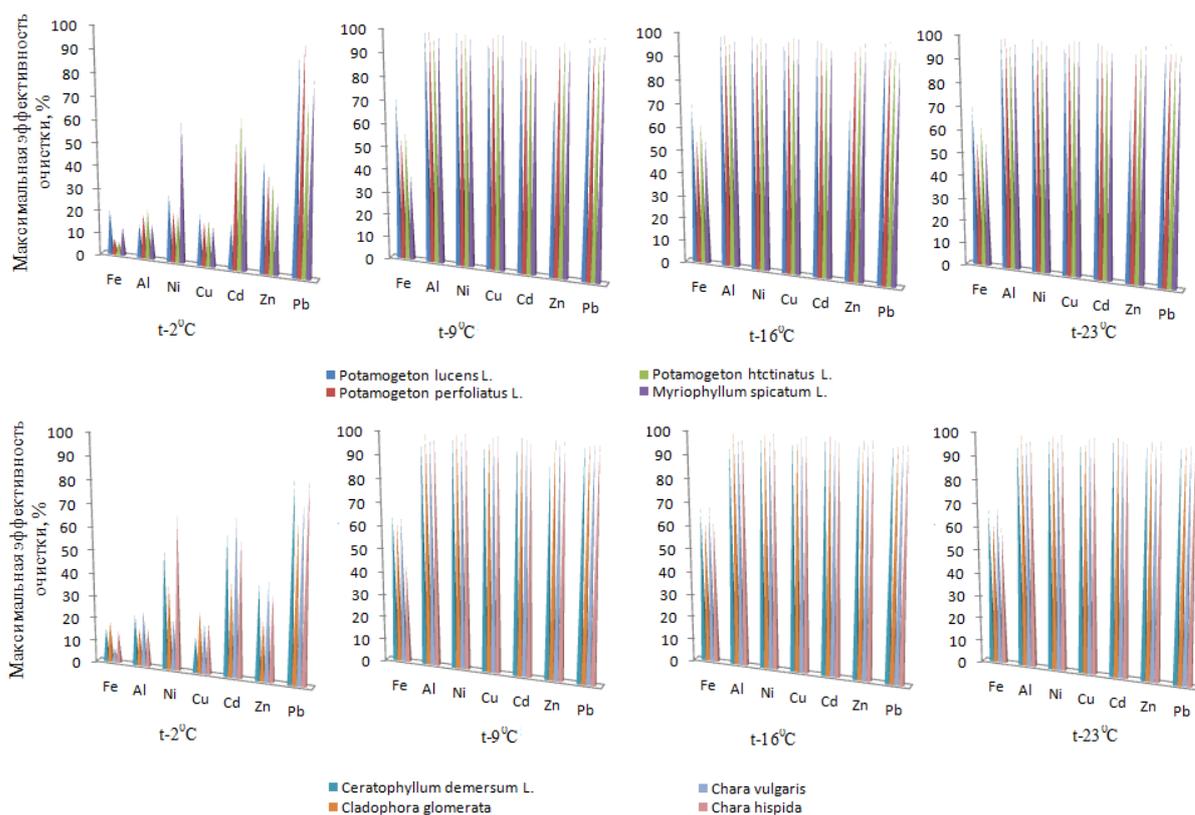


Рисунок 5.32 – Максимальная степень очистки воды от ионов ТМ гидрофитами при различных диапазонах температур

Таким образом, подтверждается, что исследуемая водная растительность достаточно интенсивно вовлекает в миграционные циклы исследуемые металлы. Такая способность исследуемых металлов накапливаться в водной растительности связана с их участием в процессах метаболизма. Эти элементы входят в состав пигментов, витаминов, ферментов. Возможно, во время активного вегетационного периода они способны преодолевать антиконцентрационные барьеры и в избыточных количествах накапливаться по безбарьерному типу. При обнаружении anomalно высоких концентраций тяжелых металлов в водной растительности металлы накапливаются на поверхности и внутри растений в составе аморфных гидроксидов, сульфидных минералов и самородного вещества.

5.1.3. Способность макрофитов к накоплению тяжелых металлов

Для характеристики процессов фитоэкстракции (накопления) загрязнителей в растениях используют не только абсолютные содержания веществ в

растительных тканях, но и значение коэффициента биологического поглощения или коэффициента накопления элементов. Коэффициент накопления элемента (A_x) – это величина, которая рассчитывается как отношение концентрации элемента в золе водных растений к его содержанию в водном растворе (по формуле 2.1).

Коэффициент накопления свидетельствует о наличии факта «контроля» со стороны растений за поступлением загрязнителей в метаболически важные центры и позволяет косвенно судить о степени доступности элемента в среде обитания для растительных организмов и о поведении поллютантов в системе среда обитания – растение.

По величине накопления металлов растения условно подразделяют на макро-, микро- и деконцентраторы [259]. К макроконцентраторам относят растения с $K_n > 2$, к микроконцентраторам – с $K_n = 1-2$ и к деконцентраторам – с $K_n < 1$. Один и тот же вид при разных уровнях содержания металлов в водном растворе может одновременно относиться к разным классификационным группам. По характеру накопления и распределения металлов в зависимости от содержания их в среде обитания растения также делят на 3 группы: «накопители» – характеризуются повышенным содержанием металлов в органах независимо от концентрации последних в среде обитания ($K_n > 1$); «индикаторы» – поглощение металлов пропорционально их концентрации в среде обитания ($K_n = 1$); «исключители» – концентрация данного металла поддерживается на постоянно низком уровне независимо от внешних концентраций ($K_n \ll 1$) [17].

С экологической точки зрения важным моментом наших исследований является анализ скорости накопления тяжелых металлов во время инкубирования. Элиминацию растений отслеживали на протяжении 40 суток.

Экспериментально установлено, что существенное влияние на процесс накопления металлов исследуемыми растениями оказывают кислотность среды (Табл. 5.4), температура (Табл. 5.5), сезон года, время вегетации, химическая природа загрязнителя. Такая способность к накоплению, по-видимому, связана с анатомо-морфологическими и физиологическими адаптациями водных

погруженных и полупогруженных растений к водной среде: тонкая листовая пластинка, слабо развитый восковой барьер, редукция покровных, механических тканей, проводящей системы растений.

Для анализа накопления металлов растениями определена биогеохимическая активность видов (БХА), которая представлена суммой коэффициентов биологического поглощения отдельных элементов.

Свободноплавающие гидрофиты (*Ceratophyllum demersum* L., *Cladophora glomerata*) получают минеральное питание преимущественно из воды, поэтому интенсивность накопления в первую очередь зависит от концентрации определенного элемента в воде, а также от активной реакции среды.

Укорененные гидрофиты с плавающими листьями помимо водной массы получают значительную часть химических элементов из донных отложений. Наличие развитой корневой системы и активного транспорта из корней к листьям позволяет аккумулировать металлы из донных отложений. Полностью погруженные гидрофиты, как укорененные, так и неукорененные, на протяжении вегетационного сезона могут менять источники поступления вещества в свои ткани: для растений с мощной корневой системой – донные отложения, а для растений, не имеющих связи с грунтом, – водная масса. Это позволяет при проектировании биологических инженерных сооружений выбирать виды водной растительности с высокой накопительной активностью.

Наиболее интенсивным накоплением, по усредненным данным, отличаются следующие виды: рдест пронзеннолистный (*Potamogeton perfoliatus* L.), уруть колосистая (*Myriophyllum spicatum* L.), рдест гребенчатый (*Potamogeton pectinatus* L.), кубышка жёлтая (*Nuphar luteum* (L.)), рогоз узколистный (*Typha angustifolia*), рдест блестящий (*Potamogeton lucens* L.), – далее следуют кладофора сборная (*Cladophora glomerata*), хара обыкновенная (*Chara vulgaris*).

Таблица 5.4 – Биогеохимическая активность видов при различных рН и уравнения ее зависимостей

Растения	БХА (рН)				Уравнения зависимостей
	2,5	4,2	7,2	9,2	
<i>Acorus calamus</i>	0,68	329,9	2917,7	312,1	$A_x = -177.58 \cdot \text{PH}^2 + (2252.1001 \cdot \text{PH} + (-4996.1571))$
<i>Typha angustifolia</i>	1,45	553,0	2049,0	5791,9	$A_x = 169.1045 \cdot \text{PH}^2 + (-1167.0777 \cdot \text{PH} + (2058.891))$
<i>Comarum palustre</i>	2,91	589,1	4603,4	4102,4	$A_x = -82.8015 \cdot \text{PH}^2 + (1698.2694 \cdot \text{PH} + (-4163.3353))$
<i>Potamogeton natans</i> L.	10,02	881,2	2315,2	2381,0	$A_x = -52.7477 \cdot \text{PH}^2 + (989.1879 \cdot \text{PH} + (-2200.9179))$
<i>Nuphar luteum</i> (L.)	2,64	700,5	4148,9	5231,8	$A_x = 2.2059 \cdot \text{PH}^2 + (816.656 \cdot \text{PH} + (-2283.6691))$
<i>Potamogeton lucens</i> L.	1,4	125,4	135,6	125,2	$A_x = -7.5262 \cdot \text{PH}^2 + (103.6266 \cdot \text{PH} + (-199.8004))$
<i>Potamogeton perfoliatus</i> L.	1,89	2528,2	1953,9	6551,3	$A_x = 118.4047 \cdot \text{PH}^2 + (-597.8951 \cdot \text{PH} + (1464.5253))$
<i>Potamogeton pectinatus</i> L.	1,77	4648,0	3175,1	2786,6	$A_x = -271.5988 \cdot \text{PH}^2 + (3427.643 \cdot \text{PH} + (-6252.6973))$
<i>Myriophyllum spicatum</i> L.	2,4	6887,0	3484,8	2753,2	$A_x = -404.3166 \cdot \text{PH}^2 + (4861.6859 \cdot \text{PH} + (-8584.3216))$
<i>Ceratophyllum demersum</i> L.	1,8	1033,7	1175,1	1034,3	$A_x = -65.9624 \cdot \text{PH}^2 + (904.6059 \cdot \text{PH} + (-1768.2777))$
<i>Cladophora glomerata</i>	4,4	666,3	765,3	625,6	$A_x = -45.1027 \cdot \text{PH}^2 + (608.1342 \cdot \text{PH} + (-1188.2944))$
<i>Chara vulgaris</i>	2,7	380,5	990,4	4494,8	$A_x = 170.4386 \cdot \text{PH}^2 + (-1393.4397 \cdot \text{PH} + (2680.9048))$
<i>Chara hispida</i>	3,2	608,8	741,4	1422,4	$A_x = 3.4671 \cdot \text{PH}^2 + (143.3198 \cdot \text{PH} + (-272.7247))$

Таблица 5.5 – Биогеохимическая активность видов при различных температурах и уравнения ее зависимостей

Растения	БХА (Т, °С)				Уравнения зависимостей
	2	9	16	23	
<i>Acorus calamus</i>	209,3	2137,8	5115,2	1586,5	$A_x = 3881.2711 \cdot \exp(-4.0961/T)$
<i>Typha angustifolia</i>	15,6	4697,8	7238,0	5994,2	$A_x = 8810.1524 \cdot \exp(-5.6468/T)$
<i>Comarum palustre</i>	5,95	4807,9	6695,9	3634,6	$A_x = 6541.8276 \cdot \exp(-4.055/T)$
<i>Potamogeton natans</i> L.	45,4	3225,3	1037,1	2875,7	$A_x = 2937.6524 \cdot \exp(-3.5116/T)$
<i>Nuphar luteum</i> (L.)	10,7	3004,5	7160,6	6680,7	$A_x = 11764.4146 \cdot \exp(-10.7778/T)$
<i>Potamogeton lucens</i> L.	14,8	14544,1	7479,7	3345,3	$A_x = 9238.8858 \cdot \exp(-2.403/T)$
<i>Potamogeton perfoliatus</i> L.	47,2	33776,2	30979,3	4951,2	$A_x = 26039.0163 \cdot \exp(-2.6129/T)$
<i>Potamogeton pectinatus</i> L.	6,8	6648,3	38766,3	5354,2	$A_x = 25113.5339 \cdot \exp(-5.664/T)$
<i>Myriophyllum spicatum</i> L.	8,8	19151,2	26402,4	5183,6	$A_x = 20110.1537 \cdot \exp(-3.151/T)$
<i>Ceratophyllum demersum</i> L.	9,8	448,2	962,2	235,8	$A_x = 705.7642 \cdot \exp(-3.9238/T)$
<i>Cladophora glomerata</i>	4,6	5560,4	9155,9	5088,1	$A_x = 8949.0108 \cdot \exp(-4.5739/T)$
<i>Chara vulgaris</i>	20,6	4292,9	5566,5	4179,6	$A_x = 6306.7014 \cdot \exp(-4.5048/T)$
<i>Chara hispida</i>	16,4	3044,9	5573,6	4236,5	$A_x = 6600.7864 \cdot \exp(-6.2372/T)$

По накопительной способности металлов растения сабельник болотный (*Comarum palustre*), хара щетинистая (*Chara hispida*), рдест плавающий (*Potamogeton natans* L.) и аир обыкновенный (*Acorus calamus*) занимают промежуточное положение. Накопление тяжелых металлов в роголистнике темно-зеленом (*Ceratophyllum demersum* L.) относительно низкое.

Математическое моделирование зависимостей накопления металлов макрофитами от представленных нами факторов (Табл. 5.4, 5.5) указывает на то, что зависимости от рН аппроксимированы квадратической функцией, а от температуры – функцией $y=a*\exp(B/T)$.

Обобщенно ряд биогеохимической активности водной растительности наиболее распространенных химических элементов выглядит следующим образом:

pH – 2,5: *Potamogeton natans* L. > *Cladophora glomerata* > *Chara hispida* > *Comarum palustre* > *Chara vulgaris* > *Nuphar luteum* (L.) > *Myriophyllum spicatum* L. > *Potamogeton perfoliatus* L. > *Ceratophyllum demersum* L. > *Potamogeton pectinatus* L. > *Typha angustifolia* > *Potamogeton lucens* L. > *Acorus calamus*.

pH – 4,2: *Myriophyllum spicatum* L. > *Potamogeton pectinatus* L. > *Potamogeton perfoliatus* L. > *Ceratophyllum demersum* L. > *Potamogeton natans* L. > *Nuphar luteum* (L.) > *Cladophora glomerata* > *Chara hispida* > *Comarum palustre* > *Typha angustifolia* > *Chara vulgaris* > *Acorus calamus* > *Potamogeton lucens* L.

pH – 7,2: *Comarum palustre* > *Nuphar luteum* (L.) > *Myriophyllum spicatum* L. > *Potamogeton pectinatus* L. > *Acorus calamus* > *Potamogeton natans* L. > *Typha angustifolia* > *Potamogeton perfoliatus* L. > *Ceratophyllum demersum* L. > *Chara vulgaris* > *Cladophora glomerata* > *Chara hispida* > *Potamogeton lucens* L.

pH – 9,2: *Potamogeton perfoliatus* L. > *Typha angustifolia* > *Nuphar luteum* (L.) > *Chara vulgaris* > *Comarum palustre* > *Potamogeton pectinatus* L. > *Myriophyllum spicatum* L. > *Potamogeton natans* L. > *Chara hispida* > *Ceratophyllum demersum* L. > *Cladophora glomerata* > *Acorus calamus* > *Potamogeton lucens* L.

t – 2 °C: *Acorus calamus* > *Potamogeton perfoliatus* L. > *Potamogeton natans* L. > *Chara vulgaris* > *Chara hispida* > *Typha angustifolia* > *Potamogeton lucens* L. >

Nuphar luteum (L.) > *Ceratophyllum demersum* L. > *Myriophyllum spicatum* L. > *Potamogeton pectinatus* L. > *Comarum palustre* > *Cladophora glomerata*.

t – 9 °C: *Potamogeton perfoliatus* L. > *Myriophyllum spicatum* L. > *Potamogeton lucens* L. > *Potamogeton pectinatus* L. > *Cladophora glomerata* > *Comarum palustre* > *Typha angustifolia* > *Chara vulgaris* > *Potamogeton natans* L. > *Chara hispida* > *Nuphar luteum* (L.) > *Acorus calamus* > *Ceratophyllum demersum* L.

t – 16 °C: *Potamogeton pectinatus* L. > *Potamogeton perfoliatus* L. > *Myriophyllum spicatum* L. > *Cladophora glomerata* > *Potamogeton lucens* L. > *Typha angustifolia* > *Nuphar luteum* (L.) > *Comarum palustre* > *Chara hispida* > *Chara vulgaris* > *Acorus calamus* > *Potamogeton natans* L. > *Ceratophyllum demersum* L.

t – 23 °C: *Nuphar luteum* (L.) > *Typha angustifolia* > *Potamogeton pectinatus* L. > *Myriophyllum spicatum* L. > *Cladophora glomerata* > *Potamogeton perfoliatus* L. > *Chara hispida* > *Chara vulgaris* > *Comarum palustre* > *Potamogeton lucens* L. > *Potamogeton natans* L. > *Acorus calamus* > *Ceratophyllum demersum* L.

Таким образом, рассматриваемые растения являются макроконцентраторами – накопителями, кроме исключительных случаев, когда растения *Acorus calamus*, *Typha angustifolia*, *Potamogeton lucens* L., *Potamogeton perfoliatus* L., *Potamogeton pectinatus* L. и *Ceratophyllum demersum* L. при pH 2,5 имеют значение БХА меньше 2.

Распределение накопленных тяжелых металлов по тканям и органам макрофитов также имеет свои специфические особенности по каждому металлу в отдельности.

В тканях корней медь почти целиком присутствует в комплексных формах, однако в клетки корневой системы она проникает в диссоциированных формах. В свое время Грэхем [96] сопоставил результаты различных исследований, в которых определялись скорости абсорбции меди корневыми системами растений, и установил, что эти скорости сравнимы с наименьшими, полученными для жизненно важных элементов, и изменялись от пикомолей до микромолей в час на грамм сухой массы корней при физиологически нормальных концентрациях меди (0,01–20 мкмоль/л).

Перемещение меди между различными частями растения играет главную роль в ее утилизации. У исследуемых растений-биоаккумуляторов была обнаружена способность корневых тканей удерживать медь от переноса в побеги в условиях как ее дефицита, так и избытка. Подтверждено, что выделение меди из клеток корней в соки ксилемы и флоэмы, где медь находится в подвижных формах, – это ключевой процесс питания вышеуказанных растений медью.

Подвижность меди в растительных тканях сильно зависит от уровня ее поступления, достигая максимума при оптимальном уровне [96]. Медь имеет меньшую подвижность в растениях. Согласно нашим исследованиям, большая доля меди остается в тканях корней и листьев.

Распределение меди в растениях очень изменчиво. В корнях медь связана в основном с клеточными стенками и крайне малоподвижна. В ростках наибольшие концентрации меди обнаруживались всегда в фазе интенсивного роста при оптимальном уровне ее поступления.

Заметная доля меди, присутствующей в зеленых тканях, связана в пластоцианине и в некоторых белковых фракциях. Есть также тенденция к накоплению меди в репродуктивных органах растений, однако ее проявления очень различны для разных видов. Наибольшие концентрации меди обнаружены в листьях исследуемых растений.

Дефицит и токсичность меди по отношению к рассматриваемым растениям не выявлены. Для диагностики применялись визуальные методы, использующие проявляющиеся в растениях симптомы, так как, по-видимому, могут аккумулировать экстремально высокие количества этого элемента в своих тканях.

Форма поступления цинка в корни растений — это ион цинка и гидратированные формы цинка. Могут также потребляться и некоторые другие комплексные ионы и Zn-органические хелаты. Связывание цинка низкомолекулярными органическими соединениями в соках ксилемы и в экстрактах из других растительных тканей может означать, что он очень подвижен в растениях.

В действительности при оптимальном поступлении цинка некоторые виды

растений перемещают заметные количества этого элемента из старых листьев в генеративные органы. Цинк выполняет важные функции в метаболизме растений. Наиболее существенная из них – это вхождение в состав разнообразных энзимов, таких как дегидрогеназы, протеиназы, пептидазы и фосфогидролазы [96]. Основные функции цинка в растениях связаны с метаболизмом углеводов, протеинов и фосфата, а также с образованием ауксина, ДНК и рибосом. Токсичность не выявлена, вероятно, из-за того, что данные виды растений обладают большой толерантностью к цинку и большой способностью к селективному поглощению его из окружающей среды.

Поглощение железа растениями осуществляется метаболическим путем, несмотря на то, что оно может абсорбироваться как в виде Fe^{3+} , Fe^{2+} , так и в виде хелатных форм. Способность корней восстанавливать Fe^{3+} до Fe^{2+} является основой для потребления этого катиона большинством растений. Разделение хелатных форм железа до абсорбции ускоряет восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} на поверхности корней, которые обычно поглощают катион Fe^{2+} . В соках ксилемы железо находится не в хелатных формах, перенос его осуществляется главным образом цитрат-хелатами. В растительных тканях подвижное железо связано с цитратами и растворимым ферредоксином. Перенос железа в тканях растений затруднен. Метаболические функции железа в исследуемых растениях установлены относительно хорошо. Симптомы железистой токсичности не выявлены.

Свинец поглощается корневыми волосками и задерживается в стенках клеток. Свинец извлекается корнями растений из окружающей среды как при низких, так и при высоких его концентрациях, и управляют этим процессом почвенные и растительные факторы.

Субклеточное воздействие свинца на ткани растений связано с ингибированием дыхания и фотосинтеза, вызванным нарушением реакций переноса электронов.

Исследуемые растительные виды способны вырабатывать толерантность к свинцу, которая, по-видимому, связана со свойствами мембран. Лейн и др. [96]

установили, что свинец сильно связывается в стенках клеток, при этом пектиновая кислота становится более активным его сорбентом. Таким образом, свинец существенно влияет на эластичность и пластичность стенок клеток, что ведет к возрастанию твердости тканей.

Отложение свинца на мембранах рассматриваемых растений не нарушает их функции.

Никель, как и другие двухвалентные катионы (Cu^{2+} и Zn^{2+}), способен формировать органические соединения и комплексы. Перенос и накопление никеля метаболически регулируются, этот металл в растениях отличается подвижностью и концентрируется как в листьях и корнях, так и в семенах. Никель быстро и легко извлекается из окружающей среды растениями, и пока его концентрации в растительных тканях не достигнут определенных значений, темпы поглощения положительно коррелируют с содержанием в окружающей среде. Хлороз, а также ослабление роста растений и их повреждение в присутствии никеля в листьях не выявлены.

Кадмий не входит в число необходимых для растения элементов, однако он эффективно поглощается как корневой системой, так и листьями. В некоторых случаях наблюдается линейная корреляция между содержанием Cd в растительном материале и в среде роста.

Наиболее важное биохимическое свойство ионов кадмия – их сильное сродство с сульфгидрильными группами некоторых соединений (уже известны комплексы Cd с металлотионеинподобными протеинами). Видимые симптомы, вызванные содержанием Cd в листьях, в корнях и в семенах, такие как задержка роста, повреждение корневой системы, хлороз листьев, красно-бурая окраска их краев или прожилков, не выявлены.

За период инкубирования концентрация таких металлов, как железо, медь, алюминий, никель, кадмий, цинк, свинец, в тканях растений увеличилась.

Общую картину поглотительных свойств гелофитов по отношению к тяжелым металлам можно рассмотреть на рисунке 5.33.

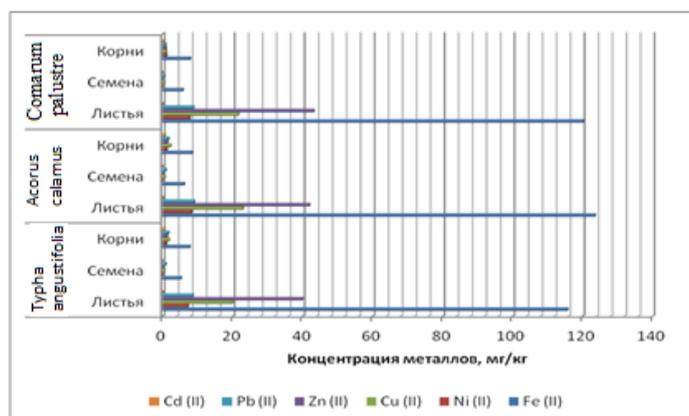


Рисунок 5.33 – Концентрация металлов в вегетативных органах растений, мг/кг

Было установлено, что наибольшая часть металлов после поглощения растениями скапливалась в листьях растений, что позволяет рекомендовать скашивание растений в фиторемедиационных сооружениях для их последующей утилизации.

Результаты электронно-микроскопического исследования

растений доказывают вышеуказанные закономерности распределения металлов по их вегетативным органам (Табл. 5.6, Рис. 5.34).

Таблица 5.6 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа растений

Растение	Среднее содержание элемента, %										
	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe
Comarum palustre (корень)	23,1	42,5	0,4	1,9	4,3	14,2	0,7	н/о	1,2	0,3	11,2
Acorus calamus (корень)	55,4	39,1	н/о	н/о	н/о	3,4	0,3	н/о	1,1	0,3	0,3
Typha angustifolia (корень)	69,8	24,6	н/о	н/о	н/о	1,9	н/о	0,9	1,3	1,5	н/о
Comarum palustre (листья)	30,9	19,1	1,1	н/о	н/о	0,7	2,9	2,7	3,5	0,6	38,3
Acorus calamus (листья)	29,9	22,3	н/о	н/о	9,1	15,2	н/о	н/о	0,3	13,5	9,7
Typha angustifolia (листья)	70,0	18,1	н/о	н/о	0,4	2,5	2,1	1,7	1,1	0,4	3,6

Как известно, представители растительного мира при благоприятных условиях окрашены в зеленый цвет. Основными признаками токсичности являются хлороз и некроз листьев. В наших экспериментах визуальные изменения в сторону угнетения исследуемых видов растений не происходили на протяжении 40 суток, кроме нехарактерного увеличения листовой пластины (Табл. 5.7, 5.8).

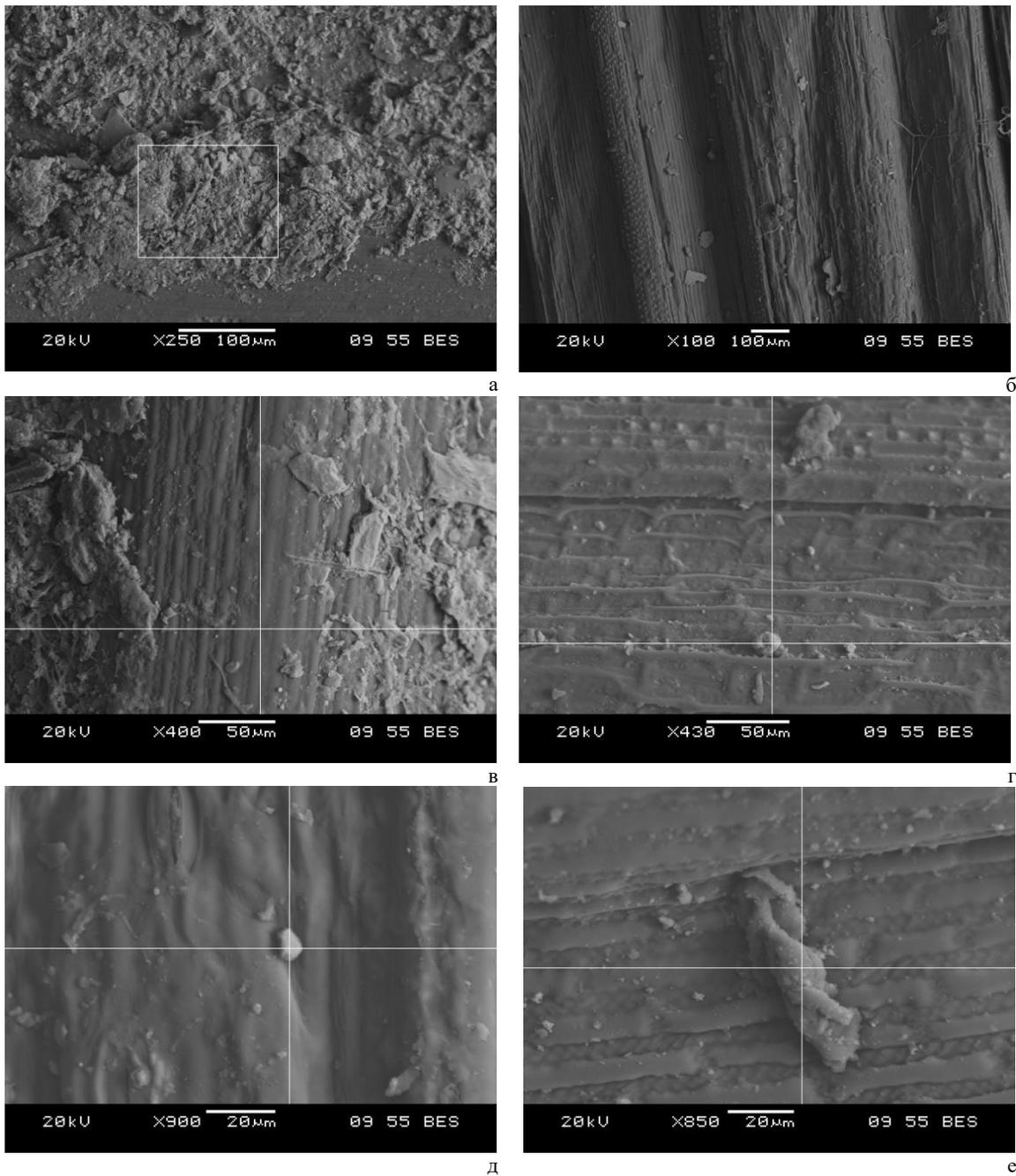


Рисунок 5.34 – Микрорентгеноспектральный анализ растений: а – *Comarum palustre* (корень); б – *Acorus calamus* (корень); в – *Turpha angustifolia* (корень); г – *Comarum palustre* (листья); д – *Acorus calamus* (листья); е – *Turpha angustifolia* (листья)

Таблица 5.7 – Изменение биомассы растений в условиях инкубации с тяжелыми металлами при разных pH

Биомасса растений, г														
Биомасса исходная, кг/м ² опыт / контроль	Биомасса по экспозиции с тяжелыми металлами, кг/м ²				контроль	Δm				контроль	Эффект влияния, %			
	pH 2,5	pH 4,2	pH 7,2	pH 9,2		pH 2,5	pH 4,2	pH 7,2	pH 9,2		pH 2,5	pH 4,2	pH 7,2	pH 9,2
<i>Acorus calamus</i>														
0,03/0,03	0,09	0,13	0,16	0,14	0,19	0,06	0,1	0,13	0,11	0,16	37,5	62,5	81,2	68,7
<i>Typha angustifolia</i>														
0,06/0,06	0,10	0,17	0,18	0,17	0,20	0,04	0,11	0,12	0,11	0,14	28,6	78,6	85,7	78,6
<i>Comarum palustre</i>														
0,03/0,03	0,08	0,14	0,14	0,12	0,19	0,05	0,11	0,11	0,09	0,16	31,2	68,7	68,7	56,2
<i>Potamogeton natans L.</i>														
0,09/0,09	0,12	0,19	0,19	0,17	0,20	0,03	0,10	0,10	0,08	0,11	27,3	90,9	90,9	72,7
<i>Potamogeton lucens L.</i>														
0,07/0,07	0,12	0,16	0,17	0,16	0,22	0,05	0,09	0,10	0,09	0,15	33,3	60,0	66,6	60,0
<i>Nuphar luteum (L.)</i>														
0,1/0,1	0,16	0,20	0,27	0,19	0,29	0,06	0,1	0,17	0,09	0,19	31,6	52,6	89,5	47,4
<i>Potamogeton perfoliatus L.</i>														
0,05/0,05	0,10	0,17	0,16	0,16	0,21	0,05	0,12	0,11	0,14	0,16	31,2	75,0	68,7	87,5
<i>Potamogeton pectinatus L.</i>														
0,07/0,07	0,13	0,17	0,18	0,16	0,22	0,06	0,1	0,11	0,09	0,15	40,0	66,7	73,3	60,0
<i>Myriophyllum spicatum L.</i>														
0,02/0,02	0,09	0,16	0,19	0,17	0,23	0,07	0,14	0,17	0,15	0,21	33,3	66,6	81,0	71,4
<i>Ceratophyllum demersum L.</i>														
0,03/0,03	0,12	0,16	0,15	0,14	0,20	0,09	0,13	0,12	0,11	0,17	52,9	76,5	70,6	64,7
<i>Cladophora glomerata</i>														
0,02/0,02	0,07	0,10	0,12	0,12	0,12	0,05	0,08	0,10	0,10	0,13	38,5	61,5	77,0	77,0
<i>Chara vulgaris</i>														
0,03/0,03	0,09	0,13	0,13	0,11	0,17	0,06	0,10	0,10	0,08	0,14	42,8	71,4	71,4	57,1
<i>Chara hispida</i>														
0,02/0,02	0,08	0,14	0,12	0,10	0,18	0,06	0,12	0,10	0,08	0,16	37,5	75,0	62,5	50,0

Таблица 5.8 – Изменение биомассы растений в условиях инкубации с тяжелыми металлами при разных температурах

Биомасса растений, г															
Биомасса исходная, кг/м ² опыт / контроль	Биомасса по экспозиции с тяжелыми металлами, кг/м ²				контроль	Δm				контроль	Эффект влияния, %				
	t=2 °C	t=9 °C	t=16 °C	t=23 °C		t=2 °C	t=9 °C	t=16 °C	t=23 °C		t=2 °C	t=9 °C	t=16 °C	t=23 °C	
<i>Acorus calamus</i>															
0,03/0,03	0,13	0,18	0,18	0,20	0,23	0,1	0,15	0,15	0,17	0,20	50,0	75,0	75,0	85,0	
<i>Typha angustifolia</i>															
0,06/0,06	0,15	0,20	0,22	0,22	0,21	0,09	0,14	0,16	0,16	0,15	60,0	93,3	106,6	106,6	
<i>Comarum palustre</i>															
0,04/0,04	0,12	0,17	0,18	0,20	0,24	0,08	0,13	0,14	0,14	0,20	40,0	65,0	70,0	70,0	
<i>Potamogeton natans L.</i>															
0,09/0,09	0,13	0,21	0,22	0,22	0,23	0,04	0,12	0,13	0,13	0,14	28,6	85,7	92,8	92,8	
<i>Potamogeton lucens L.</i>															
0,08/0,08	0,14	0,19	0,19	0,19	0,21	0,06	0,11	0,11	0,11	0,13	46,1	84,6	84,6	84,6	
<i>Nuphar luteum (L.)</i>															
0,1/0,1	0,15	0,19	0,23	0,22	0,25	0,05	0,09	0,13	0,12	0,15	33,3	60,0	86,6	80,0	
<i>Potamogeton perfoliatus L.</i>															
0,05/0,05	0,17	0,19	0,19	0,21	0,27	0,12	0,14	0,14	0,16	0,22	54,5	63,6	63,6	72,7	
<i>Potamogeton pectinatus L.</i>															
0,07/0,07	0,12	0,14	0,20	0,20	0,24	0,05	0,07	0,13	0,13	0,17	29,4	41,2	76,5	76,5	
<i>Myriophyllum spicatum L.</i>															
0,03/0,03	0,10	0,19	0,23	0,21	0,25	0,07	0,16	0,20	0,18	0,22	38,8	72,7	90,9	81,8	
<i>Ceratophyllum demersum L.</i>															
0,02/0,02	0,11	0,14	0,19	0,20	0,23	0,09	0,11	0,17	0,18	0,21	42,8	52,4	80,9	85,7	
<i>Cladophora glomerata</i>															
0,02/0,02	0,08	0,13	0,17	0,17	0,20	0,06	0,11	0,15	0,15	0,18	33,3	61,1	83,3	83,3	
<i>Chara vulgaris</i>															
0,03/0,03	0,12	0,16	0,16	0,18	0,19	0,09	0,13	0,13	0,15	0,16	56,2	81,2	81,2	93,7	
<i>Chara hispida</i>															
0,03/0,03	0,09	0,15	0,17	0,18	0,20	0,06	0,12	0,14	0,15	0,17	35,3	70,6	82,3	88,2	

Отмечено, что в 2/3 случаев при влиянии ионов свинца и многих других металлов у некоторых исследуемых видов водных погруженных растений наблюдалось усиленное развитие корневых волосков. Этот процесс может свидетельствовать о том, что происходит адаптивная реакция растительного организма на избыток элементов в среде, так как известно [205, 206], что корневые волоски способны служить резервуаром для складирования токсических и других веществ.

5.1.3.1. Моделирование оптимальных условий очистки поверхностных стоков от тяжелых металлов в биологическом пруду

Для определения оптимальной степени очистки поверхностного стока, а также выявления необходимой массы растений на 1 м² в биологическом пруду был спланирован и проведен трехфакторный эксперимент. Варьируемыми факторами являлись зависимость степени очистки Y от массы растений X_1 (0,14–0,17 кг/м²), концентрации катионов X_2 (в диапазоне концентрации катионов от 33,8 до 273,6 мг/л) и рН раствора X_3 (4,2–9,2). План эксперимента представлен в таблице 5.9.

Таблица 5.9 – План-матрица эксперимента

Факторы			
X1 (масса растений, кг/м ²)	X2 (концентрация катионов, мг/л)	X3 (рН раствора)	Y степень очистки, %
0,16	44,8	7,2	99,9
0,17	33,8	4,2	88,1
0,17	33,8	9,2	88,1
0,14	33,8	9,2	96,4
0,14	33,8	4,2	96,4
0,14	273,6	4,2	42,2
0,14	273,6	9,2	42,2
0,17	273,6	9,2	43,3
0,17	273,6	4,2	43,3
0,17	44,8	7,2	90,5
0,16	33,8	7,2	99,7
0,14	44,8	7,2	99,9
0,16	273,6	7,2	51,9
0,16	44,8	9,2	99,9
0,16	44,8	4,2	99,9

Результаты расчета показателей эксперимента приведены в таблице 5.10.

Таблица 5.10 – Коэффициенты регрессии в уравнениях зависимостей массы растения, концентраций катионов металлов в стоках и рН раствора

B(0) =	-746,123	N	Yфакт	Yрасч
B(1) =	11073,53	1	99,9	100,9
B(2) =	0,024035	2	88,1	87,9
B(3) =	2,943596	3	88,1	87,9
B(11) =	-36804,4	4	96,4	96,7
B(22) =	-0,00145	5	96,4	96,7
B(33) =	-0,21112	6	42,2	42,2
B(12) =	1,382278	7	42,2	42,3
B(13) =	-0,75964	8	43,3	43,4
B(23) =	3,02E-05	9	43,3	43,4
FR	2,33534	10	90,5	90,8
		11	99,7	99,5
		12	99,9	99,1
		13	51,9	51,6
		14	99,9	99,6
		15	99,9	99,7

Зависимость степени очистки поверхностных стоков от массы растений и концентрации катионов металлов в графической форме представлена на рисунке 5.35.

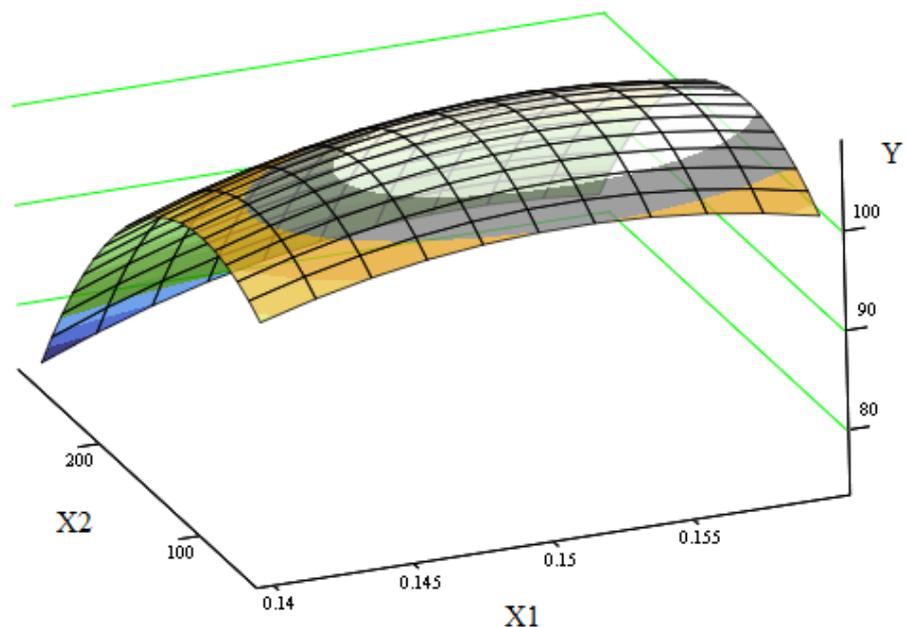


Рисунок 5.35 – Зависимость степени очистки стоков (%) от массы растений и концентрации катионов (33,8 до 273,6 мг/л) в растворе ($F_0 = 2,33 < F_{\text{табл}} = 5,3$), при:
 $S_{\text{эксп.}} \% = -746,123 + 11073,53X_1 + 0,02X_2 + 2,94X_3 - 36804,4X_1^2 - 0,001X_2^2 - 0,21X_3^2 + 1,38X_1 X_2 - 0,76X_1 X_3$

Установлено, что степень очистки загрязненного поверхностного стока катионами металлов возрастает с увеличением массы растений. Максимальная очистка предлагаемыми макрофитами предполагается при массе растений в биологическом пруду от 0,15 до 0,16 кг/м².

5.1.4. Влияние тяжелых металлов на процесс фотосинтеза водных погруженных растений

Фотосинтезом называется совокупность окислительно-восстановительных процессов, при которых из неорганических веществ образуются сложные органические соединения, при этом данные процессы идут с использованием солнечной энергии в присутствии хлорофилла.

Фотосинтез реализуется в организмах растений (в листьях и других зеленых органах) на свету в присутствии хлорофилла и состоит из двух фаз: световой (для ее протекания необходим солнечный свет) и темновой (она может протекать как на свету, так и в темноте, то есть для ее осуществления свет не является необходимым).

Катализатором световой фазы являются две разновидности хлорофилла (А и В) (у зеленых растений и зеленых водорослей) или другие пигменты, например, фикоэритрин у красных водорослей.

Роль светоактивного пигмента состоит в том, что хлорофилл поглощает квант света (фотон) с определенным уровнем энергии и превращается в возбужденный хлорофилл [258].

Наиболее общие проявления действия тяжелых металлов на растения – это ингибирование фотосинтеза, возможное нарушение транспорта ассимилятов и минерального питания, изменение водного и гормонального статусов организма и торможение роста [121].

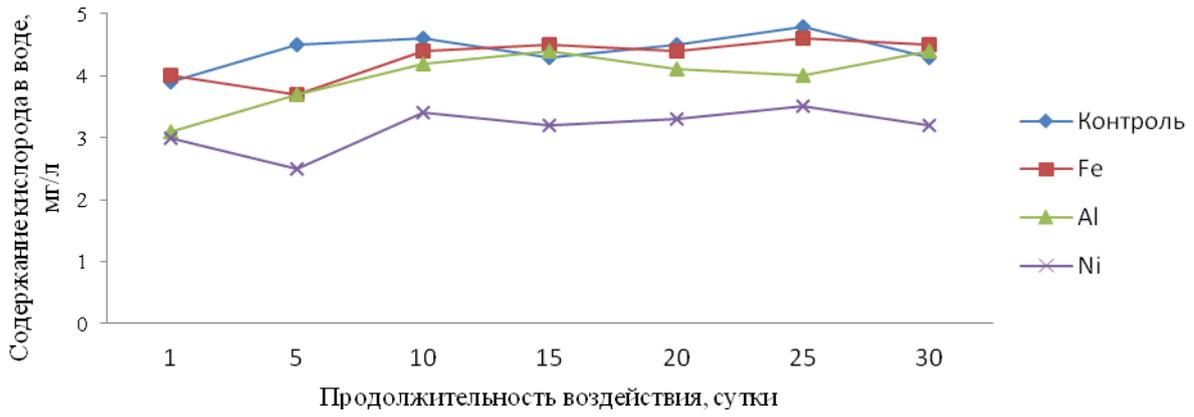


Рисунок 5.36 – Содержание кислорода в воде на 1 г сырого веса *Potamogeton natans* L. в период инкубации

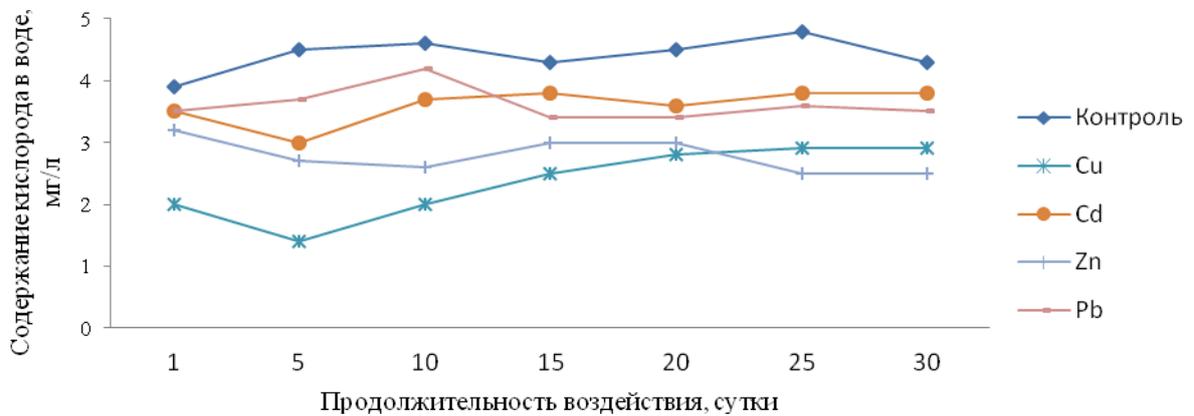


Рисунок 5.37 – Содержание кислорода в воде на 1 г сырого веса *Potamogeton natans* L. в период инкубации

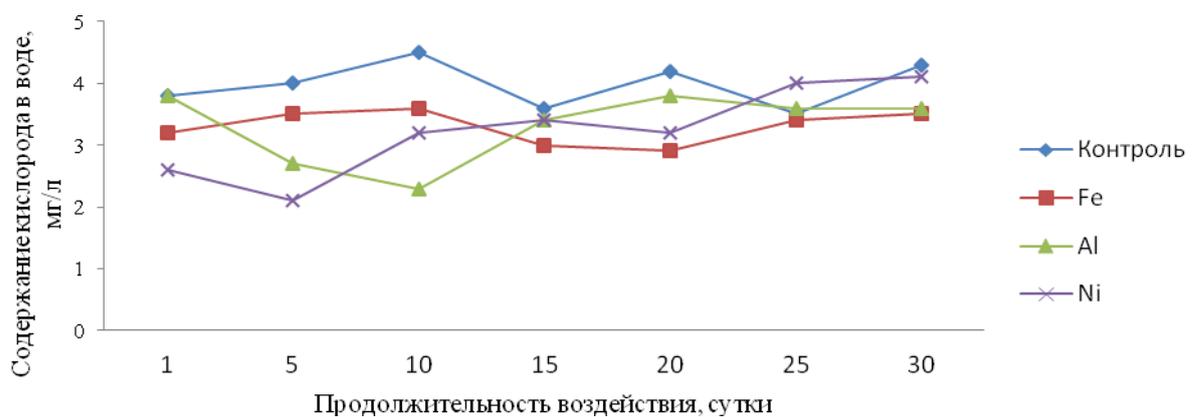


Рисунок 5.38 – Содержание кислорода в воде на 1 г сырого веса *Nuphar luteum* (L.) в период инкубации

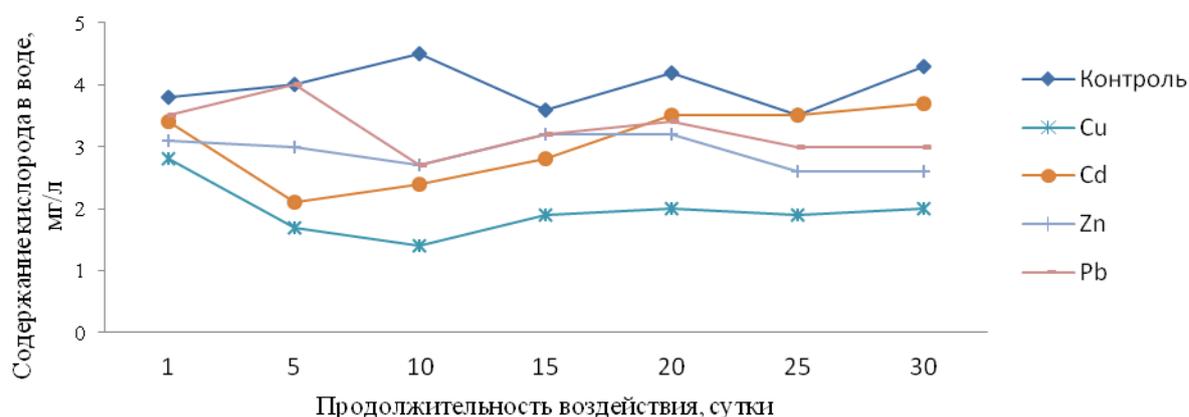


Рисунок 5.39 – Содержание кислорода в воде на 1 г сырого веса *Nuphar luteum* (L.) в период инкубации

Добавление ионов меди в среду привело к снижению количества выделенного кислорода на 32,5–48,7 % (*P. natans* L.) и на 26,3–57,5 % (*N. luteum* (L.)) в сравнении с контролем (Рис. 5.36–5.39). Ионы железа, алюминия, никеля и свинца в малой степени влияют на процесс фотосинтеза, тем самым не нарушают ультраструктуру хлоропластов, не тормозят синтез фотосинтетических ферментов и не снижают количество хлорофилла, пластохинона и каротиноидов, не вызывают дефицит CO_2 из-за закрывания устьиц. Типичным результатом действия ионов меди, цинка на *Potamogeton natans* L., *Nuphar luteum* (L.) является незначительное уменьшение содержания хлорофилла.

В присутствии меди в *Potamogeton natans* L., *Nuphar luteum* (L.) выявлено незначительное снижение активности ключевых ферментов фотосинтеза РубФ-карбоксилазы и ФЕП-карбоксилазы.

5.1.5. Влияние тяжелых металлов на выход электролитов из клеток листьев водных погруженных растений

Многие абиотические факторы среды, к которым растение эволюционно не приспособлено, могут оказывать стрессовое воздействие на организм. При этом растения испытывают явные нарушения физиологических функций, что проявляется в изменении метаболизма и внешних повреждениях. Для того чтобы оценить степень повреждения, используют разнообразные визуальные, физиологические, биохимические показатели, которые, однако, развиваются в

течение долгого периода после стрессового воздействия и не вполне адекватно отражают реакцию растения на него. Одним из наиболее эффективных и быстрых методов является оценка степени повреждения клеточных мембран кондуктометрическим методом. При действии неблагоприятных факторов повышается утечка электролитов из тканей, свидетельствуя о нарушении избирательной проницаемости клеточных мембран. Это может быть связано с нарушением структуры мембран или состояния их липидного комплекса.

Проницаемость мембран и зависящий от нее мембранный потенциал являются важнейшими физиологическими и биохимическими параметрами живой клетки и ее органелл, определяющими их нормальное функционирование.

Барьерные свойства мембран могут быть оценены по выходу электролитов, представляющих собой сумму ионов и органических веществ. Размер мембранной утечки оценивался как процент от суммы электролитов, вышедших из клеток после удаления внеклеточного содержимого, а также экстрагированных кипячением. Методика исследований изложена в [16].

При изучении влияния тяжелых металлов на проницаемость клеточных мембран выявлено, что различные тяжелые металлы вызывали неоднозначные изменения проницаемости мембран (Табл. 5.11). Так, увеличение температуры с 16 до 60 °С в присутствии ионов Cu, Cd, Zn и Pb повышало экзосмос электролитов в дистиллированную воду из высечек листьев *Potamogeton natans* L., *Nuphar luteum* (L.), *Potamogeton lucens* L., *Potamogeton perfoliatus* L., тогда как ионы Fe, Al, Ni лишь незначительно изменяли величину выхода электролитов.

Таблица 5.11 – Выход электролитов из тканей листьев 10-суточной инкубации с ионами тяжелых металлов

Вариант	t, °C	Утечка электролитов, %					
		Potamogeton natans L	Nuphar luteum (L.)	Potamogeton lucens L.	Potamogeton perfoliatus L.	Chara vulgaris	Chara hispida
Контроль	2	0,5±0,5	1,9±0,2	0,9±0,4	0,6±0,1	0,4±0,5	0,5±0,3
	9	1,8±0,2	3,7±0,1	2,4±0,3	2,1±0,2	1,5±0,1	1,9±0,5
	16	3,2±0,5	4,3±0,01	3,8±0,2	3,3±0,4	2,7±0,3	3,0±0,2
	23	6,3±0,1	7,1±1,2	6,7±1,4	6,9±0,8	5,6±1,1	6,6±0,1
	60	52,1±1,1	60,4±1,0	59,0±0,3	64,1±1,3	51,1±0,2	61,1±1,1
Fe	2	1,1±0,2	2,0±0,3	1,9±0,1	1,7±0,3	1,7±0,6	0,9±0,5
	9	2,7±0,9	3,7±0,1	3,3±0,2	2,9±0,5	3,3±0,7	2,3±0,1
	16	3,9±1,8	5,1±0,2	4,9±0,6	4,2±0,1	4,5±0,2	3,9±0,2
	23	7,0±0,3	7,9±0,6	7,3±0,3	6,1±0,6	6,9±0,1	5,8±0,3
	60	59,3±1,4	61,8±3,5	60,3±1,3	65,5±1,0	59,8±1,1	65,2±1,4
Al	2	1,4±0,2	2,1±0,1	1,7±0,3	2,1±0,3	1,3±0,3	1,4±0,3
	9	2,7±0,5	3,5±0,9	3,2±0,2	3,4±0,5	2,5±0,1	2,9±0,1
	16	4,0±0,1	5,1±1,3	4,6±0,5	4,9±0,3	4,1±0,2	4,5±0,2
	23	7,2±0,8	7,1±1,0	7,9±0,3	8,1±0,2	7,4±0,1	7,7±0,1
	60	54,6±0,4	62,3±0,2	60,9±2,3	66,2±0,7	60,3±1,5	65,8±0,3
Ni	2	4,2±1,2	4,5±1,0	3,3±0,5	1,5±0,7	1,7±0,6	0,7±0,3
	9	8,7±0,9	7,3±1,2	5,7±1,3	4,1±0,2	4,6±1,2	3,1±0,1
	16	10,5±1,0	9,6±0,8	8,1±1,5	6,6±0,8	7,4±1,0	6,0±0,3
	23	15,5±0,7	14,3±0,1	12,9±2,1	12,1±0,3	12,1±1,3	11,4±0,1
	60	64,4±3,5	70,7±1,7	68,3±0,2	72,4±1,5	67,6±0,3	71,5±1,2
Cu	2	5,1±0,1	6,0±0,2	4,2±0,3	2,8±0,3	3,4±1,2	1,8±0,4
	9	8,4±0,3	8,7±0,3	7,1±0,9	5,5±0,5	6,2±1,0	4,7±0,5
	16	10,9±0,1	11,0±0,1	9,5±1,2	8,0±0,2	9,0±1,3	7,6±0,1
	23	16,0±0,4	15,8±0,7	14,4±0,1	13,6±0,0	13,9±0,3	13,1±0,2
	60	72,8±1,8	79,1±1,3	76,7±0,4	80,8±3,2	76,0±0,2	80,2±0,2
Cd	2	4,6±0,3	5,2±0,6	3,9±1,1	5,7±0,2	3,5±1,3	4,6±1,0
	9	8,0±0,6	8,1±0,2	6,3±1,2	8,5±0,5	6,3±1,1	7,5±1,2
	16	10,3±0,2	10,4±0,7	9,9±1,0	11,4±0,7	9,1±1,4	10,9±0,5
	23	15,4±3,2	17,2±0,3	15,8±0,6	17,0±0,1	14,9±0,3	16,5±0,2
	60	71,2±1,9	78,5±0,3	78,1±0,3	84,2±1,3	77,6±0,2	83,7±1,1
Zn	2	1,8±0,5	2,4±0,7	1,8±0,2	1,1±0,6	0,7±0,2	0,5±0,3
	9	3,9±1,0	4,7±0,2	4,2±0,4	3,6±1,0	3,3±0,7	2,7±1,0
	16	6,0±0,9	7,0±0,8	6,6±0,0	6,1±1,1	6,1±0,3	5,6±1,3
	23	10,8±0,0	11,6±1,1	11,2±0,6	11,4±0,8	10,5±0,2	10,6±0,3
	60	78,7±0,2	87,0±0,9	85,6±0,1	90,7±2,1	85,0±0,3	89,7±1,1
Pb	2	6,2±0,3	6,9±0,7	5,9±0,3	7,1±0,9	6,4±1,4	5,6±1,2
	9	9,8±0,5	10,1±0,4	8,3±0,7	9,6±1,3	9,8±1,1	9,9±1,0
	16	12,9±0,1	14,0±0,3	13,5±0,3	13,0±0,1	13,0±0,1	12,8±1,2
	23	22,3±2,1	23,1±0,1	22,7±0,9	22,9±1,5	21,9±0,2	22,0±0,0
	60	80,4±0,7	88,1±1,2	86,7±2,3	91,8±0,5	85,9±1,2	90,9±1,3

5.2. Фитоэкстракция тяжелых металлов из почв многолетними растениями

Особое место среди функциональных способностей зеленых насаждений и многолетних трав в улучшении условий окружающей среды на техногенно-загрязненных территориях занимают не только пылеосаждение и газопоглощение растениями, но и накопление загрязнителей через корневую систему [1, 6, 34, 35, 40, 62, 101, 113, 240, 373 и др.].

Распределение тяжелых металлов по поверхности почвы в целом и почв водосборных территорий определяется многими факторами. Оно зависит от особенностей источников загрязнения, метеорологических особенностей региона, геохимических факторов и ландшафтной обстановки в целом [210, 124, 126, 125, 155, 186, 214].

Многолетние травы и древесные насаждения характеризуются избирательно-селективной способностью к различным загрязняющим веществам [374]. При превышении концентрацией загрязняющих веществ допустимых норм происходит разрушение клетки, которое может привести к ухудшению физиологических и других процессов в клетке [5].

Все живые организмы выполняют концентрационную функцию, которая неразрывно связана с нахождением элементов в среде обитания. Эта неразрывность связи была доказана еще в 30-е годы 20 века в работах А.П. Виноградова [28, 29]. Химический состав растений, как известно, отражает элементный состав почв. В своей жизнедеятельности растения контактируют только с доступными формами тяжелых металлов, количество которых, в свою очередь, тесно связано с буферностью почв. Однако способность почв связывать и инактивировать тяжелые металлы имеет свои пределы, и, когда они уже не справляются с поступающим потоком металлов, определенное значение приобретает наличие у самих растений физиолого-биохимических механизмов, препятствующих их поступлению. Механизмы устойчивости растений к избытку тяжелых металлов могут проявляться по разным направлениям: одни виды способны накапливать высокие концентрации металлов, но проявлять к ним

толерантность; другие стремятся снизить их поступление путем максимального использования своих барьерных функций. Для большинства растений первым барьерным уровнем являются корни, где задерживается наибольшее количество тяжелых металлов, следующим – стебли и листья и, наконец, последним – органы и части растений, отвечающие за воспроизводительные функции (чаще всего семена и плоды) [94, 211, 212].

Растения, отражая видовые особенности содержания микроэлементов, несут вместе с тем локальную окраску состава среды их обитания. Концентрация металлов зависит не только от биологических особенностей растений и фазы их развития, но и от экологической ситуации в районе их произрастания [210].

Для снижения скорости потока загрязненного поверхностного стока и очистки почв на территориях горных предприятий и в качестве растений-аккумуляторов нами выбраны такие растения, как боярышник обыкновенный (*Crataegus laevigata* (Poir)), барбарис обыкновенный (*Berberis vulgaris*), бузина красная (*Sambucus racemosa*), шиповник майский (*Rosa cinnamomea* L.), пырей ползучий (*Elytrigia repens*), житняк гребенчатый (*Agropyron cristatum*), овсяница луговая (*Festuca pratensis*) и мятлик луговой (*Poa pratensis*).

Для определения функций накопления и транспортировки тяжелых металлов в корнях и листьях данных растений необходимо провести ряд исследований.

Исследования проводились в сезонном аспекте в течение пяти лет с 2012 по 2016 гг. В полевых условиях создавались ботанические площадки с одновидовым посевом исследуемых трав и кустарников. Площадь каждой площадки составляла 1 м². Верхний слой почвы подвергался рыхлению на глубину от 10 до 15 см с предварительной очисткой. Исследования выполнялись в трехкратной повторности. Посевные качества семян исследовались в соответствии с ГОСТ 12038-84 [52]. Норма высева рассчитывалась по формуле:

$$X = \frac{HП}{Г}, \quad (5.4)$$

где H – норма высева семян в одновидовом посеве при 100%-ной посевной

годности, кг/га; П – доля участия данного вида в травосмеси, %; Г – фактическая посевная годность семян, %.

Норма высева семян исследуемых трав в одновидовом посеве при 100%-ной годности, кг/га бралась по опытно-расчетным нормам для газонных трав, приведенным в монографии А.А. Лаптева [128].

Посевная годность определялась по формуле:

$$\Gamma = \frac{ЧВ}{100}, \quad (5.5)$$

где Ч – чистота, %; В – всхожесть, %.

Определение металлов в золе растений определялось вольтамперометрическим методом.

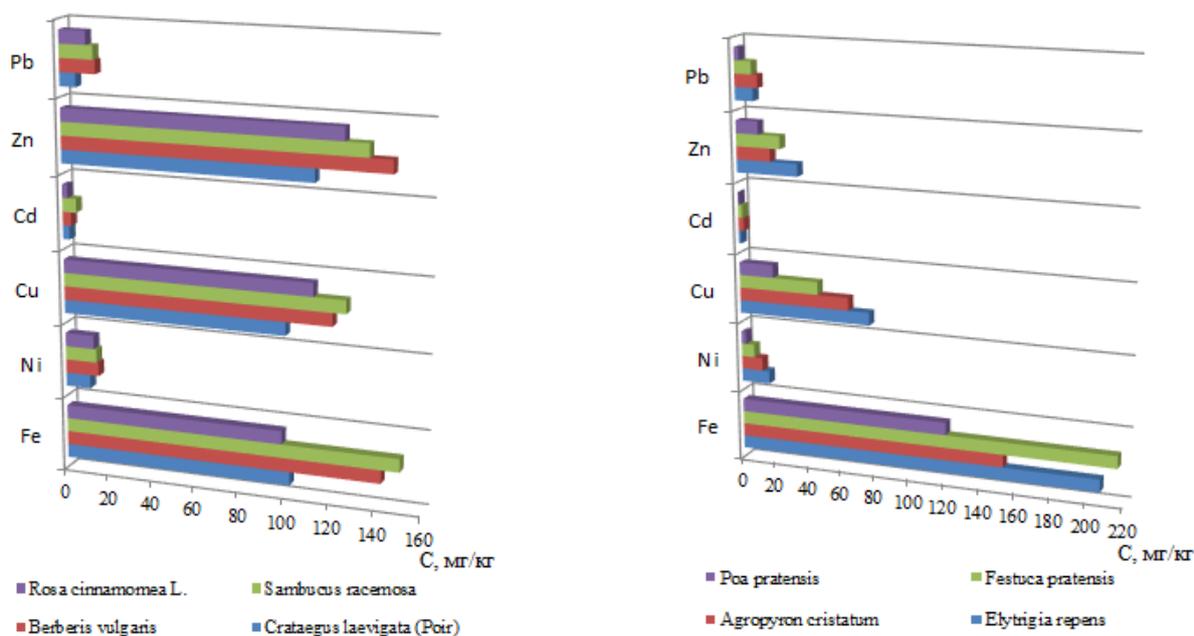


Рисунок 5.40 – Среднесезонные концентрации тяжелых металлов в корнях растений [277]

Существенное накопление тяжелых металлов в корнях кустарниковых растений говорит о том, что поступающий в корни металл депонируется в них и не полностью транспортируется в надземную часть растения. Растения значительно влияют на биодоступность металлов через механизмы высвобождения корнем в ризосферу органических экссудатов, способных образовывать прочные комплексы или хелаты с металлами. Обычно эти соединения представляют собой алифатические или фенольные кислоты, а также

фитосидерофоры [210, 361], кроме того, корень изменяет транспорт растворенных веществ посредством высвобождения ионов H^+ или HCO_3^- , выделения CO_2 в процессе дыхания, экскреции органических веществ, а также в результате изменения концентрации других ионов и растворенных веществ. А.Р. Сибиркина [210] в своей работе указывает, что основная роль в металлоаккумуляции принадлежит тканям коры корней. По мере увеличения относительной роли тканей коры в общей массе корня концентрации металлов возрастают. Связывание тяжелых металлов корнями растений выводит их из активной биогеохимической миграции и является одним из факторов накопления металлов гумусовым горизонтом почвы, где концентрируется основная масса тонких корней.

Несмотря на то, что клеточная стенка клеток корня находится в непосредственном контакте с ионами этих элементов, накопление их зависит от многих физико-химических параметров и в большинстве случаев недостаточно эффективно [342]. Известно, что, образуя хелаты с катионами металлов, корневые экссудаты увеличивают доступность последних для растения. Поскольку в составе корневого экссудата достаточно много различных составляющих, они могут принимать участие в связывании никеля и других тяжелых металлов.

Установлено, что у всех исследуемых травянистых растений металлы из корней транспортируются в расположенные выше органы по сосудам ксилемы с транспирационным током, что согласуется с [367, 344]. Можно предположить, что общий механизм транспорта тяжелых металлов происходит по ксилеме. Кадмий и цинк являются химически сходными элементами, поэтому они могут транспортироваться в растении одинаковыми путями, однако подвижность цинка в сосудах флоэмы выше, чем кадмия. Во флоэмном соке растений транспорт ионов тяжелых металлов осуществляется за счет различных типов лигандов.

Из приведенных данных на рисунке 5.41 видно, что среднесезонная концентрация металлов в листве исследуемых растений увеличивалась к концу вегетационного периода. В течение вегетационного периода средние многолетние значения концентрации металлов варьировали в достаточно высоких пределах.

Сравнительный анализ выявил, что листья *Berberis vulgaris*, *Sambucus racemosa* в больших концентрациях аккумулируют металлы по сравнению с листьями *Crataegus laevigata* (Poir) и *Rosa cinnamomea* L. Исследуемые травы *Elytrigia repens* и *Festuca pratensis* также проявляют значительную аккумуляционную способность к большинству металлов. Что касается меди, кадмия и цинка, то наибольшее поглощение этих металлов зафиксировано у *Agropyron cristatum*.

Распределение тяжелых металлов в листьях исследуемых растений можно представить по каждому из изученных металлов убывающим рядом:

относительно железа: *Festuca pratensis* > *Elytrigia repens* > *Agropyron cristatum* > *Poa pratensis* > *Berberis vulgaris* > *Sambucus racemosa* > *Crataegus laevigata* (Poir) > *Rosa cinnamomea* L.;

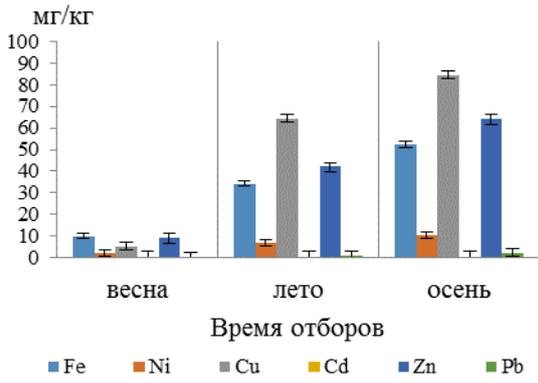
относительно меди: *Berberis vulgaris* > *Sambucus racemosa* > *Crataegus laevigata* (Poir) > *Agropyron cristatum* > *Rosa cinnamomea* L. > *Elytrigia repens* > *Poa pratensis* > *Festuca pratensis*;

относительно никеля: *Elytrigia repens* > *Festuca pratensis* > *Agropyron cristatum* > *Poa pratensis* > *Berberis vulgaris* > *Sambucus racemosa* > *Crataegus laevigata* (Poir) > *Rosa cinnamomea* L.;

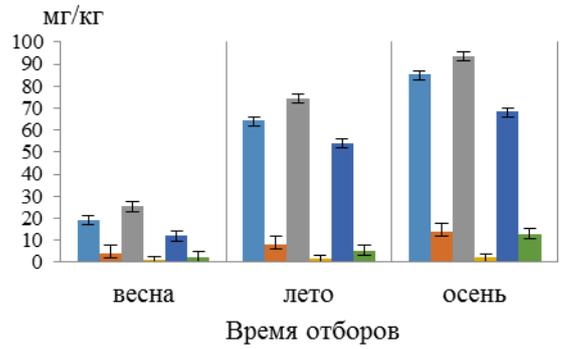
относительно цинка: *Agropyron cristatum* > *Poa pratensis* > *Sambucus racemosa* > *Festuca pratensis* > *Elytrigia repens* > *Rosa cinnamomea* L. > *Berberis vulgaris* > *Crataegus laevigata*;

относительно свинца: *Festuca pratensis* > *Agropyron cristatum* > *Poa pratensis* > *Berberis vulgaris* > *Elytrigia repens* > *Sambucus racemosa* > *Rosa cinnamomea* L. > *Crataegus laevigata* (Poir);

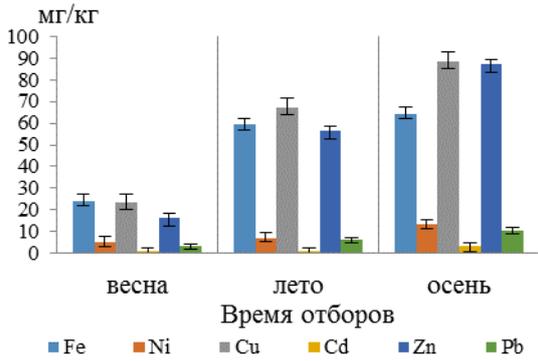
относительно кадмия: *Agropyron cristatum* > *Poa pratensis* > *Festuca pratensis* > *Sambucus racemosa* > *Elytrigia repens* > *Berberis vulgaris* > *Rosa cinnamomea* L. > *Crataegus laevigata*.



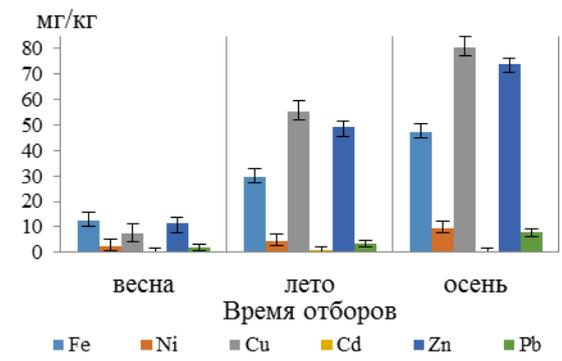
а



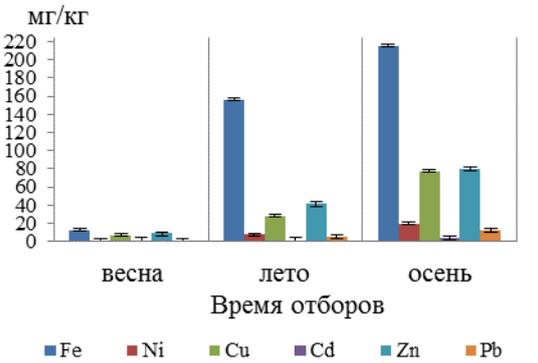
б



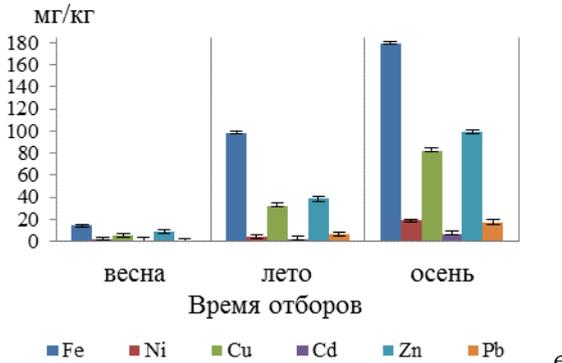
в



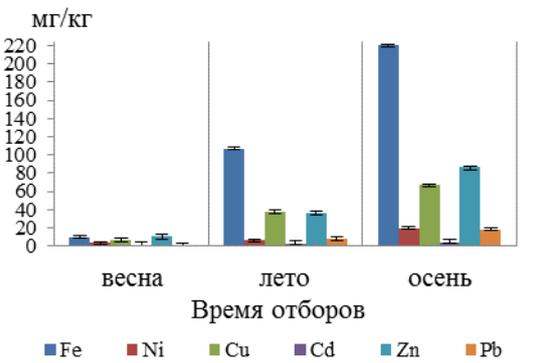
г



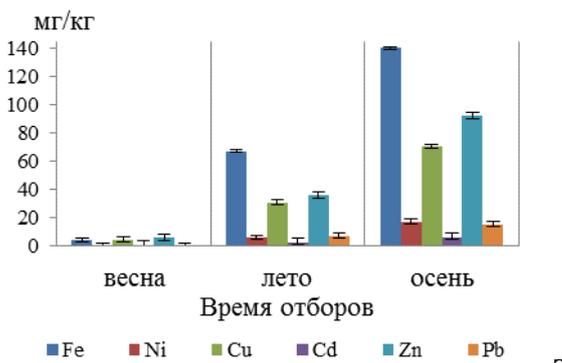
д



е



ж



з

Рисунок 5.41 – Среднесезонные концентрации тяжелых металлов в листе многолетних растений: а – *C. laevigata* (Poir); б – *B. vulgaris*; в – *S. racemose*; г – *R. cinnamomea* L.; д – *E. repens*; е – *A. cristatum*; ж – *F. pratensis*; з – *P. pratensis*

Эта же тенденция проявляется и в накоплении тяжелых металлов плодами исследуемых кустарниковых растений. Выявлено, что накопление металлов в *Berberis vulgaris*, *Sambucus racemosa* выше, чем у *Crataegus laevigata* (Poir) и *Rosa cinnamomea* L (Рис. 5.42).

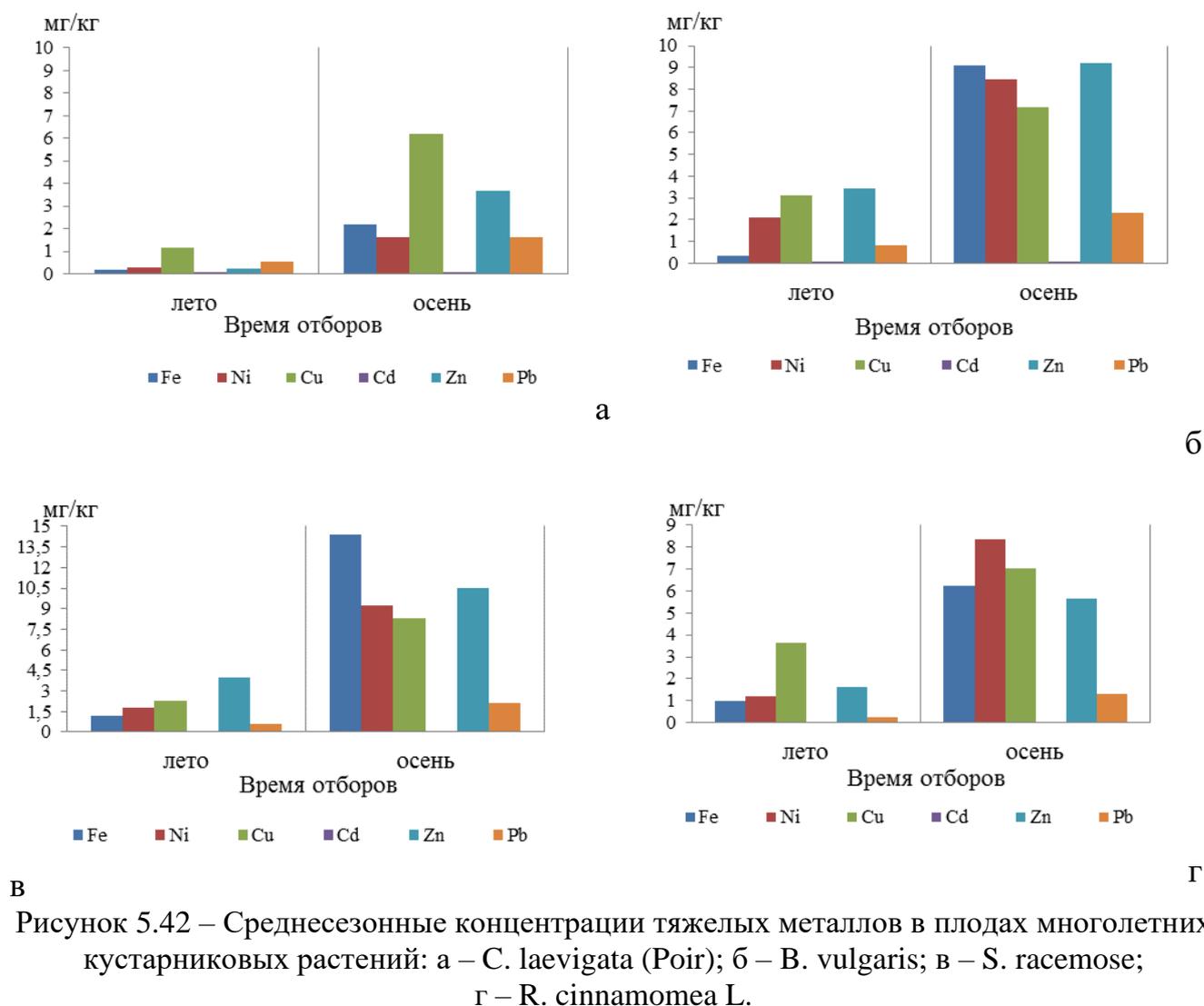


Рисунок 5.42 – Среднесезонные концентрации тяжелых металлов в плодах многолетних кустарниковых растений: а – *C. laevigata* (Poir); б – *B. vulgaris*; в – *S. racemose*; г – *R. cinnamomea* L.

Показателем способности растения к фитоэкстракции веществ в органах может служить коэффициент обогащения, который упоминается в [154, 321, 387].

Сравнение полученных коэффициентов обогащения (биологического потребления) растений показывает, что исследуемые растения «запускают» в трофическую сеть повышенные концентрации таких элементов, как Fe, Ni, Cu, Cd, Zn и Pb.

Из результатов расчета видно, что коэффициент обогащения характеризует антропогенное накопление металлов, так как он в большинстве случаев больше 1.

Таблица 5.12 – Коэффициенты обогащения растений тяжелыми металлами

Химический элемент	Коэффициент обогащения (Ср/Сп)							
	<i>C. laevigata</i> (Poir)	<i>B. vulgaris</i>	<i>S. racemosa</i>	<i>R. cinnamomea</i> L.	<i>E. repens</i>	<i>A. cristatum</i>	<i>F. pratensis</i>	<i>P. pratensis</i>
Fe	0,5	1,1	1,0	0,5	<u>13,9</u>	<u>2,8</u>	<u>26,4</u>	1,3
Ni	0,7	<u>2,3</u>	<u>2,3</u>	1,3	1,9	1,3	1,0	0,6
Cu	<u>2,1</u>	<u>3,8</u>	<u>3,9</u>	<u>2,5</u>	1,3	1,1	0,7	0,5
Cd	0,4	1,4	<u>10,3</u>	0,3	0,7	<u>19,6</u>	1,7	1,5
Zn	1,8	<u>4,0</u>	<u>5,2</u>	<u>2,8</u>	0,7	0,7	0,7	0,6
Pb	0,5	<u>52,5</u>	<u>7,2</u>	<u>2,0</u>	<u>2,4</u>	<u>18,2</u>	<u>6,6</u>	1,3

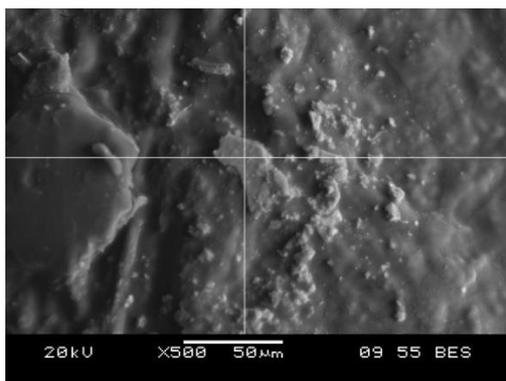
По результатам определения коэффициента обогащения растений отмечена способность к накоплению следующих элементов в убывающем порядке: *Crataegus laevigata* (Poir): Cu>Zn>Ni>(Fe, Pb)>Cd; *Berberis vulgaris*: Pb>Zn>Cu>Ni> Cd>Fe; *Sambucus racemosa*: Cd>Pb>Zn>Cu>Ni>Fe; *Rosa cinnamomea* L.: Zn>Cu> Pb>Ni>Fe>Cd; *Elytrigia repens*: Fe>Pb>Ni>Cu(Zn, Cd); *Agropyron cristatum*: Cd>Pb>Fe>Ni>Cu>Zn; *Festuca pratensis*: Fe>Pb>Cd>Ni>(Zn, Cu); *Poa pratensis*: Cd>(Pb, Fe)>(Ni, Zn)>Cu.

Из вышепредставленных результатов исследований можно выявить некую эффективность выноса тяжелых металлов из почвы, с максимальной концентрацией в осенний период, учитывающей их содержание в почве и вынос надземной биомассой, которая показывает, что высокая эффективность выноса характерна для Cd, Fe и Pb, умеренная – для Cu и Zn и ограниченная – для Ni. Ограничение эффективности выноса Ni объясняется тем, что доза этого металла не приводит к аналогичному увеличению его содержания в надземной биомассе, так как его поступление в нее сдерживается корнем. Поступлению Cu, Cd, Fe, Zn и Pb корень не оказывает значительного сопротивления, и исследуемые растения в этом случае ведут себя как аккумулятор этих элементов. Наиболее эффективными растениями-биоаккумуляторами выступают *Berberis vulgaris*, *Sambucus racemose*, *Elytrigia repens*, *Agropyron cristatum* и *Festuca pratensis*.

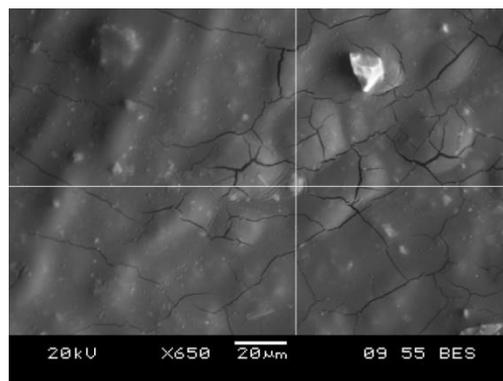
Представленные результаты электронно-микроскопического исследования растений подтверждают механизм распределения тяжелых металлов по вегетативным органам растений (Табл. 5.13, Рис. 5.43–5.45).

Таблица 5.13 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа растений

Растение	Среднее содержание элемента, %													
	C	O	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	P	As	Pb
<i>V. vulgaris</i> (лист)	25,1	38,7	9,2	8,4	8,7	0,2	н/о	н/о	н/о	н/о	9,8	н/о	н/о	н/о
<i>S. racemose</i> (лист)	70,3	7,8	2,3	2,5	9,8	1,4	н/о	1,1	0,3	0,5	3,9	н/о	н/о	н/о
<i>V. vulgaris</i> (стебель)	39,6	40,8	1,5	1,4	6,5	0,6	0,3	0,5	0,3	н/о	5,4	н/о	1,4	1,6
<i>S. racemose</i> (стебель)	57,1	42,4	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	0,3	0,2	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
<i>V. vulgaris</i> (корень)	60,8	34,9	0,3	0,4	1,4	0,3	0,2	0,2	0,5	н/о	1,1	н/о	н/о	н/о
<i>S. racemose</i> (корень)	71,7	20,8	0,9	н/о	н/о	0,6	н/о	2,6	1,9	0,6	н/о	0,9	н/о	н/о

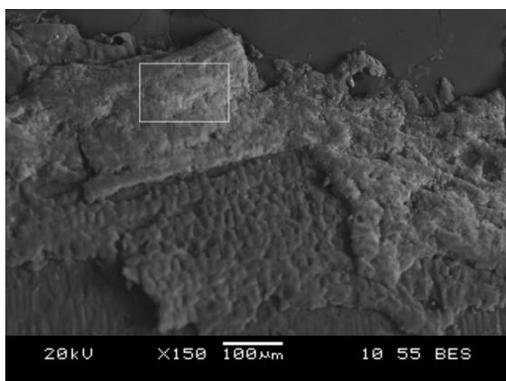


а

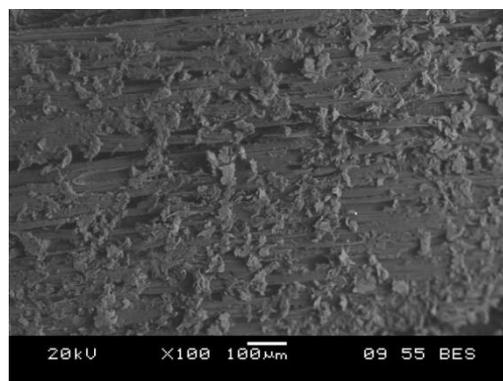


б

Рисунок 5.43 – Микрорентгеноспектральный анализ листа:
а – *V. vulgaris*; б – *Sambucus racemose*



а



б

Рисунок 5.44 – Микрорентгеноспектральный анализ стебля:
а – *V. vulgaris*; б – *Sambucus racemose*

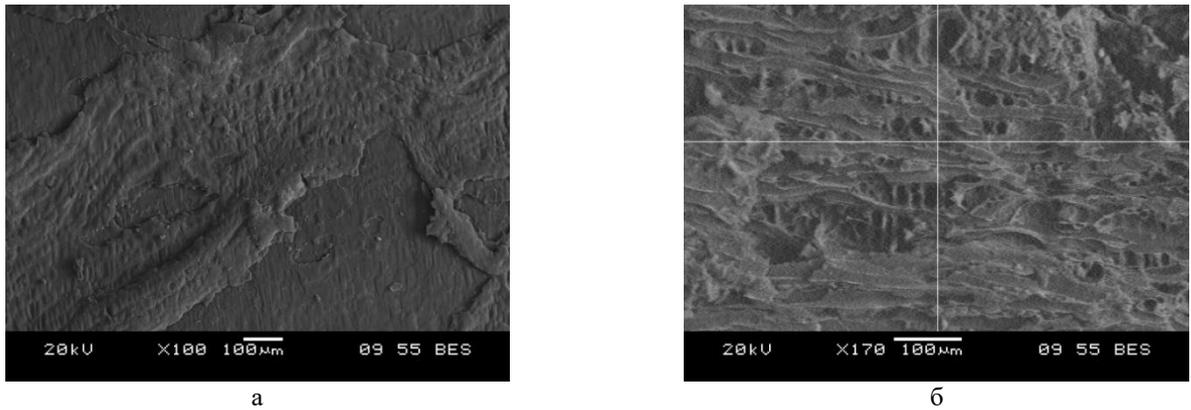


Рисунок 5.45 – Микрорентгеноспектральный анализ корня:
а – *B. vulgaris*; б – *Sambucus racemose*

Таким образом, *Berberis vulgaris*, *Sambucus racemose*, *Elytrigia repens*, *Agropyron cristatum* и *Festuca pratensis* можно отнести к гипераккумуляторам, так как они представляют устойчивость растений к металлам, связанную со способностью концентрировать их в тканях надземных органов, и рекомендуются в качестве элемента технологии ремедиации как поверхностных стоков, так и загрязненных почвогрунтов.

Биомасса растений после выращивания на загрязненных территориях может быть использована как биоруда после сжигания.

В предварительных исследованиях установлено, что озоление биомассы растений можно проводить при температуре 300 °С. Полученная зола может быть переработана в соответствии со справочником [95] как шлаки пиromеталлургическим способом.

Доказано, что очистка загрязненных почв за счет эффективной фитоэкстракции происходит при культивировании барбариса обыкновенного и бузины красной. Наиболее эффективными макроконцентраторами по отношению к железу являются такие многолетние травы, как житняк гребенчатый, пырей ползучий и овсяница луговая.

Применительно к условиям Южного Урала можно рекомендовать для целей фитомайнинга использовать посадки барбариса обыкновенного и бузины красной, посевы житняка, пырея и овсяницы.

5.2.1. Интенсивность транспирации исследуемых растений в процессе фитоэкстракции

Под действием тяжелых металлов нарушается водный статус растения. Замечено, что многие растения в промышленных районах характеризуются меньшей оводненностью тканей и пониженной интенсивностью транспирации, что нарушает тепловой режим листа. Изменение водного статуса растения является следствием многих причин: понижения эффективности осморегуляции, уменьшения эластичности клеточных стенок, нарушения водопоглотительной способности корня [191]. Водопоглотительная способность корня падает вследствие ингибирования формирования новых боковых корней и корневых волосков, замедления линейного роста корня, снижения контакта корневой системы с почвой, торможения транспорта ассимилятов из побегов в корневую систему. Кроме этого, ускоряется отмирание кончика корня, возрастает лигнификация и суберинизация клеток, увеличивается содержание АБК, вызывающей закрывание устьиц.

Данные по транспирации листьев у исследуемых видов представлены на рисунках 5.46 и 5.47. Из данных рисунков видно, что интенсивность транспирации у различных растений неодинакова, так, например, у кустарниковых растений интенсивность транспирации ниже, чем у многолетних трав.

Согласно нашим исследованиям, интенсивность транспирации у многолетних трав значительно выше кустарниковых растений. Так, например, у многолетних трав этот показатель варьирует с 18,06 до 26,3 (2013 г.) и с 20,9 до 32,1 г/дм²/г (2014 г.), а у кустарниковых растений с 10,7 до 18,3 (2013 г.) и с 16,2 до 23,7 г/дм²/г (2014 г.).

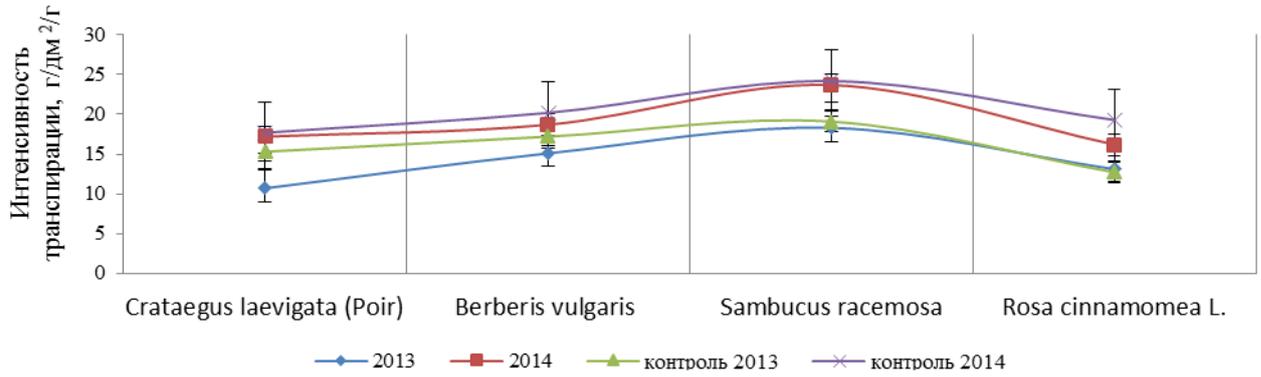


Рисунок 5.46 – Средние показатели интенсивности транспирации листьев кустарниковых растений

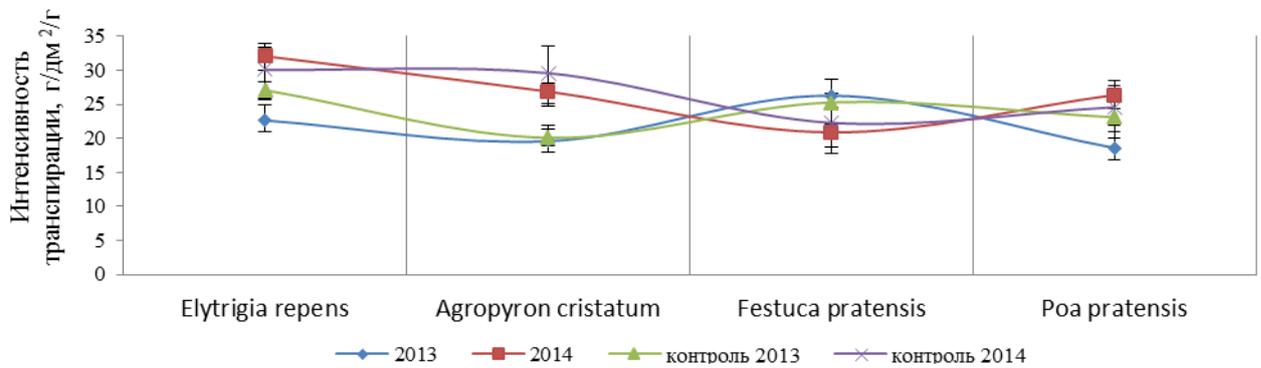


Рисунок 5.47 – Средние показатели интенсивности транспирации листьев многолетних трав

Самая высокая интенсивность транспирации наблюдается у *Festuca pratensis* 26,3 (2013 г.) и у *Elytrigia repens* 32,1 (2014 г.) г/дм²/г. У кустарниковых растений максимальная интенсивность отмечена у *Sambucus racemosa* 18,3 (2013 г.) и 23,7 (2014 г.) г/дм²/г.

Все приведенные исследования говорят о достаточно устойчивой адаптации видов к условиям антропогенного загрязнения и том, что данные виды могут быть рекомендованы в качестве растений-биоаккумуляторов в технологиях фиторемедиации загрязненных тяжелыми металлами поверхностных стоков и почв.

Выводы по главе 5

1. Экспериментальное изучение фитоэкстракционной способности исследуемых макрофитов по отношению к тяжелым металлам при различных рН раствора показало, что максимальная степень фитоэкстракции достигается в интервале рН 4,2–7,2 и варьирует от 36 до 99,9 %. Установлено, что указанный интервал значений рН является оптимальным для наиболее полного протекания процесса накопления металлов в гетерофазной системе водный раствор – растение.

2. Изучение механизма фитоэкстракции металлов из водного раствора в зависимости от температуры среды в пределах от 2 до 23 °С, показало, что при низких температурах степень извлечения ионов металла минимальна, а при повышенных – возрастает. Так, например, хара обыкновенная при температуре 2 °С аккумулирует из водного раствора 6,3 % железа, а при температуре 23 °С – 68,9 %.

3. Исследование способности растений к бионакоплению тяжелых металлов показало, что исследуемые растения-биоаккумуляторы относятся к группе микроконцентраторов-накопителей при рН 4,2–9,2 и температуре от 9 до 23 °С. Биогеохимическая активность таких растений, как рогоз узколистый, кубышка жёлтая, рдест блестящий, рдест пронзеннолистный, рдест гребенчатый, уруть колосистая, кладофора сборная и хара обыкновенная, варьирует от 2490 до 10098 в зависимости от рН и температуры среды, что позволяет рекомендовать их к использованию в технологиях ремедиации сточных вод. Моделирование оптимальных условий очистки поверхностных стоков от тяжелых металлов в биологическом пруду позволило установить рекомендованную массу растений в биологическом пруду в пределах от 0,15 до 0,16 кг/м².

4. Исследование влияния тяжелых металлов на процесс фотосинтеза исследуемых водных погруженных растений показало, что железо, алюминий, никель и свинец в малой степени влияют на процесс фотосинтеза водных растений, не нарушая ультраструктуру хлоропластов, и не тормозят синтез

фотосинтетических ферментов. Содержание меди в водной среде приводит к снижению количества выделенного кислорода в сравнении с контролем на 32,5–48,7 % (рдест плавающий) и на 26,3–57,5 % (кубышка желтая).

5. Исследование выхода электролитов из клеток листьев водных погруженных растений показало зависимость данного процесса от температуры среды. Экспериментально доказано, что воздействие ионов Cu, Cd, Zn и Pb в диапазоне температур с 16 до 60 °С повышает экзосмос электролитов у рдеста плавающего, кубышки желтой, рдеста блестящего, рдеста пронзеннолистного через плазмалемму, что свидетельствует о нарушении барьерных функций в клеточных мембранах.

6. Экспериментальные исследования фитоэкстракции тяжелых металлов из почв многолетними растениями показали, что у исследуемых растений металлы из корней транспортируются в расположенные выше органы по сосудам ксилемы с транспирационным током. Установлено, что кустарниковые растения барбарис обыкновенный, бузину красную и многолетние травянистые растения пырей ползучий, житняк гребенчатый и овсяницу луговую можно отнести к гипераккумуляторам с коэффициентом обогащения от 2,3 до 52,5 (в зависимости от концентрации металлов в почве и стоках) и тем самым рекомендовать к использованию в технологиях ремедиации почв и стоков с последующей переработкой растительных отходов.

ГЛАВА 6. РАЗРАБОТКА И АПРОБАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГЕОТЕХНИЧЕСКИХ СИСТЕМ В ЗОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРЕДПРИЯТИЙ ПО ДОБЫЧЕ И ПЕРЕРАБОТКЕ МЕДНЫХ РУД

6.1. Разработка технологических решений восстановления геотехнических систем

Для очистки сточных вод горнорудной промышленности разработана фитотехнология, способствующая максимальной очистке стоков от тяжелых металлов.

В настоящее время известно немало способов очистки сточных вод в биологических прудах [255, 260 и др.]. В качестве примера может служить биологический пруд [179], содержащий водоем с подводными многоуровневыми дамбами, выполненными в виде многослойного горизонтального фильтра, на дамбы на разных уровнях высажена водная растительность, а на междамбовых участках заселены растения-гидрофиты. Каждый уровень дамбы состоит из горизонтального фильтрующего слоя загрузки, на верхней части которого высажена высшая водная растительность. Фильтрующие уровни загрузки состоят из различных материалов – инертных, или сорбционных и ионообменных. Недостатком данного биологического пруда является усложненная конструкция фильтрующих дамб, что влечет за собой сложность в регенерации или утилизации отработанных сорбентов, так как их сорбционная активность не долговечна. Существенным недостатком является недостаточная степень очистки сточных вод от тяжелых металлов в условиях сильноокислых стоков, плохо поглощаемых водной растительностью, микроорганизмами или сорбентами.

Известно устройство для очистки сточных вод [180], представляющее собой русловое биоplate с входом и выходом, имеющее трапецеидальное сечение, и с донным грунтом, содержащим осадочную опал-кристобалитовую породу Закеевского месторождения Калужской области, на котором высажены водные растения. Это устройств недостаточно эффективно очищает сточные воды от

тяжелых металлов выбранными макрофитами в сильноокислых средах.

Известна система очистки сточных вод на предприятиях нефтяной, нефтехимической промышленности [178], которая содержит последовательно соединенные между собой водосточный коллектор, отстойную камеру и биоплато с высшей водной растительностью. Стенки отстойной камеры и биоплато выполнены из габионных конструкций в виде заполненных камнями сетчатых коробчатых контейнеров, внешние границы которых образованы каменным материалом изверженных и метаморфических пород, а внутреннее пространство заполнено известняком, при этом в биоплато введены микрофлора и микроорганизмы, имеющие в своем составе бактерии псевдомонсы, родокков и дрожжей кандиды и других микроорганизмов-деструкторов нефтяных углеводов.

Однако эта система обеспечивает лишь минимальную очистку сточных вод от тяжелых металлов, а также трудоемка в обслуживании.

На основании произведенных нами исследований, представленных в главе 5, предложена технология, которая решает задачу повышения эффективности очистки сточных вод от тяжелых металлов в различных средах. Это достигается тем, что в системе очистки сточных вод, содержащей последовательно расположенные от стока фильтрующие элементы, биопруд и водоотвод, согласно изобретению [271], в качестве фильтрующих элементов технологическая система содержит фильтрационную секцию, заполненную известняком, и фильтрующий модуль, заполненный композитным сорбентом, при этом в биопруд высажены водные растения в виде комплекса гидатофитов, гидрофитов, гелофитов. Данный вариант технологической системы целесообразен для кислых стоков (Рис. 6.1, вариант 1). В варианте 2 (Рис. 6.2), предназначенном для загрязненных стоков с более высоким рН раствора, в качестве фильтрующих элементов система содержит фильтрационную секцию, заполненную гравием.

Технический результат предложенной технологии заключается в интенсификации биологических процессов в биопруду за счет предварительной фильтрации через известняк и композитный сорбент для повышения рН и

предварительной очистки сильноокислых стоков или предварительной фильтрации через гравий для очистки слабоокислых сточных вод и специального подбора растений.

Фильтрация сильноокислых сточных вод через фильтрационную секцию, заполненную известняком, способствует повышению рН стоков.

Последующая фильтрация через фильтрационный модуль, заполненный композитным сорбентом, является вспомогательной для нормализации рН в сильноокислых стоках и предварительной очистки их от тяжелых металлов.

Фильтрация слабоокислых сточных вод через фильтрационную секцию, заполненную гравием, способствует предварительной обработке стока от механических загрязнений.

Наличие в биопруду макрофитов способствует минимизации тяжелых металлов в стоке за счет фитоэкстракции [267].

Предложенная технология представлена на рисунке 6.1 для очистки сильноокислых сточных вод и на рисунке 6.2 для очистки слабоокислых сточных вод.

Технологическая система для очистки кислых стоков содержит последовательно расположенные от стока фильтрационную секцию 1, заполненную известняком с $K_f=10-20$ м/сут, фильтрационный модуль 2, заполненный композитным сорбентом из смеси, представленной в главе 4, который заключен в сетчатые коробчатые контейнеры, биопруд 3 с растениями-макрофитами в виде комплекса гидатофитов, гидрофитов, гелофитов [251]. В пространство биопруда 3 заселяются рекомендованные нами растения, такие как гелофит – рогоз узколистный (*Typha angustifolia*), гидатофит – кубышка жёлтая (*Nuphar luteum* (L.)) и гидрофиты – рдест пронзеннолистный (*Potamogeton perfoliatus* L.), уруть колосистая (*Myriophyllum spicatum* L.), рдест гребенчатый (*Potamogeton pectinatus* L.), рдест блестящий (*Potamogeton lucens* L.), кладофора сборная (*Cladophora glomerata*) и хара обыкновенная (*Chara vulgaris*). Очистка от тяжелых металлов и иных загрязнений в холодное время года осуществляется фильтрующими секциями и харовыми водорослями – хара обыкновенная (*Chara*

vulgaris). Дно и стенки биопруда 3 и фильтрационной секции 1 и 8 выполнены из экранирующего слоя суглинков 4 мощностью до 500 мм с $K_{\phi}=0,005$ м/сут для предотвращения фильтрации воды в нижние слои почв и предотвращения контакта укореняющихся водных растений с техногенно-нарушенным грунтом. На дне пруда над слоем суглинка расположен слой из плодородного грунта 5 в качестве субстрата для растений. Глубина пруда не менее 1,5–2 м. У противоположной от стока стенке биопруда 3 выполнены дренаж 6 и водоотвод 7 [237–239].

В варианте 2 непосредственно у стока расположена фильтрационная секция 8, заполненная гравием с $K_{\phi}=10–20$ м/сут, огороженная от биопруда барьером 9 в виде стальных сеток.

Система очистки сточных вод работает следующим образом.

Вариант 1. Поток сильноокислых и кислых сточных вод поступает в фильтрационную секцию 1, где происходит повышение рН воды в стоке и задерживаются механические примеси, находящиеся в стоке. Затем вода просачивается в фильтрационный модуль 2, где происходит дополнительная нормализация рН сточной воды и ее предварительная очистка. После нейтрализации и предварительной очистки вода поступает в биопруд 3, где происходит основная очистка стока от тяжелых металлов за счет фитоэкстракции их растениями, после чего сточная вода через дренаж 6 направляется в водоотвод 7 и затем в водный объект.

Вариант 2. Поток слабоокислых сточных вод поступает в фильтрационную секцию 8, где происходит его очистка от крупных механических примесей. Очищенная от механических примесей вода поступает в биопруд 3, где так же, как и в первом варианте, происходит очистка стока от тяжелых металлов за счет фитоэкстракции их растениями, после чего очищенная сточная вода через дренаж 6 направляется в водоотвод 7 и затем в водный объект.

Технологическая схема очистки стоков в фиторемедиационном сооружении представлена на рисунке 6.3.

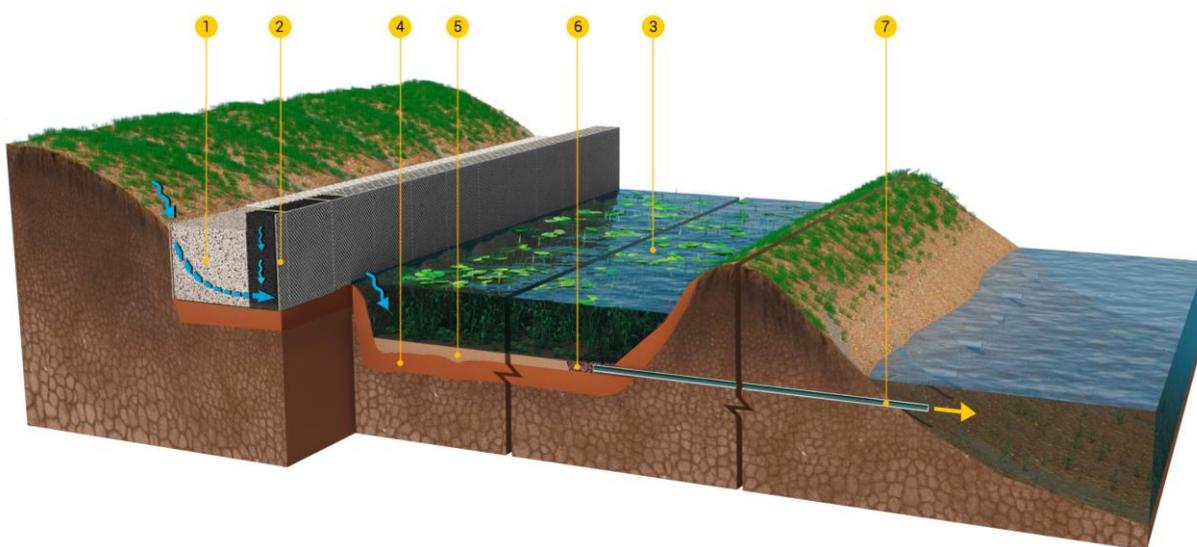


Рисунок 6.1 – Биопруд для очистки сильнокислых поверхностных сточных вод от тяжелых металлов (Вариант 1)

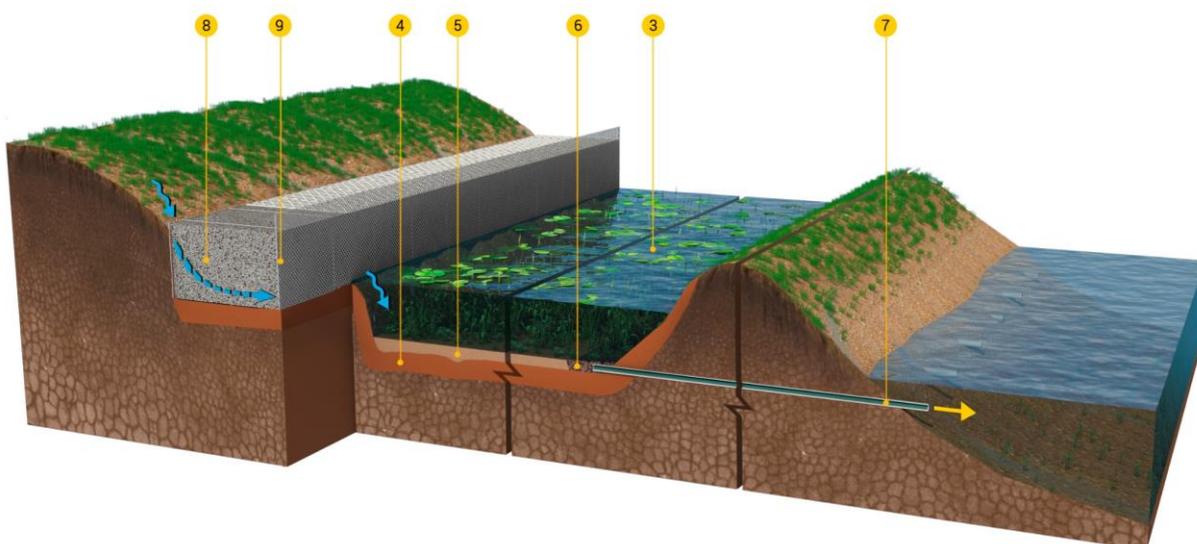


Рисунок 6.2 – Биопруд для очистки слабокислых поверхностных сточных вод, загрязненных тяжелыми металлами (Вариант 2)

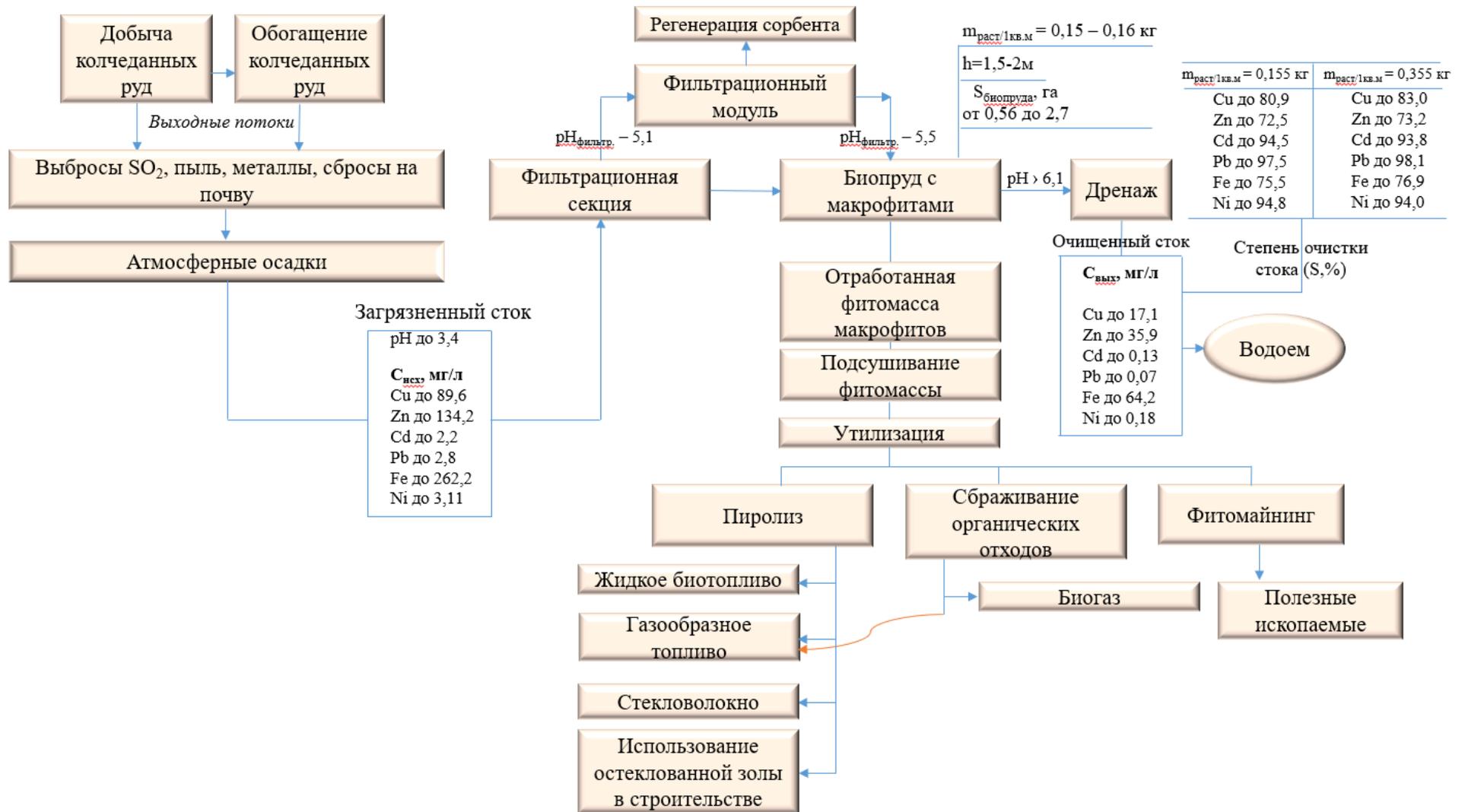


Рисунок 6.3 – Технологическая схема очистки стоков в фиторемедиационном сооружении

Водоотвод 7 как в первом, так и во втором вариантах может устраиваться как в верхней, так и в нижней части биопруда, что связано с рельефом местности.

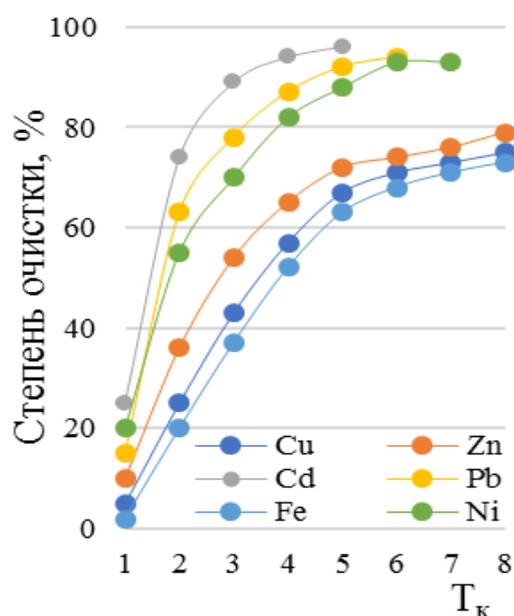


Рисунок 6.4 – Процент очистки по суткам

Площадь биопруда (Табл. 6.1) зависит от концентрации загрязняющих веществ, оставшихся в поверхностных сточных водах, и определяется по формуле 2.2. Оптимальное время контакта потока с макрофитами, при котором достигается требуемое снижение концентрации загрязняющих веществ, рассчитывается по формуле 2.3, а доли относительного содержания загрязнителей, превышающих ПДК, по формуле 2.4.

Оптимальное время контакта потока с каждым загрязнителем определяется согласно исследованиям, представленным на рисунке 6.4.

Таблица 6.1 – Расчетная площадь требуемого биопруда

Геотехническая система	$S_{\text{биопруда}}, \text{ м}^2 (\text{га})$
Карабашская	27050,74 (2,7)
Медногорская	13868,38 (1,39)
Сибайская	11903,7 (1,19)
Учалинская	5616,5 (0,56)
Бурибайская	6449,5 (0,64)

Для подтверждения эффективности очистки поверхностного стока были проведены опытно-промышленные испытания на пилотной модели биопруда с фитофильтром из изученных нами макрофитов ($m_{\text{раст/1 кв. м}} = 0,155$ и $0,355$ кг), представленных в главе 5. Исследования

проводились в открытой системе на территории Карабашской ГТС в 2012–2015 годах. Результаты представлены на рисунке 6.3.

Результаты натурных исследований указывают на достаточно высокие показатели качества очистки стоков в двух представленных вариантах с различной массой макрофитов на 1 м^2 биологического пруда. Однако в результате натурального эксперимента раскрыто *противоречие* между массой используемых для очистки стоков макрофитов в биологическом пруду и степенью очистки стоков, доказывающее, что увеличение массы растений на 1 м^2 биологического пруда не

приводит к увеличению степени очистки самих стоков.

График работы фиторемедиационных сооружений с учетом климатических условий Южного Урала представлен на рисунке 6.5.

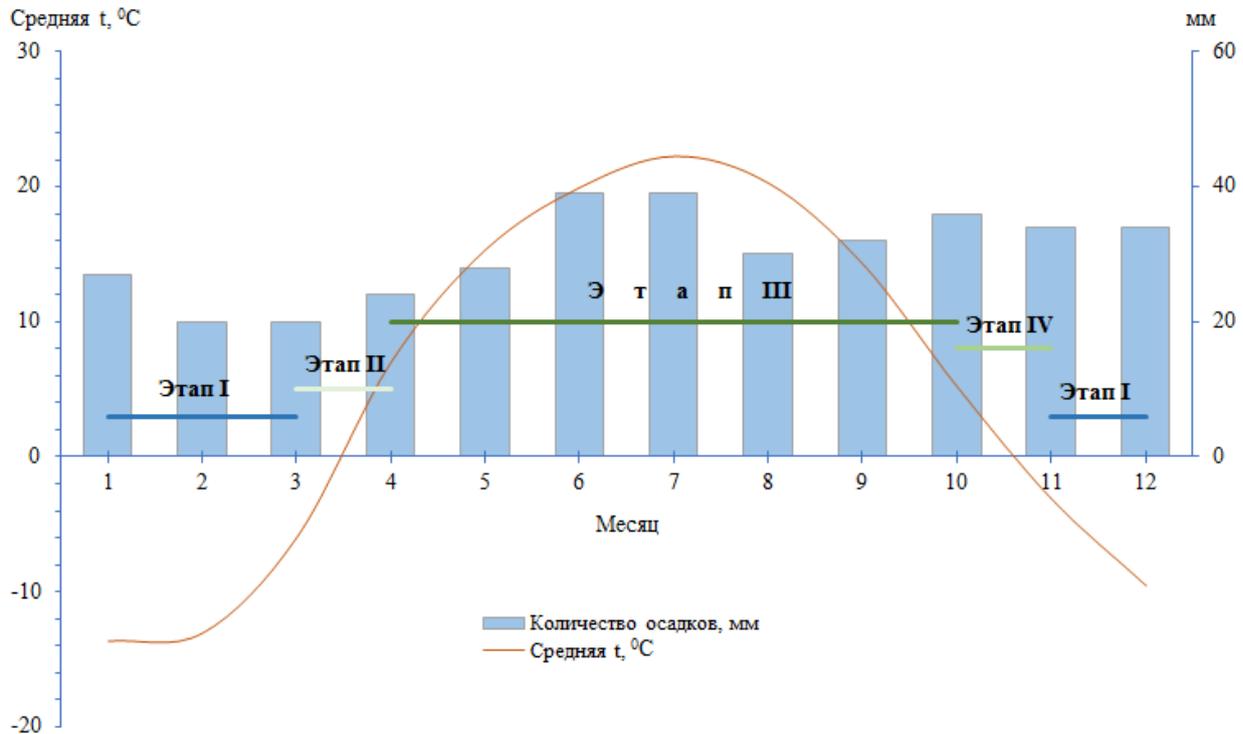


Рисунок 6.5 – График работы фиторемедиационных сооружений по месяцам в течение года

Работу фиторемедиационных сооружений в течение года можно разделить на четыре основных этапа: I – сбор снега с техногенно-нарушенных территорий и его естественное накопление в биологическом пруду; II – снеготаяние и образование загрязненного поверхностного стока, посадка макрофитов (первый год); III – очистка стока в условиях работы сооружений, сброс в русло реки; IV – скашивание и утилизация фитомассы.

В условиях Южного Урала работа представленных фиторемедиационных сооружений может обеспечиваться в полном объеме только при положительных температурах. Предполагаемая длительность работы сооружений в году приравнивается к длительности формирования поверхностных стоков и составляет примерно 58 %.

Для реализации комплексной очистки атмосферных стоков и почв от тяжелых металлов на основании проведенных исследований, представленных в

главах 4 и 5, разработана технология ремедиации, включающая в себя сорбционную и фитоочистку.

Предложенную технологию можно разделить на два основных этапа: фитоочистка загрязненных почв и сорбционная очистка формирующихся на них атмосферных стоков.

Сорбционная очистка формирующихся на поверхности почв атмосферных стоков зависит от pH самих стоков [268]. Предложенная технология (Рис. 6.7), согласно изобретению [270], содержит последовательно расположенные от стока сорбционно-габионные модули 1 с сорбционной загрузкой из композитного сорбента (Рис. 6.6), состоящего из смеси глауконита, вспученного перлита и вспученного вермикулита в соотношении 50 %:25 %:25 % соответственно, между которыми высаживаются растения-биоаккумуляторы 2 (*Berberis vulgaris* и *Sambucus racemosa*) и укладывается биополотно из смеси *Elytrigia repens*, *Agropyron cristatum*, *Festuca pratensis*; экранирующий слой 3 из глины с $K_f=0,005$ м/сут для предотвращения фильтрации загрязненного стока в нижние слои почв;



Рисунок 6.6 – Композитный сорбент

конечный сорбционно-габионный модуль 4, встроенный в противофильтрационное габионное сооружение 5 из бутового камня с пропиткой из горячей песчано-битумной мастики для доочистки стоков перед выпуском в водоем 6 через водослив 7. У основания габионного сооружения (5) предусмотрен посев харовых водорослей (*Chara*

vulgaris) (8) для последующей доочистки в зимнее время года.

Загрязненный тяжелыми металлами поверхностный сток поступает на сорбционно-габионный модуль 1, где часть стока после первой линии сорбционно-габионных модулей переходит в фильтрационный сток, а часть стока продолжает перемещение по поверхности почвы через растения-биоаккумуляторы 2 до его фильтрации в конечном сорбционно-габионном модуле 4. Высота выступа модуля не менее 15 см с целью перевода поверхностного стока в фильтрационный. После фильтрации вода поступает в водослив 7, который

встроен в противofильтрационное габионное сооружение 5 из бутового камня с пропиткой из горячей песчано-битумной мастики, выполняющего функцию берегоукрепления.

Для предотвращения фильтрации в глубокие слои грунта предусмотрен экранирующий слой из суглинков 3, высота слоя которого не более 500 мм. В водном объекте 6 у основания габионного сооружения 5 предусмотрен посев харовых водорослей (*Chara vulgaris*) 8 для последующей доочистки и очистки в зимнее время года.

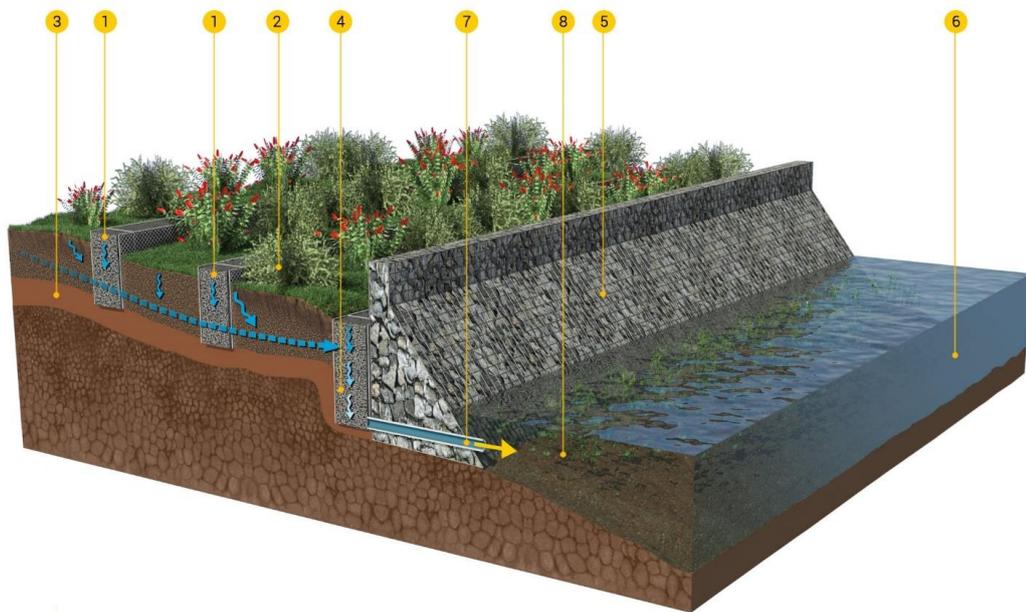


Рисунок 6.7 – Система очистки поверхностных сточных вод и загрязненных почв от тяжелых металлов

После использования фильтрующий материал и биомасса растений утилизируются путем сжигания в пиролизных печах на промышленных предприятиях, подвергаются сбраживанию или фитомайнингу. Предлагаемый сорбент также может подвергаться регенерации с помощью растений-биоаккумуляторов, которые высаживаются на сорбционно-габионный модуль. Это обстоятельство характеризуется тем, что основной составляющей композита является глауконит, который, по данным ООО «Глауконит», следует также рассматривать как многофакторное удобрение для растений.

Предлагаемая система позволяет осуществить эффективную очистку стоков и повысить качество поверхностных вод путем снижения концентрации тяжелых

металлов в стоке до ПДК_{рыб.хоз.}.

Предлагаемая технология прошла опытно-промышленные испытания, в результате которых была подтверждена эффективность очистки поверхностного стока с водосборных территорий от тяжелых металлов путем использования сорбционно-габионной системы. Исследования были выполнены в открытой динамической системе на территории Карабашской геотехнической системы. Результаты исследований, представленные на рисунке 6.11, характеризуют достаточно высокие показатели очистки стоков от ионов тяжелых металлов.

Использование предлагаемой технологии способствовало повышению рН стоков от 3,6 до 7,2, при этом степень очистки по всем металлам варьировала от 70,4 до 99,9 %. Зона фитоэкстракции за счет использования пырея ползучего, житняка гребенчатого и овсяницы луговой в биополотне, а также кустарниковых растений способствовало повышению степени очистки стоков на 15,6–37,5 %.

Апробированная технология очистки ливневых и талых стоков обуславливает: количество рядов сорбционно-габионных модулей зависит от степени загрязненности поверхностных стоков и может варьировать от 2 до 3; процесс очистки водосборной территории относительно не зависит от температурного фактора; полноценность процесса очистки обеспечивается за счет применения эффективного соотношения составляющих в композитном сорбенте, заключенном в сорбционно-габионном модуле; возможность применения модуля в зимний период.

График работы технологических решений с учетом климатических условий Южного Урала представлен на рисунке 6.8.

Ремедиацию поверхностных стоков в течение года можно разделить на четыре основных этапа: I – естественное накопление снега на водосборных территориях; II – снеготаяние и образование загрязненного поверхностного стока, посадка кустарниковых растений и укладка биополотна в междурядьях сорбционно-габионных модулей (первый год); III – очистка стока в условиях работы сооружений, сброс в русло реки; IV – скашивание и утилизация фитомассы растений.

В условиях Южного Урала ремедиация поверхностных стоков может обеспечиваться в полном объеме в любое время года за счет использования композитного сорбента. Предполагаемая длительность работы сооружений в году приравнивается к длительности формирования поверхностных стоков даже при нулевых температурах среды и составляет примерно 75 %.

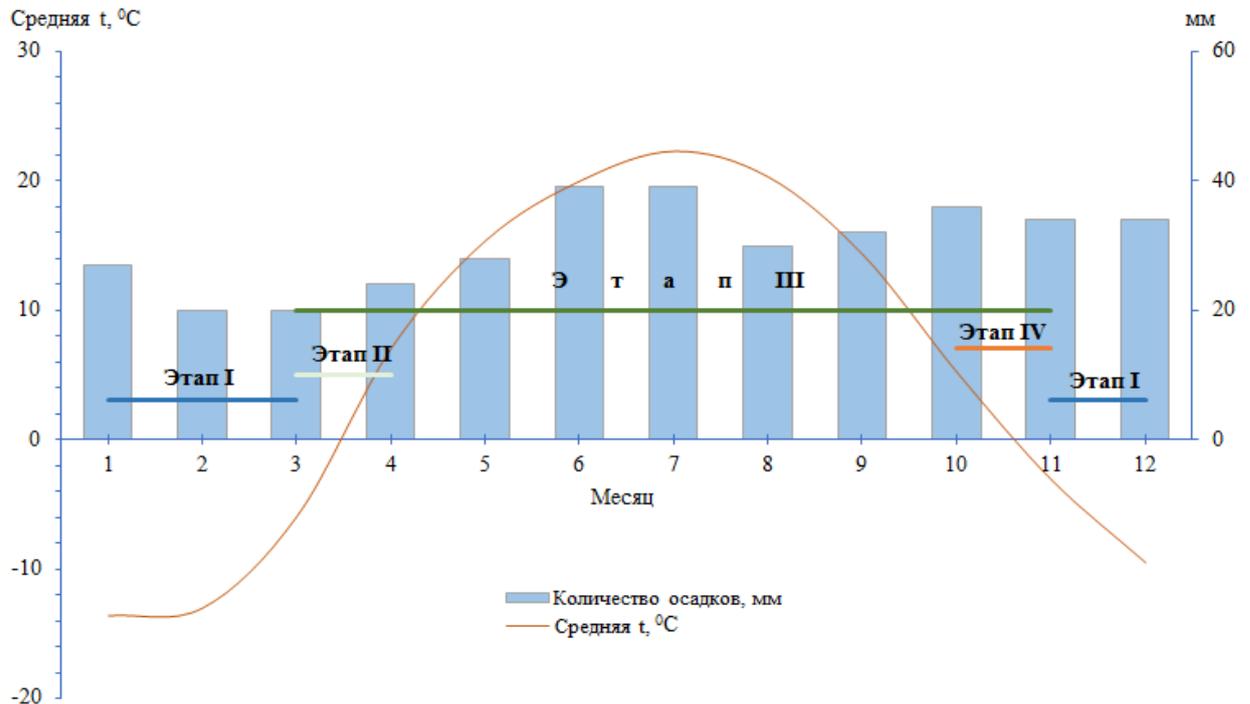


Рисунок 6.8 – График ремедиации по месяцам в течение года

Одним из этапов технологии является фитоочистка почв, загрязненных тяжелыми металлами, которая достигается за счет использования предложенных травосмесей из растений-биоаккумуляторов.

В качестве биоаккумуляторов предлагается использовать такие растения, как *Elytrigia repens*, *Agropyron cristatum*, *Festuca pratensis* в биополотне (Рис. 6.9). Предлагаемые растения способны концентрировать тяжелые металлы корнями и надземными органами.



Рисунок 6.9 – Образец биополотна

Выбор травосмеси, согласно проведенным нами исследованиям, определяется доминирующим металлом, загрязняющим почву (Табл. 6.2). Соотношение трав в травосмеси – 1:1. Для комплексного загрязнения почв исследуемыми металлами предлагается следующая травосмесь: *Agropyron cristatum* – *Elytrigia repens* – *Festuca pratensis* в равном соотношении.

Таблица 6.2 – Выбор травосмеси по отношению к доминирующим металлам

Доминирующий металл	Травосмесь
Fe	<i>Festuca pratensis</i> – <i>Elytrigia repens</i>
Zn, Cd, Pb	<i>Agropyron cristatum</i> – <i>Festuca pratensis</i>
Cu, Ni	<i>Elytrigia repens</i> – <i>Agropyron cristatum</i>

Этап фиторемедиации загрязненных почв (Рис. 6.10) предусматривает следующие операции: подготовительные, земляные и планировочные работы; подготовку биополотна, представляющего собой многослойную, полностью биологически разлагающуюся основу из прессованной соломы, между слоями которой уложены семена предлагаемых травосмесей многолетних трав. Травосмесь подбирается исходя из условий загрязнения по доминирующему металлу.

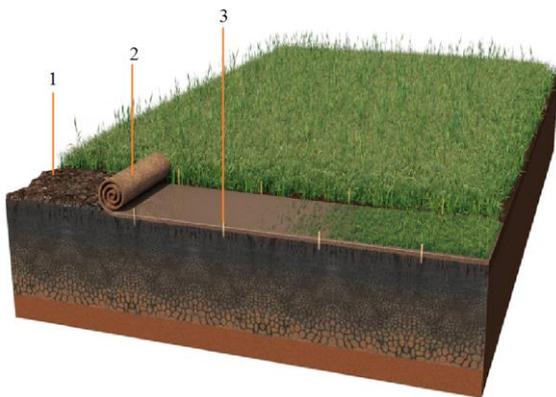


Рисунок 6.10 – Технология фиторемедиации почв с использованием биополотна с предлагаемыми травосмесями

эрозионные процессы. В течение последующих 2–3 лет образуется равномерный травостой с обильной корневой системой, проникающей глубоко в почву,

Почва выравнивается и рыхлится с использованием культиваторов до образования разрыхленного слоя 1 мощностью от 20 до 30 см. На подготовленную почву укладывается заранее подготовленное биополотно 2 с травосмесью (норма высева – 20–40 гр. семян/1м² биополотна). Первое время, при начальном развитии растений, биополотно выполняет все защитные функции, предотвращая

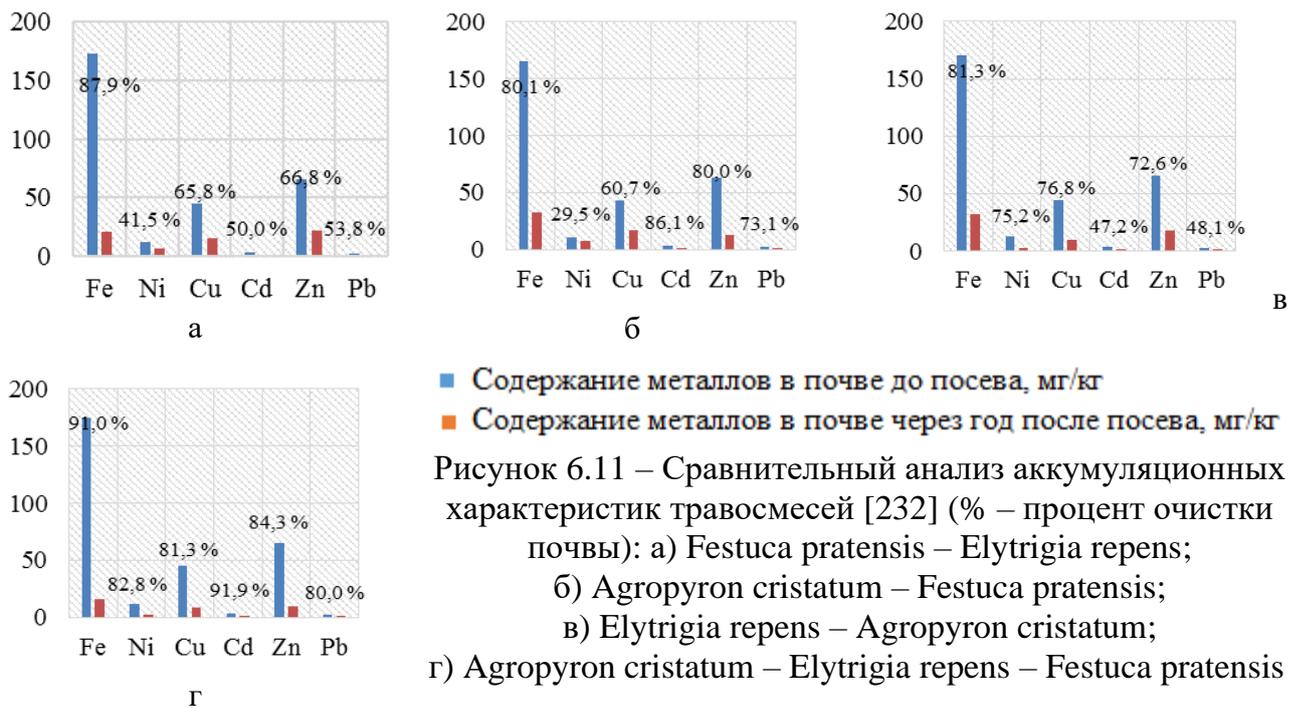
который связывает грунт и образует дернину. При этом предлагаемое биополотно полностью усваивается в почве. Образующий дерновой покров обладает высокой механической прочностью, кроме того, обладает влагоудерживающими свойствами, повышается устойчивость склонов и откосов к эрозии. Крепление биополотна производится деревянными колышками 3 2–4 шт/м² (длиной 20 см, толщиной 3 см, конической формы). Примерно с середины мая начинается вегетация растений, в октябре–ноябре растения утилизируются путем скашивания, после чего определяют концентрацию тяжелых металлов в почве. Степень извлечения металла определяли по формуле:

$$И = \frac{C_{\text{нач.}}}{C_{\text{кон.}}}, \quad (6.1)$$

где $C_{\text{нач.}}$ – начальная концентрация металла в почве; $C_{\text{кон.}}$ – конечная концентрация металла в почве.

Предлагаемый способ успешно прошел полупромышленные испытания на территории Карабашской ГТС, в непосредственной близости от горно-перерабатывающего предприятия (Рис. 6.11).

На рисунке 6.12 представлена технологическая схема комплексной ремедиации почв и атмосферных стоков от тяжелых металлов.



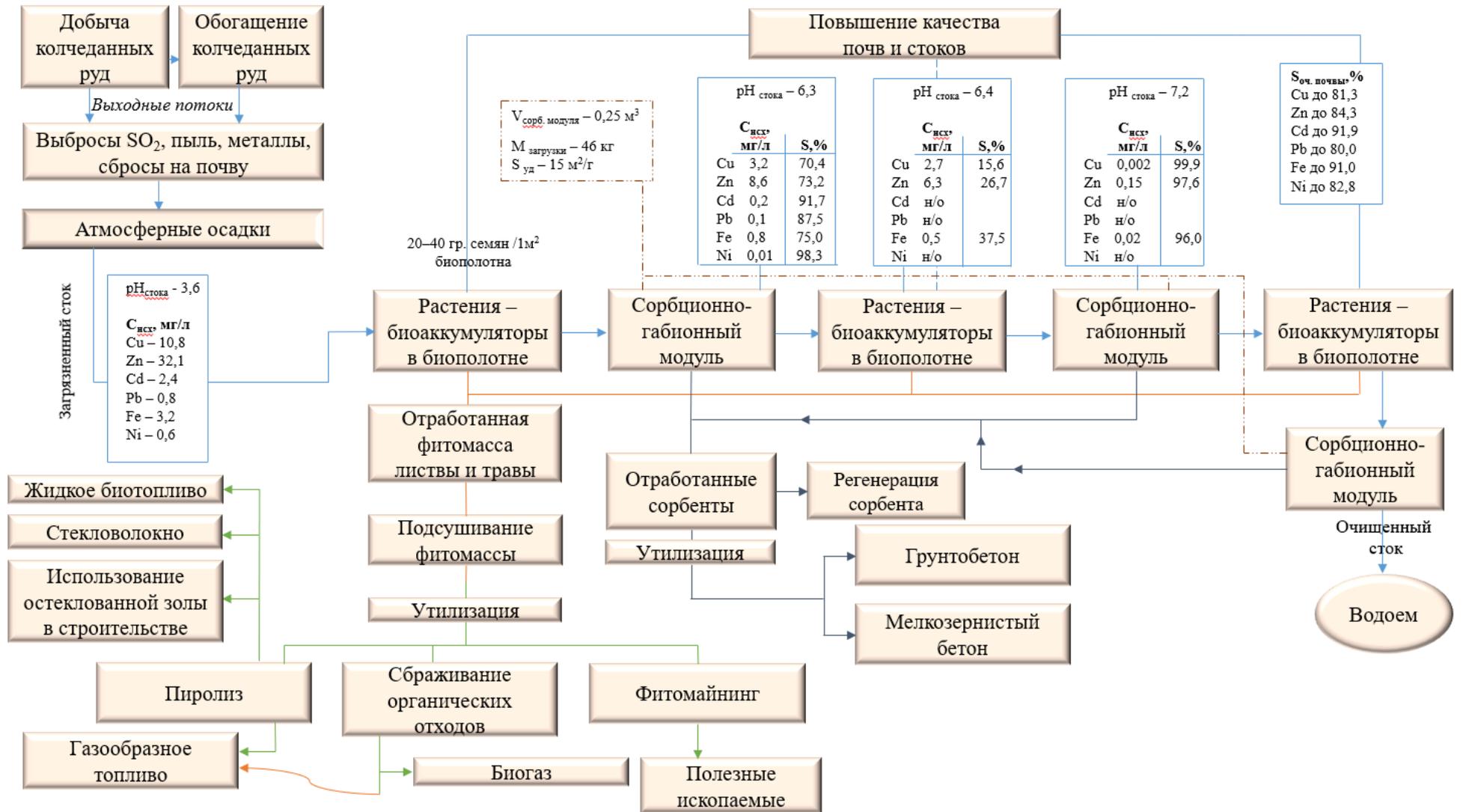


Рисунок 6.12 – Технологическая схема комплексной ремедиации почв и атмосферных стоков от тяжелых металлов

Предлагаемый подбор травосмесей и использование их в биополотне позволяют повысить эффективность их применения и добиться высокой адаптивности растений к условиям окружающей среды за счет выработки ими множества приспособительных механизмов, в свою очередь защищающих клеточный метаболизм от присутствующих в окружающей среде тяжелых металлов. Эти механизмы характеризуются связыванием тяжелых металлов клеточной стенкой и выделяемыми экссудатами; снижением поступления в клетку исследуемых тяжелых металлов и дальнейшим их выбросом из цитоплазмы в апопласт; хелатированием в цитоплазме белками и пептидами; репарацией поврежденных белков и компартментацией металлов в вакуоли с помощью переносчиков тонопласта.

График фиторемедиации почв с учетом климатических условий Южного Урала представлен на рисунке 6.13.

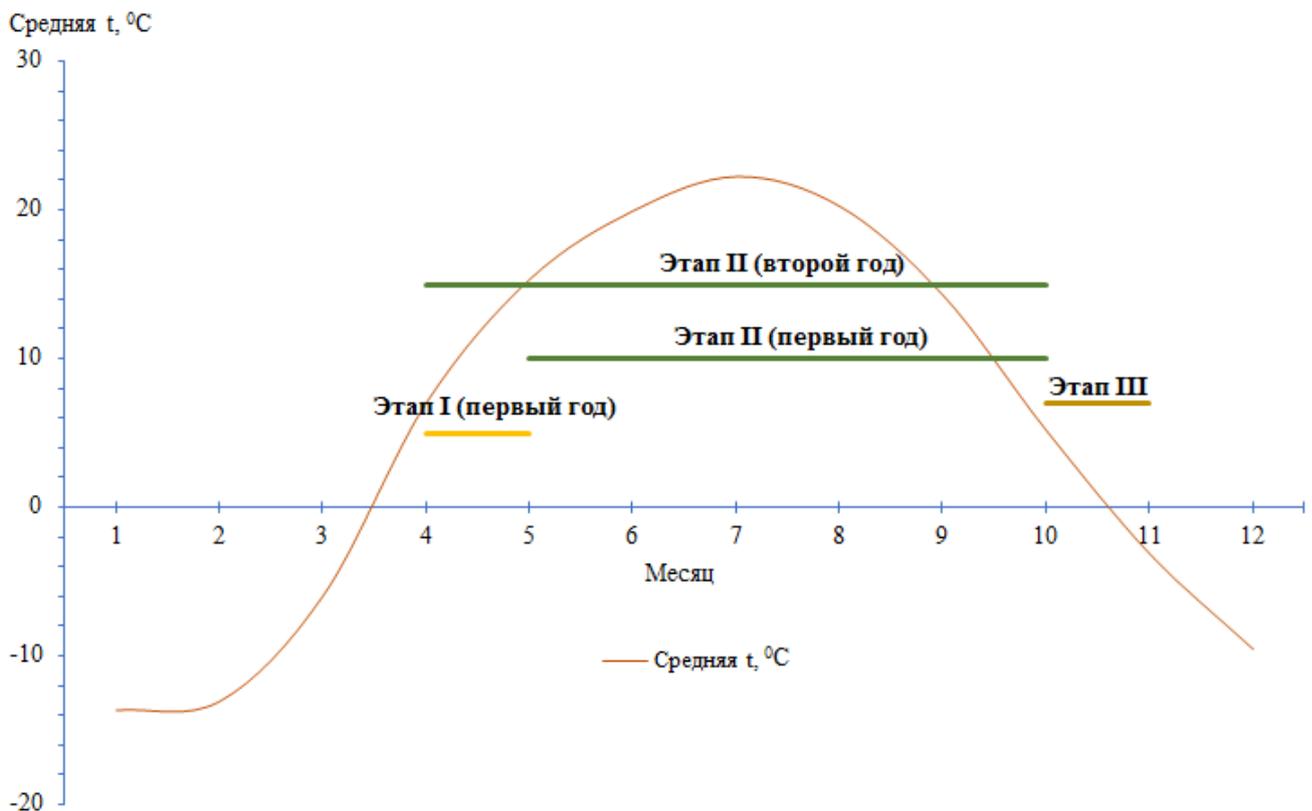


Рисунок 6.13 – График фиторемедиации почв по месяцам в течение года

Фиторемедиацию почв в течение года можно разделить на три основных этапа: I – укладка биополотна с семенами многолетних растений; II – очистка почв

растениями-биоаккумуляторами; III – скашивание и утилизация фитомассы растений.

В условиях Южного Урала фиторемедиация почв может обеспечиваться в полном объеме при положительных температурах воздуха. Предполагаемая продолжительность фиторемедиации в году составляет примерно 50 % в первый год (за счет первоначальной укладки биополотна) и 58 % со второго года реализации предлагаемой технологии.

В настоящее время прослеживается тенденция разрушения плотин хвостохранилищ, из-за чего происходит загрязнение окружающей среды отходами высоких классов опасности. Примером может служить разрушение плотины в г. Карабаше, в результате которого было сброшено около 6 млн м³ загрязняющих веществ в реку Сак-Элга. Это произошло благодаря различным факторам, в том числе из-за циркуляции атмосферных осадков.

Совместное использование грунтобетона (представленного в главе 2) и растений-биоаккумуляторов дает возможность разработать технологию рекультивации техногенных грунтов в хвостохранилищах горно-обогатительных комбинатов.

Предлагаемая нами технология может быть реализована следующим образом: на поверхность хвостохранилища, содержащего отходы обогащения, укладывается экранирующий слой грунтобетона ($h = 15$ см) из композитного материала, состоящего из отработанного шлака, смеси цемента и глины в соотношении 1:4 соответственно. При этом соотношение глины и цемента в этой смеси должно быть 1:1,5. Данный слой устраняет непосредственный контакт водонасыщенных хвостов с экраном, который обрывает капиллярную кайму, вследствие чего исключает восходящую миграцию вредных веществ в вышележащие слои и предотвращает инфильтрацию атмосферных осадков в нижние слои хвостов. Технологическая схема рекультивации представлена на рисунке 6.14.

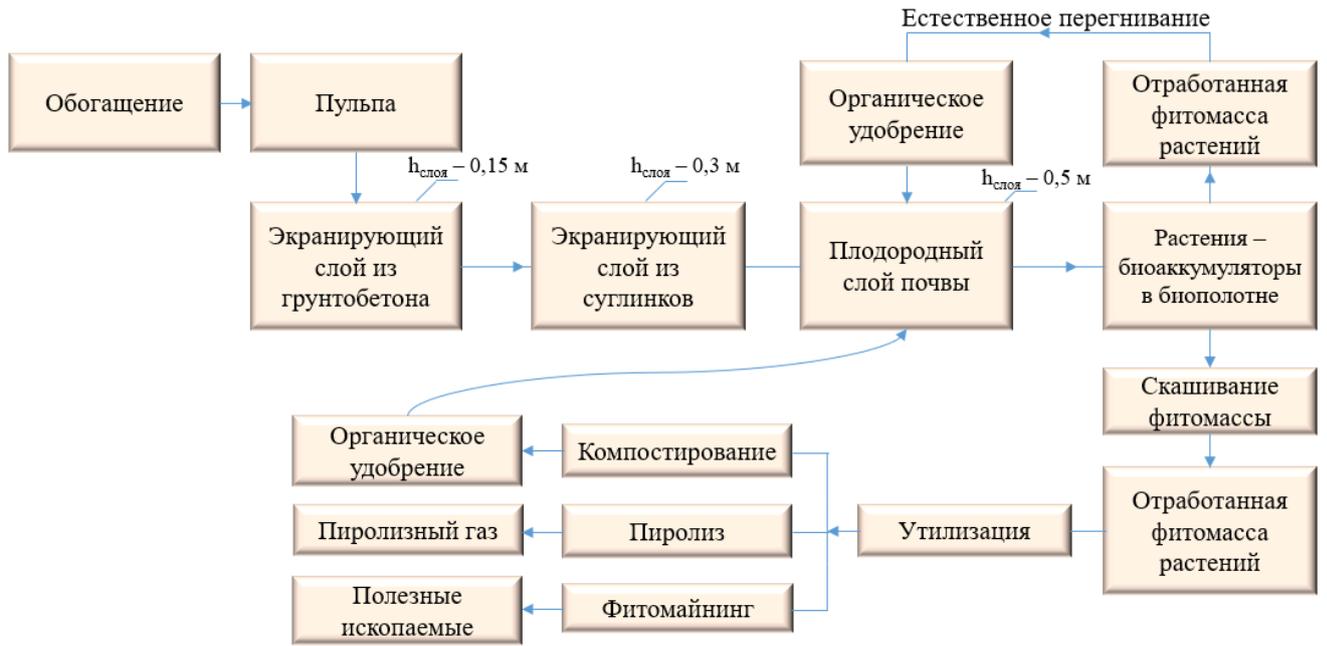


Рисунок 6.14 – Технологическая схема рекультивации хвостохранилищ

Пример номинальной конструкции карты хвостохранилища и предлагаемые решения его рекультивации демонстрируются на рисунке 6.15.

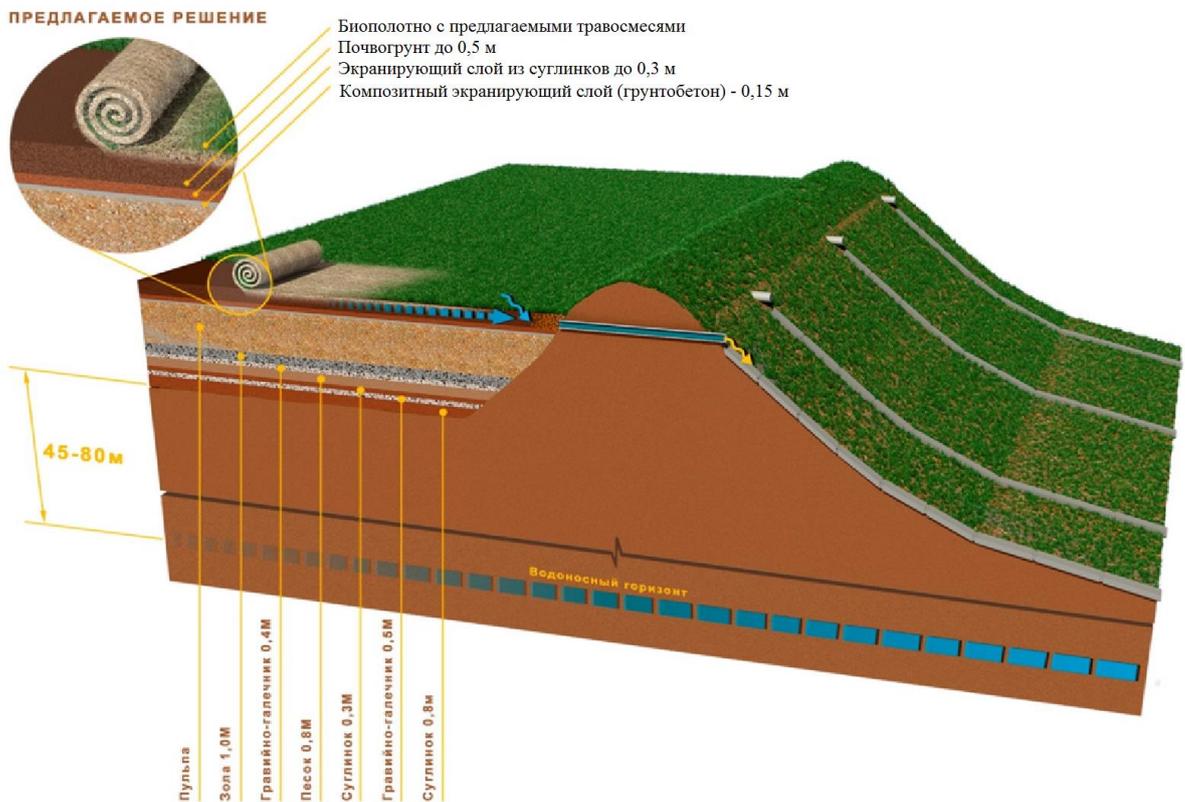


Рисунок 6.15 – Номинальная конструкция карты хвостохранилища и технологические решения

На экранирующий слой для предотвращения коррозионных процессов в грунтобетоне отсыпают слой суглинков высотой до 300 мм, на который размещается слой почвенной массы, состоящей из чернозема, высота которого составляет до 0,5 метра. Высота плодородного слоя определяется глубиной проникновения корневой системы растений-биоаккумуляторов. На почвенный слой укладывается биополотно с предлагаемыми травосмесями согласно таблице 6.2. Растения скашиваются и утилизируются по мере необходимости.

Предложенная технология рекультивации техногенных грунтов с использованием биополотна и экранирующих слоев из грунтобетона способствует прекращению загрязнения поверхностных и грунтовых вод, почв, а также улучшению качества атмосферного воздуха.

Для экономического обоснования принятых технических решений по восстановлению геотехнических систем была рассчитана сравнительная сметная стоимость между предлагаемыми и существующими технологическими решениями, которая складывалась из затрат на материалы, затрат на технику, прямых затрат, накладных расходов, расходов на эксплуатацию машин и механизмов, затрат на основную заработную плату рабочим и т. д. [265, 192, 68, 304].

Сметная стоимость строительства определялась по формуле:

$$C_{м. стр} = Z_{смр} + Z_{об} + Z_{пр.}, \quad (6.2)$$

где $Z_{смр}$ – затраты на СМР; $Z_{об}$ – затраты на технику; $Z_{пр}$ – прочие затраты.

Сметная стоимость определялась по формуле:

$$C_c = ПЗ + НР + СП, \quad (6.3)$$

где ПЗ – прямые затраты; НР – накладные расходы; СП – сметная прибыль, а также может включать сметную стоимость техники.

Прямые затраты определялись по формуле:

$$ПЗ = М + Z_{пл.осн} + Р_{эм}, \quad (6.4)$$

где М – затраты на материалы; $Z_{пл.осн}$ – затраты на основную заработную плату; $Р_{эм}$ – расходы на эксплуатацию машин и механизмов.

Накладные расходы определялись по формуле:

$$N_{\text{нр}} = \text{НР} (\text{Зпл.осн} + \text{Зпл. мех}). \quad (6.5)$$

Сметная прибыль определялась по формуле:

$$N_{\text{сп}} = \text{СПобщ.} / (\text{Зпл.осн} + \text{Зпл.мех}). \quad (6.6)$$

Сметная прибыль в текущем уровне цен определялась по формуле:

$$\text{СПтуц} = (\text{Зпл.осн} + \text{Зпл.мех}) \times N_{\text{нр}} / 100\%. \quad (6.7)$$

Результаты сравнительных расчетов представлены в таблицах 6.3–6.5. Общий экономический эффект определялся по формуле 2.5. Расчеты представлены в базисных ценах на 01.2000 г. Индекс удорожания на второй квартал 2015 года составил 5,98.

Таблица 6.3 – Структура сметной стоимости биопруда

Сметная стоимость всего (руб.)	В том числе					Эобщ	
	Сметная стоимость материалов	Зарботная плата основных рабочих	Эксплуатация машин / заработная плата мех.	Накладные расходы	Сметная прибыль		
		Затраты труда	Затраты труда мех.				
предлагаемая технология							
20 257,91	15983,37	1 032,55	1 542,42/129,70	1 052,26	647,31	22 273,27	
100	78,9	106,1025	8,30345				
		5,09	7,61/8,41	5,19	3,21		
существующая технология							
42 531,18	34315,01	2 412,62	2 755,02/301,52	2 123,17	925,36		
100	80,7	402,3036	9,47823				
		5,67	6,47	4,99	2,17		

Таблица 6.4 – Структура сметной стоимости ремедиации почв и стоков

Сметная стоимость всего (руб.)	В том числе					Эобщ	
	Сметная стоимость материалов	Зарботная плата основных рабочих	Эксплуатация машин / заработная плата мех.	Накладные расходы	Сметная прибыль		
		Затраты труда	Затраты труда мех.				
предлагаемая технология							
47 978,93	42805,48	1 308,22	1 588,25/135,69	1 376,17	900,81	11900,52	
100	89,21	132,089	8,71445				
		2,73	3,31/8,54	2,87	1,88		
существующая технология							
59 879,45	53 398,80	2015,36	2078,68/215,36	1420,15	966,46		
100	89,18	189,320	8,62312				
		3,36	3,47	2,37	1,61		

Таблица 6.5 – Структура сметной стоимости рекультивации хвостохранилищ

Сметная стоимость всего (руб.)	В том числе					Эобщ	
	Сметная стоимость материалов	Заработная плата основных рабочих	Эксплуатация машин / заработная плата мех.	Накладные расходы	Сметная прибыль		
		Затраты труда	Затраты труда мех.				
предлагаемая технология							
25 579,39	19853,61	1 789,39	538,00/46,48	1 954,49	1 443,62	16789,84	
		180,422	8,30345				
100	77,62	7,00	2,10/8,64	7,64	5,64		
существующая технология							
42 369,23	35 186,02	2689,23	921,17/120,36	2624,60	948,21		
		218,98	9,63512				
100	83,05	6,34	2,17	6,19	2,24		

Данные представленных выше таблиц позволяют сделать вывод о том, что предлагаемые нами технологии экономически выгодны. Экономический эффект в базисных ценах от внедрения технологии очистки поверхностных стоков с помощью биопруда составил 22 273,27 руб. и 52,4 % (с учетом Индекса удорожания – 133 194,15 руб.); от внедрения комплексной технологии ремедиации составил 11900,52 руб. и 19,9 % (71 165,11 руб.). Технология рекультивации техногенных грунтов дает нам экономический эффект в размере 16789,84 руб. (100 403,24 руб.), что в процентном соотношении эквивалентно 39,6 %.

6.2. Прогнозирование эффективности технологий на основе теории нечетких множеств

На первом этапе апробации предлагаемой системы комплексной оценки потенциальной эффективности разработанных автором диссертации технологий на территориях исследуемых геотехнических систем была выполнена оценка Карабашской, Медногорской, Сибайской, Учалинской и Бурибайской ГТС. Эти объекты и числовые значения их параметров (признаков) для различных технологий приведены в таблице 6.6.

В соответствии с правилами теории нечетких множеств были заданы шкалы и числовые значения выбранных признаков, пересчитанные в интервал [0;1]. Эти трансформированные значения признаков приведены в таблице 6.7.

Таблица 6.6 – Объекты оценки и их параметры (признаки)

№	Наименование показателя	Объекты оценки – исследуемые ГТС:				
		№ 1 Карабашская	№ 2 Медногорская	№ 3 Сибайская	№ 4 Учалинская	№ 5 Бурибайская
<i>Технология 1 – «Очистка поверхностных стоков в биоремедиационных сооружениях»</i>						
1	Максимальная сумма металлов в стоке, мг/л	960,37	338,58	662,37	447,65	439,40
2	Количество осадков за апрель–октябрь (max.), мм	355,68	280,08	290,16	386,88	280,8
3	Количество осадков за ноябрь–март (max.), мм	191,52	150,72	156,24	208,32	151,2
4	Площадь активно-загрязненной водосборной территории, га	105,3	68,6	56,8	20,1	31,8
5	Постоянный коэффициент стока	0,4	0,2	0,25	0,2	0,3
6	Расчетная площадь требуемого биопруда, м ² (га), согласно формуле 2.2	27050,74 (2,7)	13868,38 (1,39)	11903,7 (1,19)	5616,5 (0,56)	6449,5 (0,64)
<i>Технология 2 – «Комплексная ремедиация почв и поверхностных стоков»</i>						
7	Максимальная сумма металлов в стоке, мг/л	960,37	338,58	662,37	447,65	439,40
8	Количество осадков за апрель–октябрь (max.), мм	355,68	280,08	290,16	386,88	280,8
9	Количество осадков за ноябрь–март (max.), мм	191,52	150,72	156,24	208,32	151,2
10	Площадь активно-загрязненной водосборной территории, га	105,3	68,6	56,8	20,1	31,8
11	Постоянный коэффициент стока	0,4	0,2	0,25	0,2	0,3
12	Максимальная сумма металлов в почве (0–20 см), мг/кг	7621,2	5497,48	1978,1	2248,7	694,4
13	Норма высева семян /1м ² биополотна, гр.	40	40	30	30	20
<i>Технология 3 – «Технология рекультивации хвостохранилищ»</i>						
14	Площадь рекультивируемой территории, га	90,0	65,0	62,7	140	17,6
15	Количество осадков за апрель–октябрь (max.), мм	355,68	280,08	290,16	386,88	280,8
16	Количество осадков за ноябрь–март (max.), мм	191,52	150,72	156,24	208,32	151,2
17	Постоянный коэффициент стока	0,4	0,2	0,25	0,2	0,3
18	Наличие композитного экранирующего слоя, м	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
19	Норма высева семян/1м ² биополотна, гр.	30–40	30–40	30–40	30–40	30–40
20	Наличие экранирующего слоя из суглинков, м	0,2–0,3	0,2–0,3	0,2–0,3	0,2–0,3	0,2–0,3
21	Наличие насыпной плодородной почвы, м	0,4–0,5	0,4–0,5	0,4–0,5	0,4–0,5	0,4–0,5

Принимаем следующие значения критериального набора признаков: $\{(x_1 | 1,0); (x_2 | 1,0); (x_3 | 1,0); (x_4 | 1,0); (x_5 | 1,0); (x_6 | 1,0)\}$.

В соответствии с логикой оценки эффективности технологий положительное влияние на степень очистки стоков, почв оказывают минимальные значения выбранных признаков. Однако если все значения признаков критериального набора будут равны нулю, то в соответствии с особенностями выбранного математического аппарата все выходные интегральные показатели будут равны единице, и дифференцировать объекты не удастся. Исходя из этого, был использован прием, условно названный «конверсией», то есть критериальный набор имеет не минимальные, а максимальные значения, но степень соответствия выходных интегральных показателей критериальному набору признаков следует оценивать не по близости к единице, а по близости к нулю. Таким образом, чем меньше итоговый интегральный показатель q , тем в большей степени объект соответствует предъявляемому набору требований по комплексу свойств.

Выполним оценку потенциальной эффективности технологии очистки поверхностных стоков в биоремедиационных сооружениях. Определяем степень соответствия $q_1 - q_5$ комплекса признаков для объектов $y_1 - y_5$ заданному критериальному набору значений этих признаков $p_1 - p_6$ (показатели 1–6 из таблицы 6.7) на основе инструментария задачи «определение подпрямого образа нечеткого множества» (формулы 2.15, 2.13, 2.14):

		№ объектов					
		1	2	3	4	5	
(1,0; 1,0; 1,0; 1,0; 1,0; 1,0) ◀	⌈	0,96	0,34	0,66	0,45	0,44	= (0,64; 0,34; 0,50; 0,18; 0,29).
	⌊	0,85	0,60	0,63	0,96	0,60	
	⌋	0,64	0,50	0,52	0,69	0,50	
	⌌	0,96	0,62	0,52	0,18	0,29	
	⌍	0,34	0,40	0,50	0,40	0,60	
	⌎	0,96	0,34	0,66	0,45	0,44	

Степень соответствия заданным критериям равна:
 $q_1 = 0,64; q_2 = 0,34; q_3 = 0,50; q_4 = 0,18; q_5 = 0,29.$

Интерпретация этих результатов с учетом упомянутого ранее приема

«конверсии» означает, что оцениваемые объекты можно выстроить в следующий ряд (по мере снижения потенциала восстановления окружающей среды при условии применения разработанной технологии): Учалинская ГТС → Бурибайская ГТС → Медногорская ГТС → Сибайская ГТС → Карабашская ГТС.

Использованный нами термин «потенциал восстановления окружающей среды при условии применения разработанной технологии» не следует понимать таким образом, что разработанная технология даст худшие результаты в Карабаше и лучшие в Учалах. Технология способна обеспечить необходимые результаты очистки на любом объекте, но соотношение общих затрат на внедрение и эксплуатацию предлагаемой технологии очистки поверхностных стоков по объектам будет качественно совпадать с соотношением полученных интегральных показателей q , то есть затраты на внедрение технологии очистки будут больше в Карабаше и меньше в Учалах. Затраты на остальных объектах оценки будут иметь среднюю величину по сравнению с граничными объектами полученного ряда. Затраты на внедрение технологии зависят от площади биопруда и других природных, промышленных и технологических параметров.

По аналогии с оценкой потенциальной эффективности технологии очистки поверхностных стоков в биоремедиационных сооружениях была выполнена оценка технологии комплексной ремедиации почв и поверхностных стоков. Эта оценка выполнена на тех же пяти объектах, а числовые значения их параметров (признаков), пересчитанные в интервал $[0;1]$, соответствуют показателям 7–13 из таблицы 6.7.

Принимаем следующие значения критериального набора признаков: $\{(x_1 | 1,0); (x_2 | 1,0); (x_3 | 1,0); (x_4 | 1,0); (x_5 | 1,0); (x_6 | 1,0); (x_7 | 1,0)\}$. Обоснование того, что все значения признаков критериального набора имеют максимальные значения, было приведено выше. Аналогичным образом оцениваем выходные интегральные показатели, характеризующие эффективность применения технологии на конкретном объекте, не по близости значения к единице, а по близости к нулю.

Определяем степень соответствия $q_1 - q_5$ комплекса признаков для объектов $y_1 - y_5$ заданному критериальному набору значений этих признаков $p_1 - p_7$ на основе инструментария задачи «определение подпрямого образа нечеткого множества» (формулы 2.15, 2.13, 2.14):

$$(1,0; 1,0; 1,0; 1,0; 1,0; 1,0; 1,0) \leftarrow \begin{array}{c} \text{№ объектов} \\ \hline \begin{array}{ccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ \left[\begin{array}{ccccc} 0,96 & 0,34 & 0,66 & 0,45 & 0,44 \\ 0,85 & 0,60 & 0,63 & 0,96 & 0,60 \\ 0,64 & 0,50 & 0,52 & 0,69 & 0,50 \\ 0,96 & 0,62 & 0,52 & 0,18 & 0,29 \\ 0,80 & 0,40 & 0,50 & 0,40 & 0,60 \\ 0,95 & 0,69 & 0,25 & 0,28 & 0,09 \\ 1,0 & 1,0 & 0,75 & 0,75 & 0,50 \end{array} \right. \end{array} = (0,64; 0,34; 0,25; 0,18; 0,09).$$

Степень соответствия заданным критериям равна:
 $q_1 = 0,64; q_2 = 0,34; q_3 = 0,25; q_4 = 0,18; q_5 = 0,09.$

Интерпретация этих результатов с учетом упомянутого ранее приема «конверсии» означает, что оцениваемые объекты можно выстроить в следующий ряд (по мере снижения потенциала ремедиации почв и поверхностных стоков при условии применения разработанной технологии): Бурибайская ГТС → Учалинская ГТС → Сибайская ГТС → Медногорская ГТС → Карабашская ГТС. Так же, как при применении технологии очистки поверхностных стоков в биоремедиационных сооружениях, термин «потенциал ремедиации почв и поверхностных стоков при условии применения разработанной технологии» не следует понимать таким образом, что разработанная технология даст качественно различные результаты на различных объектах. Технология способна обеспечить необходимые результаты очистки на любом объекте, но соотношение общих затрат на внедрение и эксплуатацию предлагаемой технологии ремедиации почв и поверхностных стоков по объектам будет качественно совпадать с соотношением полученных интегральных показателей q , то есть затраты на внедрение технологии очистки будут больше в Карабаше и меньше в Бурибае. Затраты на остальных объектах оценки будут иметь среднюю величину по сравнению с граничными объектами полученного ряда. Затраты на реализацию технологии зависят от загрязненности металлами стоков, почвы и

других природных, промышленных и технологических параметров.

Аналогичным образом проведем оценку потенциальной эффективности технологии рекультивации хвостохранилищ. Числовые значения параметров (признаков) оцениваемых объектов, пересчитанные в интервал $[0;1]$, соответствуют показателям 14–21 из таблицы 6.7. Для технологических параметров 19–21 (Табл. 6.7) для всех объектов приняты одинаковые значения – средние из рекомендуемого диапазона.

Принимаем следующие значения критериального набора признаков: $\{(x_1 | 1,0); (x_2 | 1,0); (x_3 | 1,0); (x_4 | 1,0); (x_5 | 1,0); (x_6 | 1,0); (x_7 | 1,0); (x_8 | 1,0)\}$.

Определяем степень соответствия $q_1 - q_5$ комплекса признаков для объектов $y_1 - y_5$ заданному критериальному набору значений этих признаков $p_1 - p_8$ также на основе инструментария задачи «определение подпрямого образа нечеткого множества» (формулы 2.15, 2.13, 2.14):

$$(1,0; 1,0; 1,0; 1,0; 1,0; 1,0; 1,0; 1,0) \leftarrow \begin{array}{c} \text{№ объектов} \\ \hline \begin{array}{ccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ \left[\begin{array}{ccccc} 0,60 & 0,43 & 0,42 & 0,93 & 0,12 \\ 0,85 & 0,60 & 0,63 & 0,96 & 0,60 \\ 0,64 & 0,50 & 0,52 & 0,69 & 0,50 \\ 0,80 & 0,40 & 0,50 & 0,40 & 0,60 \\ 1,00 & 1,00 & 1,00 & 1,00 & 1,00 \\ 0,88 & 0,88 & 0,88 & 0,88 & 0,88 \\ 0,83 & 0,83 & 0,83 & 0,83 & 0,83 \\ 0,90 & 0,90 & 0,90 & 0,90 & 0,90 \end{array} \right] \end{array} = (0,60; 0,40; 0,42; 0,40; 0,12).$$

Степень соответствия заданным критериям равна:
 $q_1 = 0,60; q_2 = 0,40; q_3 = 0,42; q_4 = 0,40; q_5 = 0,12.$

Интерпретация этих результатов с учетом упомянутого ранее приема «конверсии» означает, что оцениваемые объекты можно выстроить в следующий ряд (по мере снижения потенциала рекультивации хвостохранилищ при условии применения разработанной технологии): Бурибайская ГТС → Учалинская ГТС и Медногорская ГТС → Сибайская ГТС → Карабашская ГТС. Содержание термина «потенциал рекультивации хвостохранилищ при условии применения разработанной технологии» подобно содержанию аналогичных терминов, введенных при оценке предыдущих технологий.

Выполним условную интегральную оценку эффективности комплекса

технологий очистки поверхностных стоков, почв на территориях исследуемых геотехнических систем. Для такой оценки будем использовать сумму полученных ранее потенциалов эффективности применения технологий $\sum q_j$, где j – номера разработанных технологий ($j=1,2,3$). Кроме того, в качестве интегральной оценки эффективности технологий можно использовать сумму мест для каждой ГТС на основе полученных ранее рядов потенциалов эффективности для каждой технологии. Эти условные интегральные оценки для каждого объекта приведены в таблице 6.8.

В соответствии с условной интегральной оценкой эффективности комплекса технологий очистки поверхностных стоков и почв, территории исследуемых геотехнических систем можно расположить в следующий ряд (по мере снижения потенциала эффективности): Бурибайская ГТС → Учалинская ГТС → Медногорская ГТС → Сибайская ГТС → Карабашская ГТС.

Авторское понимание термина «потенциал эффективности применения разработанной технологии» было приведено выше.

На втором этапе апробации было выполнено прогнозирование результатов воздействия комплекса параметров технологии очистки поверхностных стоков в биоремедиационных сооружениях на выходные параметры очищенных стоков. Прогнозирование выполнялось на основе алгоритма реализации нечетких моделей вывода.

В соответствии с ранее приведенным алгоритмом решения задач на основе нечетких моделей вывода необходимо задать логическую посылку A^+ в виде набора технологических параметров очистки стоков, каждый из которых имеет различную интенсивность (силу) и задается нечеткими числами. Соответственно, результаты воздействия этого набора технологических параметров очистки поверхностных стоков представляют собой следствие B^+ . Соотношение между нечеткими значениями технологических параметров и нечеткими значениями результатов этого воздействия (в терминологии теории нечетких множеств – импликация $A \Rightarrow B$) зависит от выбранной технологической

концепции или носит вероятностный характер и базируется на мнении экспертов.

Таблица 6.8 – Условная интегральная оценка эффективности комплекса технологий на территориях исследуемых геотехнических систем

Наименование показателя (признака)	Объекты оценки – исследуемые ГТС:				
	Карабашская	Медногорская	Сибайская	Учалинская	Бурибайская
<i>Технология 1 – «Очистка поверхностных стоков в биоремедиационных сооружениях»</i>					
Потенциал эффективности применения технологии q	0,64	0,34	0,50	0,18	0,29
Место в ряду потенциалов эффективности	5	3	4	1	2
<i>Технология 2 – «Комплексная ремедиация почв и поверхностных стоков»</i>					
Потенциал эффективности применения технологии q	0,64	0,34	0,25	0,18	0,09
Место в ряду потенциалов эффективности	5	4	3	2	1
<i>Технология 3 – «Технология рекультивации хвостохранилищ»</i>					
Потенциал эффективности применения технологии q	0,60	0,40	0,42	0,40	0,12
Место в ряду потенциалов эффективности	5	2–3	4	2–3	1
Сумма потенциалов эффективности применения технологий $\sum q_j$	1,88	1,08	1,17	0,76	0,50
Сумма мест в рядах потенциалов эффективности	15	9,5	11	5,5	4
Итоговое место в ряду по мере снижения потенциала эффективности применения комплекса разработанных технологий	5	3	4	2	1

Была выполнена аналитическая оценка результатов воздействия следующего набора технологических факторов (X_i): x_1 – масса растений; x_2 – высота столба воды в биопруду; x_3 – коэффициент биогеохимической активности растений; x_4 – степень предварительной очистки стока (стадия предочистки).

В качестве выходных параметров разработанной технологии очистки поверхностных стоков в биоремедиационных сооружениях рассматривались следующие параметры (полезные эффекты) (Y_i): y_1 – степень очистки стока; y_2 – возможность использования водосборных территорий в качестве рекреационных зон; y_3 – степень пригодности очищенного стока для вторичного

использования; Y_4 – степень пригодности биосырья (выход биосырья).

Рассмотрим один из возможных вариантов «силы» (интенсивности) воздействия технологических факторов и прогнозируемой величины выходных параметров разработанной технологии очистки [252].

Так, если входной набор технологических факторов в форме нечеткого множества (логическая посылка A^+) имеет вид:

$A^+ = \{(x_1 | 1,0); (x_2 | 0,7); (x_3 | 1,0); (x_4 | 0,0)\}$, то его результаты (следствие B^+) будут представлены в следующем виде:

$$B^+ = \{(y_1 | 1,0); (y_2 | 0,8); (y_3 | 0,7); (y_4 | 0,5)\}.$$

Строим импликацию $A^+ \Rightarrow B^+ = A^+ \blacksquare B^+$ в виде матрицы в соответствии с формулами (2.19, 2.20).

Полученная матрица имеет вид:

$$\begin{bmatrix} 1,0 & 0,8 & 0,7 & 0,5 \\ 1,0 & 1,0 & 1,0 & 0,5 \\ 1,0 & 0,8 & 0,7 & 0,5 \\ 1,0 & 1,0 & 1,0 & 1,0 \end{bmatrix}$$

Проверяем действие набора технологических параметров, представленного в виде: $\{(p_1 | 0,8); (p_2 | 0,5); (p_3 | 1,0); (p_4 | 0,5)\}$.

В соответствии с выражениями (2.21, 2.22) получим локальный вывод:

$$(0,8; 0,5; 1,0; 0,5) \blacklozenge \begin{bmatrix} 1,0 & 0,8 & 0,7 & 0,5 \\ 1,0 & 1,0 & 1,0 & 0,5 \\ 1,0 & 0,8 & 0,7 & 0,5 \\ 1,0 & 1,0 & 1,0 & 1,0 \end{bmatrix} = (1,0; 0,8; 0,7; 0,5).$$

Полученное нечеткое множество $q_1 = 1,0; q_2 = 0,8; q_3 = 0,7; q_4 = 0,5$ представляет собой аналитическую оценку последствий воздействия набора технологических факторов $p_1 - p_4$. В соответствии с такой оценкой при заданной интенсивности («силе») технологических факторов $p_1 - p_4$ в наибольшей степени они окажут влияние на степень очистки стока. В несколько меньшей степени воздействие этого набора технологических параметров отразится на возможности использования нарушенных территорий в качестве рекреационных зон и на степени пригодности очищенного стока для повторного использования, в наименьшей степени этот технологический набор повлияет на

выход биосырья.

По такому же алгоритму было выполнено прогнозирование результатов воздействия технологических параметров для технологии комплексной ремедиации почв и поверхностных стоков.

В состав набора технологических и условно-технологических факторов (X_i) вошли: x_1 – масса загрузки из сорбента в модуле; x_2 – норма высева семян на 1 м^2 биополотна; x_3 – постоянный коэффициент стока; x_4 – уклон поверхности водосборной территории.

В качестве выходных параметров разработанной технологии комплексной ремедиации почв и поверхностных стоков рассматривались следующие параметры (полезные эффекты) (Y_i): y_1 – степень очистки стоков и почв; y_2 – возможность использования водосборных территорий в качестве рекреационных зон; y_3 – степень пригодности очищенного стока для вторичного использования; y_4 – степень пригодности биосырья (выход биосырья).

Рассмотрим один из возможных вариантов «силы» (интенсивности) воздействия технологических факторов и прогнозируемой величины выходных параметров разработанной технологии.

Так, если входной набор технологических факторов в форме нечеткого множества (логическая посылка A^+) имеет вид:

$A^+ = \{(x_1 | 1,0); (x_2 | 0,8); (x_3 | 0,5); (x_4 | 1,0)\}$, то его результаты (следствие B^+) будут представлены в следующем виде:

$$B^+ = \{(y_1 | 0,8); (y_2 | 0,7); (y_3 | 0,7); (y_4 | 0,6)\}.$$

Строим импликацию $A^+ \Rightarrow B^+ = A^+ \blacksquare B^+$ в виде матрицы в соответствии с формулами (2.19, 2.20), полученная матрица имеет вид:

$$\begin{bmatrix} 0,8 & 0,7 & 0,7 & 0,6 \\ 1,0 & 0,7 & 0,7 & 0,6 \\ 1,0 & 1,0 & 1,0 & 1,0 \\ 0,8 & 0,7 & 0,7 & 0,6 \end{bmatrix}.$$

Проверяем действие набора технологических параметров, представленного в виде: $\{(p_1 | 1,0); (p_2 | 1,0); (p_3 | 0,7); (p_4 | 0,5)\}$.

В соответствии с выражениями (2.21, 2.22) получим локальный вывод:

$$(1,0; 1,0; 0,7; 0,5) \diamond \begin{bmatrix} 0,8 & 0,7 & 0,7 & 0,6 \\ 1,0 & 0,7 & 0,7 & 0,6 \\ 1,0 & 1,0 & 1,0 & 1,0 \\ 0,8 & 0,7 & 0,7 & 0,6 \end{bmatrix} = (1,0; 1,0; 0,7; 0,7).$$

Полученное нечеткое множество $q_1 = 1,0; q_2 = 1,0; q_3 = 0,7; q_4 = 0,7$ представляет собой аналитическую оценку последствий воздействия набора технологических факторов $p_1 - p_4$. В соответствии с такой оценкой при заданной интенсивности («силе») технологических факторов $p_1 - p_4$, в наибольшей степени они окажут влияние на степень очистки стоков и почв и возможность использования водосборных территорий в качестве рекреационных зон. В несколько меньшей степени воздействие этого набора технологических параметров отразится на степени пригодности очищенного стока для вторичного использования и степени пригодности биосырья (выход биосырья).

Аналогичным образом проведем прогнозирование результатов воздействия комплекса технологических параметров для технологии рекультивации хвостохранилищ.

Рассмотрим следующий набор технологических и условно-технологических факторов (X_i): x_1 – норма высева семян на 1 м^2 биополотна; x_2 – наличие экранирующего слоя из суглинков; x_3 – наличие насыпной плодородной почвы; x_4 – объем хвостохранилища. В качестве выходных параметров разработанной технологии рассматривались следующие параметры (полезные эффекты) (Y_i): y_1 – снижение степени загрязнения почв и поверхностных вод; y_2 – возможность использования водосборных территорий в качестве рекреационных зон; y_3 – снижение испарения с поверхности хвостохранилищ; y_4 – степень пригодности биосырья (выход биосырья).

Рассмотрим один из возможных вариантов «силы» (интенсивности) воздействия технологических факторов и прогнозируемой величины выходных параметров разработанной технологии.

Так, если входной набор технологических факторов в форме нечеткого множества (логическая посылка A^+) имеет вид:

$$A^+ = \{(x_1 | 0,8); (x_2 | 0,5); (x_3 | 1,0); (x_4 | 0,6)\}, \text{ то его результаты (следствие } B^+)$$

будут представлены в следующем виде: $B^+ = \{(y_1 | 0,8); (y_2 | 0,7); (y_3 | 0,8); (y_4 | 0,6)\}$.

Строим импликацию $A^+ \Rightarrow B^+ = A^+ \blacksquare B^+$ в виде матрицы в соответствии с формулами (2.19, 2.20), полученная матрица имеет вид:

$$\begin{bmatrix} 1,0 & 0,7 & 1,0 & 0,6 \\ 1,0 & 1,0 & 1,0 & 1,0 \\ 0,8 & 0,7 & 0,8 & 0,6 \\ 1,0 & 1,0 & 1,0 & 1,0 \end{bmatrix}$$

Проверяем действие набора технологических параметров, представленного в виде: $\{(p_1 | 0,8); (p_2 | 0,7); (p_3 | 0,5); (p_4 | 0,7)\}$.

В соответствии с выражениями (2.21, 2.22) получим локальный вывод:

$$(0,8; 0,7; 0,5; 0,7) \blacklozenge \begin{bmatrix} 1,0 & 0,7 & 1,0 & 0,6 \\ 1,0 & 1,0 & 1,0 & 1,0 \\ 0,8 & 0,7 & 0,8 & 0,6 \\ 1,0 & 1,0 & 1,0 & 1,0 \end{bmatrix} = (0,8; 0,7; 0,7; 0,7).$$

Полученное нечеткое множество $q_1 = 0,8; q_2 = 0,7; q_3 = 0,7; q_4 = 0,7$ представляет собой аналитическую оценку последствий воздействия набора технологических факторов $p_1 - p_4$. В соответствии с такой оценкой при заданной интенсивности («силе») технологических факторов $p_1 - p_4$, в наибольшей степени они окажут влияние на основной полезный эффект – снижение степени загрязнения почв и поверхностных вод. В несколько меньшей степени воздействие этого набора технологических параметров отразится на других выходных параметрах: возможности использования водосборных территорий в качестве рекреационных зон, снижении испарения с поверхности хвостохранилищ и степени пригодности биосырья.

По нашему мнению, практическая значимость предложенного аналитического инструмента заключается в том, что его использование позволяет оценить последствия воздействия изменения не отдельных технологических факторов, а их набора (комплекса). В результате такого подхода появляется возможность аналитического прогнозирования показателей и тенденций их изменения для предлагаемых технологий при использовании любой совокупности технологических факторов [252].

6.3. Эколого-экономическая эффективность использования технологий ликвидации накопленного ущерба

Эколого-экономическая эффективность применения предлагаемых технологий складывается из показателей общего предотвращенного ущерба при воздействии на компоненты окружающей среды и экономической эффективности от внедрения предлагаемых нами технологий. Технологическая схема ликвидации накопленного ущерба представлена на рисунке 6.16.

Эффективность от реализации предложенных мероприятий следует рассматривать в социально-экономическом аспекте.

В социальном аспекте эффективность достигается за счет устранения негативного влияния горнорудных предприятий на здоровье людей. Снижение ущерба здоровью людей в значительной степени улучшает демографическую ситуацию и минимизирует экономические потери.

Основными социальными результатами реализации технологии ликвидации накопленного ущерба являются повышение уровня комфортности проживания населения за счет ликвидации загрязненных территорий; сохранение водоисточников; снижение заболеваемости населения по причине потребления некачественной воды и загрязненных продуктов; улучшение качества атмосферного воздуха, почв и водных объектов; увеличение рекреационных возможностей (Рис. 6.17).

В экономическом аспекте эффективность реабилитационных мероприятий достигается за счет увеличения ресурсов чистой воды и возможности использовать в хозяйственной деятельности рекультивируемую территорию с последующим улучшением качества окружающей среды.



Рисунок 6.16 – Комплексная технологическая схема ликвидации накопленного ущерба



Рисунок 6.17 – Воздействие предлагаемых технологий на окружающую среду

В качестве примера представим элементы экономического эффекта, предполагаемого в результате применения восстановительных мероприятий на территории Карабашской геотехнической системы:

1. Экономический эффект при улучшении атмосферного воздуха. Снизить негативное воздействие на жителей г. Карабаша позволит предотвращение загрязнения атмосферы. С учетом ущерба 300,0 руб./год на человека предотвращенный ущерб на все население г. Карабаша (11202 человек по БД ПМО Челябинской области за 2018 год) составит:

$$\mathcal{E}_a = 300,0 \times 11202 \text{ чел} = 3,4 \text{ млн руб.}$$

2. Экономический эффект от добавления воды хозяйственно-бытового назначения. Ручей Рыжий добавляет 615400 м³/год, а река Сак-Элга 9670100 м³/год воды хозяйственно-бытового назначения. Экономический эффект, согласно

ставке платы за пользование водными объектами (по постановлению Правительства РФ от 26 декабря 2014 г. № 1509 [193]) 282 руб./за 1 тыс. м³, составит:

$$\mathcal{E}_{\text{Ручей Рыжий}} = 615400 \times 0,282 = 0,173 \text{ млн руб.}$$

$$\mathcal{E}_{\text{р. Сак-Элга}} = 9670100 \times 0,282 = 2,727 \text{ млн руб.}$$

3. Эффект от получения рыбной продукции можно рассмотреть по следующим величинам: площадь водоема ~ 138 га, рыбная продуктивность ~ 35,2 кг/га, стоимость рыбы ~ 90 руб./кг. Экономический эффект составит:

$$\mathcal{E}_p = 138 \times 35,2 \times 90 = 0,44 \text{ млн руб.}$$

4. Эффект при сокращении среднегодовых затрат на очистку загрязненных водных ресурсов следует рассматривать по следующим величинам: имеющаяся себестоимость (стоимость реагентов по данным очистных сооружений Шершневого водохранилища) – 129,4 тыс. руб., себестоимость при условии очистки воды р. Сак-Элга и Ручья Рыжего составит 23,5 тыс. руб. на 1 млн м³ забираемой воды. Экономический эффект составит:

$$\mathcal{E}_p = (129,4 - 23,5) \times 10,4 = 1,1 \text{ млн руб.}$$

5. Экономический эффект от улучшения качества воды в Аргазинском водохранилище.

Предотвращение загрязнения Аргазинского водохранилища позволит снизить негативное воздействие на жителей г. Челябинска. При значении ущерба 300,0 руб./год на человека предотвращенный ущерб на все население г. Челябинска (1200 тыс. человек по БД ПМО Челябинской области за 2019 год) составит:

$$\mathcal{E}_ч = 300,0 \times 1200 \text{ тыс. чел.} = 360,0 \text{ млн руб.}$$

Таким образом, общий экономический эффект от водоохраных мероприятий, направленных на ликвидацию старых загрязнителей, составит:

$$\mathcal{E}_{\text{общ}} = 3,4 + 0,173 + 2,727 + 0,44 + 1,1 + 360,0 = 367,84 \text{ млн руб.}$$

Экономическую эффективность капитальных вложений в водоохраные мероприятия рассчитаем по следующей формуле:

$$\Theta = \frac{(\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \Theta_{ij}) I_u}{K}, \quad (6.8)$$

где Θ_{ij} – полный экономический эффект i -го вида ($i = 1, 2, 3, \dots, n$) от предотвращения (уменьшения) потерь на j -м объекте ($j = 1, 2, 3, \dots, m$), находящемся в зоне улучшенного состояния водного объекта; I_u – издержки эксплуатации (годовые эксплуатационные расходы) на обслуживание и содержание основных фондов водоохранного назначения; K – капитальные вложения в строительство этих фондов.

$$\Theta = 367,84 \times 9,3 / 2295,8 = 1,5 \text{ года.}$$

При этом нормативный срок окупаемости может составлять около 8,35 года.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что вложения в природоохранные мероприятия являются экономически выгодными.

Выводы по главе 6

1. Разработано принципиально новое устройство биологического пруда, способствующего эффективной очистке поверхностных стоков от тяжелых металлов. Достаточно высокая степень очистки достигается при использовании водных растений при их массе в сооружении от 0,15 до 0,16 кг/м². При низких значениях рН стоков устройство предусматривает использование фильтрующих материалов для нормализации рН и предварительной очистки стоков. Конструкция биопруда позволяет рекомендовать его использование в качестве энергоэффективных очистных сооружений на горнорудных объектах для улучшения общей экологической обстановки в регионе. Сравнительный экономический эффект внедрения предлагаемой технологии, с учетом индекса удорожания, составляет 133 194,15 руб./100 м².

2. Разработаны комплексная технология ремедиации и устройство очистки поверхностных стоков с водосборных территорий и почв путем использования сорбционно-габионных модулей, биополотна и кустарников. Эффективность очистки достигается за счет использования сорбционно-габионных модулей с загрузкой в виде композитного сорбента, выполненных в виде габионных конструкций. Сорбционно-габионные модули расположены параллельно

водному объекту. В междурядье сорбционно-габионных модулей высаживаются кустарниковые и многолетние травянистые растения-биоаккумуляторы, которые снижают скорость стока и выполняют вспомогательную функцию очистки стока и почв путем фитоэкстракции. Экономический эффект внедрения технологии ремедиации, с учетом индекса удорожания, составил 71 165,11 руб./100 м².

3. Разработана технология комплексной рекультивации хвостохранилищ, способствующая прекращению загрязнения поверхностных и грунтовых вод, почв, а также улучшению качества атмосферного воздуха за счет использования грунтобетона, выполняющего функцию экранирующего слоя для исключения восходящей миграции загрязняющих веществ в вышележащие слои и предотвращения инфильтрации атмосферных осадков в нижние слои хвостов. Экспериментально доказано, что для предотвращения фильтрации воды с поверхности хвостохранилища в почвогрунт полученный экранирующий слой необходимо укладывать толщиной не менее 15 см. Экономический эффект от внедрения предложенной технологии, с учетом индекса удорожания, составил 100 403,24 руб./100 м².

4. Разнородность информации и наличие различных видов неопределенности при использовании разработанных в диссертации технологий дает основу для использования приложений теории нечетких множеств. Инструментарий теории нечетких множеств адаптирован автором диссертации для решения двух задач: для оценки потенциальной эффективности технологий при их комплексном использовании (задача «определение подпрямого образа нечеткого множества»); для прогнозирования результатов воздействия комплекса технологических параметров разработанных технологий на выходные полезные эффекты от применения этих технологий («нечеткие модели вывода»). Использованный алгоритм позволяет выполнять многокритериальную оценку геотехнических систем с позиций эффективности применения разработанных технологий и аналитически прогнозировать результаты применения данных технологий при различных сочетаниях релевантных технологических параметров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой дано решение крупной актуальной научно-практической проблемы, связанной с теоретическим обоснованием и разработкой новых высокоэффективных технологических решений обеспечивающих инженерную защиту окружающей среды и имеющих важное народно-хозяйственное значение при эксплуатации, консервации и ликвидации горно-перерабатывающих предприятий.

Основные выводы работы, отражающие научную и практическую значимость, заключаются в следующем:

1. Анализ геоэкологических последствий добычи и переработки медноколчеданных руд в Южно-Уральском промышленном регионе позволил оценить степень загрязненности почв и водных экосистем.

Содержание тяжелых металлов в почвах на территориях исследуемых геотехнических систем как с «полным», так и с «редуцированным» технологическими циклами достигает 12–20 см и может варьировать в достаточно широких пределах. Максимальная концентрация тяжелых металлов отмечается в верхних частях гумусово-аккумулятивных горизонтов и варьирует в пределах от 4,7 (Cd) до 1540 (Zn) мг/кг на территориях с «редуцированным» технологическим циклом, а на территориях с «полным» технологическим циклом – от 5,7 (Cd) до 5007 (Cu) мг/кг. Импактная зона загрязнения почв зафиксирована на расстоянии от 0 до 4 км от источника эмиссии для территорий с «редуцированным» технологическим циклом и до 20 км – с «полным» технологическим циклом за счет пылевой нагрузки при пирометаллургическом переделе концентратов.

Состояние водных объектов на исследуемых территориях характеризуется высоким уровнем загрязнения тяжелыми металлами с многократным превышением ПДК вследствие образования сульфатных вод различной кислотности с высоким содержанием железа, марганца и других химических

элементов за счет окисления сульфидов, содержащихся в отходах.

Приоритетными технологическими мерами, направленными на повышение экологической безопасности горнодобывающего и горно-перерабатывающего производства и восстановление экосистем, являются разработка и внедрение энерго- и ресурсосберегающих технологий повышения экологической безопасности обследуемых территорий.

2. Впервые получен композитный сорбент из алюмосиликата (глауконита), гидрослюды (вспученного вермикулита), вулканического стекла (вспученного перлита), позволяющий интенсифицировать процесс и обеспечить высокую степень очистки поверхностных сточных вод (атмосферных стоков) с водосборной территории. Изучены закономерности сорбции катионов металлов композитным сорбентом в статических и динамических условиях, выявлены константы скорости реакции и энергия активации при адсорбции катионов из многокомпонентных растворов. Установлено, что композитный сорбент из-за эффекта эмерджентности позволяет извлекать из загрязненных стоков в первую очередь наиболее опасные для окружающей среды компоненты, а константа скорости реакции адсорбции кадмия композитным сорбентом в 1,6 раза превышает показатели моносорбентов, входящих в состав композита. Минимальная кажущаяся плотность композита ($0,184 \rho$, г/см³) и полученный математической моделью предел его удельной поверхности от 15–20 м²/г позволяют достичь удешевления технологий очистки стоков с использованием композита в сорбционно-габионных очистных сооружениях.

3. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность использования консорциума подобранных макрофитов для высокоэффективной очистки поверхностных стоков (атмосферных осадков и подотвальных вод). Изучены закономерности фитоэкстракции металлов из водного раствора в зависимости от pH и температуры среды и способность макрофитов к накоплению тяжелых металлов, определена биогеохимическая активность видов при различных pH и температурах. Установлено, что максимальная очистка стоков за счет использования консорциума макрофитов

Typha angustifolia, *N. luteum* (L.), *Potamogeton lucens* L., *Potamogeton perfoliatus* L., *Potamogeton pectinatus* L., *Myriophyllum spicatum* L., *Cladophora glomerata* и *Chara vulgaris* предполагается при массе растений в фиторемедиационных очистных сооружениях от 0,15 до 0,16 кг/м².

4. Установлено, что использование многолетних трав и кустарниковых растений способствует очистке загрязненных почв и стоков. Определены коэффициенты обогащения растений тяжелыми металлами (от 2,3 до 52,5), интенсивность транспирации исследуемых растений в процессе фитоэкстракции. Экспериментально доказано, что растения *Berberis vulgaris*, *Sambucus racemosa*, *Elytrigia repens*, *Agropyron cristatum* и *Festuca pratensis* можно отнести к гипераккумуляторам и благодаря этому рекомендовать их к использованию в технологиях ремедиации почв и стоков.

5. Разработаны защитные технологические решения в виде способов и устройств фиторемедиационных и сорбционно-габионных сооружений с использованием макрофитов, композитных сорбентов, кустарниковых растений и биоплотна с многолетними травянистыми растениями для реализации очистки поверхностных стоков и почв от тяжелых металлов. Устройства относятся к технике высокоэффективной очистки поверхностных стоков (подотвальных, дождевых и талых вод) и почв на территориях геотехнических систем Южного Урала.

6. Разработана высокоэффективная технология рекультивации хвостохранилищ с применением биоплотна и экранирующего слоя из грунтобетона на основе смеси медеплавильного шлака, цемента и глины. Впервые в качестве высокопрочного грунтобетона предложена композиция, состоящая из смеси медеплавильный шлак – цемент + глина в соотношении 1:4, при этом соотношение глины и цемента в этой композиции должно быть 1:1,5 или 2:1. Данная композиция способна образовывать бетон с высокой водостойкостью и прочностью. Выявлено, что добавка в состав грунтобетона шлака повышает его прочность. Установлено, что грунтобетон предотвращает инфильтрацию атмосферных осадков в нижние слои хвостов, а биоплотно

выполняет все защитные функции, предотвращая эрозионные процессы.

7. Дана эколого-экономическая оценка защитных технологических решений. Эколого-экономический эффект в базисных ценах от внедрения технологии очистки поверхностных стоков с помощью фиторемедиационных очистных сооружений составил 22 273,27 руб. и 52,4 % (с учетом Индекса удорожания – 133 194,15 руб.); от внедрения комплексной технологии ремедиации с использованием сорбционно-габионных очистных сооружений, кустарниковых растений и биополотна составил 11900,52 руб. и 19,9 % (71 165,11 руб.). Технология рекультивации техногенных грунтов (хвостохранилищ) дает нам экономический эффект в размере 16789,84 руб. (100 403,24 руб.), что в процентном соотношении эквивалентно 39,6 %.

8. Разработанные аналитическая методика оценки эффективности предлагаемых технологий на основе теории нечетких множеств и алгоритм оценки сочетаний ключевых показателей позволяют выполнять многокритериальную оценку геотехнических систем с позиций эффективности применения разработанных технологий и аналитически прогнозировать результаты применения данных технологий при различных сочетаниях релевантных технологических параметров.

9. Разработана комплексная принципиальная технологическая схема ликвидации накопленного ущерба с получением высококачественной продукции за счет переработки отработанных материалов.

Основными социальными результатами реализации энерго- и ресурсосберегающих технологий повышения экологической безопасности являются: повышение уровня комфортности проживания населения за счет ликвидации загрязненных территорий; сохранение водоисточников; снижение заболеваемости населения по причине потребления некачественной воды и загрязненных продуктов; улучшение качества атмосферного воздуха, почв и водных объектов; увеличение рекреационных возможностей.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аверьянов, А.А. Активные формы кислорода и иммунитет растений / А.А. Аверьянов // Успехи современной биологии. – 1991. – Т. 111. – № 5. – С. 722–737.
2. Адлер, Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский – М.: Наука, 1976. – 279 с.
3. Алтунин, А.Е. Модели и алгоритмы принятия решений в нечетких условиях: монография / А.Е. Алтунин, М.В. Семухин. – Тюмень: Изд-во Тюмен. гос. ун-та, 2002. – 265 с.
4. Алыков, Н.М. Очистка воды природным сорбентом / Н.М. Алыков, А.С. Реснянская // Экология и промышленность России. – 2003. – № 2. – С. 12–13.
5. Бариева, Р.Н. Анализ химического состава листвы и листового опада в комплексе мероприятий по мониторингу атмосферы Нижнекамской промышленной зоны: дис. ... канд. хим. наук: 03.02.08 / Р.Н. Бариева. – Казань, 2014. – 190 с.
6. Барсуков, В.С. Физиолого-генетические аспекты устойчивости растений к тяжелым металлам / В.С. Барсуков // Аналитический обзор СО РАМ, ГПНТБ. – Н.: Институт почвоведения и агрохимии, 1997. – С. 63–68.
7. Белан, Л.Н. Геоэкологические основы природно-техногенных экосистем горнорудных районов Башкортостана: автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук: 25.00.36 / Л.Н. Белан. – М., 2007. – 50 с.
8. Беленова, С.В. Сорбция катионов Ni(II) из хлоридных растворов концентратом глауконита / С.В. Беленова, В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2015. – Т. 20. – № 2. – С. 397–403.

9. Белогуб, Е.В. Карабашский рудный район (Южный Урал) / Е.В. Белогуб, В.Н. Удачин, Г.Г. Кораблев // Материалы к путеводителю геолого-экологической экскурсии: научное издание. – Миасс: ИМин УрО РАН, 2003. – 40 с.
10. Белоусов, А.М. Обратное водоснабжение на обогатительных фабриках цветной металлургии / А.М. Белоусов, Г.С. Бергер – М.: Недра, 1977. – 232 с.
11. Берёзкин, К.Э. Стратегическое планирование развития горнометаллургических предприятий медной подотрасли (на примере Удоканского ГМП): дис. ... канд. экон. наук: 08.00.05 / К.Э. Берёзкин. – СПб., 2002. – 188 с.
12. Беринг, Б.П. К вопросу адсорбции на минеральных сорбентах / Б.П. Беринг // Коллоидный журнал. – 1952. – Т. 14. – № 6. – С. 399–407.
13. Биомат. – <http://svayar.com/products/biomat/>.
14. Борисов, В.В. Нечеткие модели и сети / В.В. Борисов, В.В. Круглов, А.С. Федулов. – М.: Горячая линия – Телеком, 2007. – 283 с.
15. Бояршинова, А.К. Теория инженерного эксперимента: текст лекций / А.К. Бояршинова, А.С. Фишер. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2006. – 85 с.
16. Брюхов, М.Н. Исследование выхода электролитов из клеток листьев водных погружных растений под влиянием тяжелых металлов и температурного режима / М.Н. Брюхов, Д.В. Ульрих, С.С. Тимофеева // Академический журнал Западной Сибири. – 2014. – Т. 10. – № 2. – С. 20–21.
17. Брюхов, М.Н. Листостебельные мхи в фитотехнологиях / М.Н. Брюхов, Д.В. Ульрих, С.С. Тимофеева // Ботаника и природное разнообразие растительного мира: материалы Всероссийской научно-практической виртуальной конференции с международным участием. – Казань, 2013. – С. 41–44.
18. Бурдин, К.С. Тяжелые металлы в водных растениях (аккумуляция и токсичность) / К.С. Бурдин, Е.Ю. Золотухина. – М.: Диалог-МГУ, 1998. – 202 с.
19. Бутаев, А.М. Иммобилизация тяжелых металлов из водных растворов карбонатными породами Дагестана / А.М. Бутаев, У.Г. Магомедбеков,

А.А. Мухучев, Х.М. Магомедрасулова // Вестник Дагестанского научного центра. – 2007. – № 29. – С. 59–68.

20. Валинурова, Э.Р. Исследование процесса сорбции ионов хрома (III) и хрома (VI) из воды активированными углеродными адсорбентами / Э.Р. Валинурова, А.Р. Гимаева, Ф.Х. Кудашева // Вестник Башкирского университета. – 2009. – Т. 14. – Вып. 12. – С. 385–388.

21. Вальков, В.Ф. Экология почв / В.Ф. Вальков, К.Ш. Казеев, С.И. Колесников. – Ч. 3. Загрязнение почв. – Ростов-н/Д.: УПЛ РГУ, 2004. – 54 с.

22. Вержбицкий, Ф.Р. Высокочастотный термический анализ / Ф.Р. Вержбицкий. – Пермь: Изд-во Перм. ун-та. – Пермь, 1981. – 112 с.

23. Вержбицкий, Ф.Р. О природе характеристических температур твердофазных реакций / Ф.Р. Вержбицкий и др. // Термический анализ и фазовые равновесия: межвузовский сборник научных трудов. – Пермь, 1982. – С. 28–32.

24. Вигдорович, В.И. Влияние pH на сорбцию глауконитом ГБРТО ионов железа (II), меди (II) и свинца (II) из разбавленных растворов / В.И. Вигдорович, Е.П. Богданова, Л.Е. Цыганкова, Д.В. Николенко // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – Т. 11. – Вып. 6. – С. 913–921.

25. Вигдорович, В.И. Сорбция фенола и катионов ряда металлов глауконитом ГБРТО / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, Д.В. Николенко, А.И. Акулов // Научно-технические технологии. – 2012. – Т. 13. – № 1. – С. 53–61.

26. Викисловарь. – <https://ru.wiktionary.org/wiki/ремедиация#Значение>.

27. Використання біологічних ставок з вищими водяними рослинами в практиці очищення стічних вод // Інформ бюл. Держбуду. – 2002. – № 4.

28. Виноградов, А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах / А.П. Виноградов. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 238 с.

29. Виноградов, А.П. Основные закономерности в распределении микроэлементов между растениями и средой / А.П. Виноградов // Микроэлементы в жизни растений и животных. – М.: Изд-во АН СССР, 1952. – С. 7–20.

30. Виноградова, Е.Н. Изменение пероксидазной активности при действии на растения техногенных загрязнителей / Виноградова Е.Н. // Экологические и физиолого-биохимические аспекты антропогенной устойчивости растений. – Таллин, 1986. – Ч. 2. – С. 70–71.

31. Воздействие горного производства на окружающую среду. – <http://www.ref.by/refs/97/22423/1.html>.

32. Воробьев, А.В. Оценка воздействия на окружающую среду предприятий горной промышленности / А.В. Воробьев, К.Г. Каргинов, С.А. Ананикян, Е.С. Одинцова // Экологическая экспертиза. – 2002. – № 3. – С. 96–104.

33. Воронюк, И.В. Влияние температуры на кинетику сорбции формальдегида низкоосновным анионообменником / И.В. Воронюк, Т.В. Елисеева, И.Ю. Черникова, Н.А. Лобова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – Т. 11. – Вып. 5. – С. 679–682.

34. Воскресенская, О.Л. Большой практикум по биоэкологии: учебное пособие / О.Л. Воскресенская, Е.А. Алябышева, М.Г. Половникова. – Йошкар-Ола: Марийский гос. ун-т, 2006. – 108 с.

35. Воскресенская, О.Л. Физиология растений: учебное пособие / О.Л. Воскресенская, Н.П. Грошева, Е.А. Скочилова. – Йошкар-Ола: Марийский гос. ун-т., 2008. – 175 с.

36. Вучков, И. Прикладной регрессионный анализ / И. Вучков, Л. Бояджиева, Е. Солаков. – М.: Финансы и статистика, 1987. – 239 с., ил.

37. Гашкина, Н.А. Пространственно-временные закономерности изменения химического состава вод озер под влиянием выбросов медно-никелевых производств: прогноз закисления / Н.А. Гашкина, Т.И. Моисеенко // Геохимия. – 2016. – № 12. – С. 1122–1137.

38. Гельфман, М.И. Исследование сорбционных характеристик природного и модифицированного сорбента на основе алюмосиликатного сырья / М.И. Гельфман, Ю.В. Тарасова // Химическая промышленность. – 2002. – Вып. 8. – С. 119–125.

39. Геология и полезные ископаемые Челябинской области. – http://www.kraeved74.ru/pages_print_648.html (дата обращения: 08.02.2015 г.).

40. Гетко, Н.В. Растения в техногенной среде. Структура и функция ассимиляционного аппарата / Н.В. Гетко. – Минск: Наука и техника, 1989. – 208 с.

41. Гиндулин, И.К. Исследование процесса окисления активного древесного угля кислородом воздуха / И.К. Гиндулин и др. // Химия растительного сырья. – 2007. – № 4. – С. 117–120.

42. Гиндулин, И.К. Катионообменные свойства древесного окисленного угля / И.К. Гиндулин, С.В. Еранкин, Ю.Л. Юрьев, В.Т. Суриков // Лесной журнал. – 2009. – № 3. – С. 108–111.

43. ГН 2.1.6.1338-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. Гигиенические нормативы (ред. от 30.08.2016 г.). – www.consultant.ru (дата обращения: 5.04.2017 г.).

44. Годымчук, А.Ю. Исследование процессов извлечения тяжелых металлов на природных минералах / А.Ю. Годымчук, А.А. Решетова // Вестник Отделения наук о Земле РАН. – 2003. – № 1.

45. Горбачев, И.В. Влияние хвостохранилищ Алтайского горнообогатительного комбината на окружающую среду // И.В. Горбачев, С.В. Бабошкина // Ползуновский вестник. – 2005. – № 4. – С. 179–182.

46. Горная энциклопедия. Хвостохранилище. – <http://www.mining-enc.ru/x/xvostoxranilische/>.

47. Горная энциклопедия. – <http://www.mining-enc.ru/k/kanada/>.

48. Горно-металлургическая компания «Норильский никель» (влияние на окружающую среду и здоровье людей): доклад объединения Bellona. 2010. – http://bellona.ru/filearchive/fil_nikel-report-bellona-2010-ru.pdf.

49. Городниченко, В.И. Основы горного дела / В.И. Городниченко, А.П. Дмитриев, В.И. Городниченко. – М.: Горная Книга: Изд-во Московского гос. горного ун-та, 2008. – 510 с.

50. Горшков, В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: учебное пособие / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.

51. ГОСТ 10178-85. Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия (С Изменениями № 1, 2). – М.: Стандартиформ, 2008. – 5 с.

52. ГОСТ 12038-84. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести. – М.: Изд. стандарт, 1991. – 55 с.

53. ГОСТ 17.5.1.01–83. Охрана природы. Рекультивация земель. Термины и определения. Введ. 1984–07–01 // Охрана природы. Земли: сб. ГОСТов. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2002. – 7 с.

54. ГОСТ 30772–2001. Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Термины и определения. Введ. 2001–12–28. – М.: Госстандарт России: Стандартиформ, 2008. – 20 с.

55. ГОСТ 7.0.11-2011. Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Диссертация и автореферат диссертации. Структура и правила оформления. – М.: Стандартиформ, 2012. – 16 с.

56. ГОСТ Р 53123-2008 (ИСО 10381-5:2005). Качество почвы. Отбор проб. Ч. 5. Руководство по изучению городских и промышленных участков на предмет загрязнения почвы.

57. Графская, Г.А. Эффективность мелиорантов на загрязненных тяжелыми металлами почвах / Г.А. Графская, В.А. Величко // Химия в сельском хозяйстве. – 1998. – № 1. – С. 37–38.

58. Грейз, Г.М. Информационно-аналитическое обеспечение системы управления логистическими потоковыми процессами промышленного предприятия: дис. ... д-ра экон. наук: 08.00.05 / Г.М. Грейз. – Челябинск, 2017. – 328 с.

59. Грейз, Г.М. К вопросу о возможностях трансфера инструментов теории нечетких множеств для информационно-аналитической поддержки логистического менеджмента / Г.М. Грейз // Вестник Южно-Уральского

государственного университета. Серия Экономика и менеджмент. – 2015. – Т. 9. – № 1. – С. 170-177.

60. Грейз, Г.М. Применение нечеткой логистической модели для определения оптимального сочетания ключевых параметров логистической системы промышленного предприятия / Г.М. Грейз // Современные исследования социальных проблем (электронный научный журнал). – 2014. – № 10. – doi: :dx.doi.org/10.12731 /2218-7405-2014-10-8.

61. Гришанцева, Е.С. Распределение микроэлементов в высшей водной растительности Иваньковского водохранилища / Е.С. Гришанцева, Н.С. Сафронова, Н.В. Кирпичникова, Л.П. Федорова // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2010. – № 3. – С. 223–231.

62. Гришенкова, Н.Н. Определение устойчивости растительных тканей к абиотическим стрессам с использованием кондуктометрического метода / Н.Н. Гришенкова, А.С. Лукаткин // Поволжский экологический журнал. – 2005. – № 1. – С. 3–11

63. Гришина, А.В. Транслокация тяжелых металлов и приемы детоксикации почв / А.В. Гришина, В.Ф. Иванова // Агрехимический вестник. – 1997. – № 3. – С. 36–41

64. Грязнов, О.Н. Геоэкологические проблемы горнопромышленного техногенеза на Урале / О.Н. Грязнов, С. Н. Елохина // Известия УГГУ. – 2017. – Вып. 2(46). – С. 28–33.

65. Гула, К.Е. Математические модели доочистки сточных вод (в виде пульпы) от тяжелых металлов с использованием гидрофитов / К.Е. Гула, Н.И. Корнеева, Л.Т. Крупская, В.П. Зверева, А.В. Павличенко, Д.А. Голубев // Экологическая химия. – 2015. – Т. 24. – № 3. – С. 125–128.

66. Гула, К.Е. Оценка экологического состояния некоторых объектов окружающей среды в зоне влияния хвостохранилища / К.Е. Гула, О.М. Морина, Л.Т. Крупская, В.А. Морин // Системы. Методы. Технологии. – 2012. – № 3 (15). – С. 128–133.

67. Дабахов, М.В. Влияние агрохимических средств на подвижность

свинца и кадмия в лесной светло-серой почве и поступление их в растения / М.В. Дабахов, Г.А. Соловьев, В.С. Егоров // *Агрехимия*. – 1998. – № 8. – С. 54–59.

68. Дефляторы и индексы цен производителей по видам экономической деятельности. – http://www.rccs22.ru/upload/medialibrary/11e/deflyatory_may_2014_.pdf.

69. Джашеев, К.А.-М. Монограммный метод анализа результатов многофакторного эксперимента / К.А.-М. Джашеев, З.А. Джашеева // *Успехи современного естествознания*. – М., 2008. – № 8 – С. 19–28.

70. Джейкок, М. Химия поверхностей раздела фаз / М. Джейкок, Дж. Парфит. – М.: Мир, 1984. – 262 с.

71. Дикиева, Д.М. Химический состав макрофитов и факторы, определяющие концентрацию минеральных веществ в высших водных растениях / Д.М. Дикиева, И.А. Петрова // *Гидробиологические процессы в водоемах*; под ред. И.М. Распопова. – Л.: Наука, 1983.

72. Дин, Яньхуа. Исследование образцового проекта системы очистки сточных вод на увлажненных землях с зарослями тростника / J. Chim // *Environ. Sci.* – 1992. – № 2.

73. Дмитриева, З.Т. Метод определения удельной поверхности полимерных адсорбентов / З.Т. Дмитриева, В.Г. Бондалетов, А.А. Троян // *Известия Томского политехнического университета*. – 2012. – Т. 320. – № 3. – С. 134–136. – http://www.lib.tpu.ru/fulltext/v/Bulletin_TPU/2012/v320/i3/29.pdf.

74. Дмитриева, Н.Г. Роль макрофитов в превращениях фосфора в воде / Н.Г. Дмитриева, Л.О. Эйнон // *Водные ресурсы*. – 1985. – № 5. – С. 101–110.

75. Добровольский, В.В. Основы биогеохимии / В.В. Добровольский. – М.: ACADEMIA, 2003. – 397 с.

76. Домрачева, В.А. Извлечение металлов из сточных вод и техногенных образований: монография / В.А. Домрачева. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2006. – 152 с.

77. Дороненко, Е.П. Опыт рекультивации земель, нарушенных горными работами, на горнорудных предприятиях черной металлургии / Е.П. Дороненко, Г.М. Пикалова, Н.Г. Почтенных, Ю.М. Мотов, Т.Н. Орешкина // Биологическая рекультивация и мониторинг нарушенных промышленностью земель. – 2008. – С. 158–164.

78. Дубинин, М.М. Адсорбция и пористость / М.М. Дубинин. – М.: Военная академия химической защиты, 1972. – 127 с.

79. Дубинин, М.М. Поверхностные окислы и сорбционные свойства активных углей / М.М. Дубинин // Успехи химии. – 1955. – № 5. – С. 513–526.

80. Дубов, Ю. А. Многокритериальные модели формирования и выбора вариантов систем / Ю. А. Дубов, С. И. Травкин, В. Н. Якимец. – М.: Наука, 1986. – 294 с.

81. Егорова, Е.Ю. Получение сорбента из скорлупы кедрового ореха методом низкотемпературной обработки / Е.Ю. Егорова, Р.Ю. Митрофанов, А.А. Лебедева // Ползуновский вестник. – 2007. – № 3. – С. – 35–39.

82. Емлин, Э.Ф. Техногенез – новейший этап геологической истории рудных месторождений Урала / Э.Ф. Емлин // Изв. ВУЗов. Горный журнал. – 1993. – № 5. – С. 43–127.

83. Емлин, Э.Ф. Техногенез колчеданных месторождений Урала / Э.Ф. Емлин. – Свердловск: Изд. УрГУ, 1991. – 255 с.

84. Жукова, И.Л. Сорбенты на основе целлюлозосодержащих материалов и их утилизация / И.Л. Жукова, С.Е. Орехова, Л.И. Хмылко // Экология и промышленность России. – 2009. – № 7. – С. 30–33.

85. Заде, Л.А. Понятие лингвистической переменной и его применение к принятию приближенных решений / Л.А. Заде. – М.: Мир, 1976. – 165 с.

86. Заиканов, В.Г. Геоэкологическая оценка территорий / В.Г. Заиканов, Т.Б. Минакова. – М.: Наука, 2005. – 319 с.

87. Зайнутдинова, Э.М. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов с использованием водных растений / Э.М. Зайнутдинова, Г.Г. Ягафарова // Башкирский химический журнал. – 2013. – Т. 20. – № 3. – С. 150–152.

88. Захаров, А.Г. Применимость теории объемного заполнения микропор к сорбции из растворов на природных и синтетических полимерах / А.Г. Захаров, А.Н. Прусов, М.И. Воронова // Проблемы химии растворов и технологии жидкофазных материалов: сборник тр. – Иваново, 2001. – С. 202–209.

89. Захарова, В.Я. Геоэкологические прогнозы условий разработки Южно-Уральских медноколчеданных месторождений / В.Я. Захарова, Е.Н. Сквалецкий // Проблемы региональной экологии. – 2011. – № 5. – С. 34–37.

90. Звягинцев, Д.Г. Биологическая активность почв и шкалы для оценки некоторых ее показателей / Д.Г. Звягинцев // Почвоведение. – 1978. – № 6. – С. 48–54.

91. Зеньков, И.В. Обоснование горнотехнической рекультивации земель, комплексно обеспечивающей стабилизацию качества и сбережение почвенных ресурсов (на примере Канско-Ачинского угольного бассейна): автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 25.00.36 / И. В. Зеньков. – Иркутск, 2011. – 346 с.

92. Иванков, С.И. Кондиционирование и очистка сточных вод в процессах водооборота при обогащении минерального сырья / С.И. Иванков // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. – 2004. – № 4. – С. 47–85.

93. Иванов, А.В. Сорбция ионов переходных металлов и свинца на карбоксиметилцеллюлозном сорбенте СМ-52 / А.В. Иванов, М.С. Вакштейн, Е.М. Хасанова, И.А. Чернышев, Н.Ю. Януль // Вестник Московского ун-та. Сер. 2. Химия. – 2003. – Т. 44. – № 6. – С. 412–416.

94. Ильин, В.Б. Влияние тяжелых металлов на рост, развитие и урожайность с/х культур / В.Б. Ильин, Г.А. Гармаш, Н.Ю. Гармаш // Агрохимия. – 1985. – № 6. – С. 90–100.

95. ИТС 3-2015 Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям «Производство меди». – М.: Бюро НДТ, 2015. – 353 с.

96. Кабата-Пендиас, А. Микроэлементы в почвах и растениях / А. Кабата-Пендиас, Х. Пендиас; пер. с англ. Д. В. Гричук, Е.П. Янина. – М.: Мир, 1989. – 439 с., ил.

97. Казеев, К.Ш. Биологическая диагностика и индикация почв: методология и методы исследований / К.Ш. Казеев, С.И. Колесников, В.Ф. Вальков. – Ростов-н/Д.: Изд-во Ростовского ун-та, 2003. – 204 с.

98. Калугин, С.Н. Индуцированная фиторемедиация загрязненных пестицидами почв с помощью производных оксана / С.Н. Калугин, А.А. Нуржанова, Р.А. Байжуманова, А.А. Митрофанова, Ж.Е. Жумашева // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2013. – Т. 15. – № 3 (4). – С. 1306–1310.

99. Кандыба, Е.В. Биологические препараты и почвенное плодородие / Е.В. Кандыба, А.М. Фатеева // Агрехимический вестник. – 1997. – № 2. – С. 7–9.

100. Каплунов, Д.Р. Методические принципы комплексной оценки загрязнения атмосферы горнопромышленного региона / Д.Р. Каплунов, Ю.А. Воронкова, Н.Н. Бородкина // Известия Тульского государственного университета. Науки о Земле. – 2018. – № 2. – С. 3–14.

101. Карасев, В.Н. Физиология растений / В.Н. Карасев. – Йошкар-Ола, 2001. – 272 с.

102. Качор О.Л. Разработка научно-практических основ ликвидации накопленного экологического ущерба от мышьяковистых отходов горно-перерабатывающей промышленности: дис. ... д-ра. техн. наук: 25.00.36 / О.Л. Качор. – Иркутск, 2019. – 333 с.

103. Кашевский, С.С. Поиск экологически чистой биотехнологии извлечения родия / С.С. Кашевский, С.Р. Андреев, М.Н. Иванов // Экологически чистые технологические процессы в решении проблем окружающей среды. – Пермь, 1996. – Т. 1. – С. 36–37.

104. Кирейчева, Л.В. Методы детоксикации почв, загрязненных тяжелыми металлами / Л.В. Кирейчева, И.В. Глазунова // Почвоведение. – 1995. – № 7. – С. 892–896.

105. Колесников, С.И. Экологическое состояние и функции почв в условиях химического загрязнения / С.И. Колесников, К.Ш. Казеев, В.Ф. Вальков. – Ростов-н/Д.: Изд-во Ростиздат, 2006. – 385 с.

106. Комиссаров, С.В. Очистка шахтных вод с помощью высших водных растений / С.В. Комиссаров, В.А. Шапошников // Водные ресурсы. – 1976. – № 5. – С. 198–204.

107. Кондрашова, А.В. Исследования сорбции на дисперсном кремнезёме – опоке / А.В. Кондрашова // Современные тенденции развития науки и технологий. – 2016. – № 7-1. – С. 28–30.

108. Кондрашова, А.В. Исследования сорбции на опоке / А.В. Кондрашова // Вестник науки и творчества. – 2016. – № 1 (1). – С. 72–75.

109. Короткевич, Л.Г. К вопросу использования водоохранно-очистных свойств тростника обыкновенного / Л.Г. Короткевич // Водные ресурсы. – 1976. – № 5.

110. Корте, Ф. Экологическая химия / Ф. Корте и др. – М.: Мир, 1997. – 396 с.

111. Корчагина, К.В. Оценка загрязнения городских почв тяжелыми металлами с учетом профильного распределения их объемных концентраций: дис. ... канд. биол. наук: 03.02.13 / К.В. Корчагина. – М., 2014. – 145 с.: ил.

112. Костина, Л.В. Методы очистки загрязненных тяжелыми металлами почв с использованием (био)сурфактантов: обзор / Л.В. Костина, М.С. Куюкина, И.Б. Ившина // Вестник Пермского университета. Биология. – 2010. – Вып. 10 (36). – С. 95–110.

113. Косулина, Л.Г. Физиология устойчивости растений к неблагоприятным факторам среды / Л.Г. Косулина, Э.К. Луценко, В.А. Аксенова. – Ростов-н/Д.: Изд-во Ростовского ун-та, 1993. – 240 с.

114. Кофман, А. Введение в теорию нечетких множеств / А. Кофман. – М.: Радио и связь. – 1982. – 432 с.

115. Коцарь, Е.М. Инженерные сооружения типа «биоплато» как блок доочистки и водоотведения с неканализованных территорий / Е.М. Коцарь // Aquaterra: тезисы докладов международной конференции. – СПб., 1999. – <http://www.c-o-k.ru/articles/ispolzovanie-vysshih-vodnyh-rasteniy-v-praktike-ochistki-stochnyh-vod-i-poverhnostnogo-stoka>.

116. Кравець, В.В. Спосіб біологічного очищення поверхневих вод. Пат. 3550345(SU) / В.В. Кравець, О.І. Мережко // Промисл вартість. – 1983. – № 3.

117. Кроткевич, П.Г. Санитарно-гигиеническая роль тростника обыкновенного в защите Днестра от загрязнений в плане комплексного использования мелководий водохранилищ реки / П.Г. Кроткевич // Материалы первой научной конференции по проблемам развития и размещения производительных сил Приднестровья. – Львов, 1969. – С. 87–95.

118. Крупская, Л.Т. Опасность отходов, накопленных горными предприятиями в Дальневосточном федеральном округе, для окружающей среды и рекомендации по снижению риска экологических катастроф / Л.Т. Крупская, Р.Г. Мелконян, В.П. Зверева, Н.К. Растинина, Д.А. Голубев, М.Ю. Филатова // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2018. – № 12. – С. 102–112.

119. Кудряшова, В.И. Аккумуляция тяжелых металлов дикорастущими растениями: дис. ... канд. биол. наук: 03.00.16 / В.И. Кудряшова. – Саранск, 2003. – 144 с.

120. Кузин, И.А. Получение и исследование свойств окисленного угля / И.А. Кузин, Б.К. Страшко // Журнал прикладной химии. – 1966. – № 3. – С. 603–608.

121. Кузнецов, В.В. Физиология растений / В.В. Кузнецов, Г.В. Дмитриева. – М.: Высшая школа, 2005. – 736 с.

122. Кузьмин, В.Б. Построение групповых решений в пространствах четких и нечетких бинарных отношений / В.Б. Кузьмин. – М.: Наука, 1982. – 168 с.

123. Кучин, Б.Л. Управление системой газоснабжения в осложненных условиях эксплуатации / Б.Л. Кучин, А.Е. Алтунин. – М.: Недра, 1987. – 209 с.

124. Ладонин, Д.В. Влияние техногенного загрязнения на фракционный состав меди и цинка в почвах / Д.В. Ладонин // Почвоведение. – 1995. – № 10. – С. 1299–1305.

125. Ладонин, Д.В. Использование изотопных отношений для выявления источников загрязнения почв Юго-восточного административного округа г. Москвы свинцом / Д.В. Ладонин, О.В. Пляскина // Современные проблемы загрязнения почв: сборник материалов II Международной научной конференции. – М., 2007. – Т. 2. – С. 208–212.

126. Ладонин, Д.В. Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения / Д.В. Ладонин // Почвоведение. – 2002. – № 6. – С. 682–692.

127. Ладыженский, В.Н. Защита водных объектов от загрязнения поверхностным стоком с территории полигонов ТБО / В.Н. Ладыженский, И.Е. Саратов // Сотрудничество для решения проблемы отходов: сборник трудов первой конференции с международным участием. – Харьков, 2004. – 67 с.

128. Лаптев, А.А. Газоны: монография / А.А. Лаптев – Киев: Наукова думка, 1983. – 176 с.

129. Ласкорин, Б.Н. Безотходная технология переработки минерального сырья / Б.Н. Ласкорин, Л.А. Барский, В.З. Персиц – Системный анализ. – М.: Недра, 1984. – 334 с.

130. Лебедева, И.Ю. Использование глауконита Уральского месторождения в процессах очистки воды от железа (II, III) / И.Ю. Лебедева, И.Ю. Апаликова, Ю.И. Сухарев // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2013. – № 10 (70). – С. 46–50.

131. Левит, А.И. Современное состояние и перспективы недропользования на Южном Урале / А.И. Левит. – <http://www.lib.csu.ru/vch/084/006.pdf>.

132. Лежнин, В.Л. Многосредовая оценка канцерогенного риска для здоровья населения, проживающего в условиях техногенного воздействия медеплавильного комбината / В.Л. Лежнин, М.В. Сергеева, Л.Г. Коньшина, А.П. Сергеев // Вестник уральской медицинской академической науки. – 2012. – № 3 (40). – С. 35–39.

133. Лозинская, Е.Ф. Изучение сорбционных свойств природных сорбентов по отношению к ионам меди (II) / Е.Ф. Лозинская, Т.Н. Митракова,

Н.А. Жилиева // Ученые записки Курского государственного университета. – 2013. – № 3–2 (27). – С. 173–180.

134. Лупейко, Т.Г. Глубокая очистка водных растворов от железа (III) карбонатсодержащим техногенным отходом / Т.Г. Лупейко, Е.М. Баян // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77. – Вып. 1. – С. 87–91.

135. Лупейко, Т.Г. Использование техногенного карбонатсодержащего отхода для очистки водных растворов от ионов никеля (II) / Т.Г. Лупейко, Е.М. Баян, М.О. Горбунова // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77. – Вып. 1. – С. 87–92.

136. Лыкова, О.В. Исследование и разработка технологий локальной сорбционной очистки металлсодержащих сточных вод: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.04 / О.В. Лыкова. – Иркутск, 1998. – 151 с.

137. Макрофиты. – <https://ru-ecology.info/term/20251/>.

138. Марков, П.П. Биогидрботаническая очистка производственных сточных вод предприятий сложного химического комплекса при создании замкнутой системы их водного хозяйства / П.П. Марков, Н.А. Маркова, Э.В. Соколова, В.Д. Денисов // Труды Ин-та ВОДГЕО: Исследования процессов механической и биологической очистки промышленных сточных вод. – М., 1980, С. 130–141.

139. Маслов, Г.Г. Оптимизация параметров и режимов работы машин методами планирования эксперимента: учебное пособие для сельскохозяйственных вузов / Г.Г. Маслов, О.Н. Дидманидзе, В.В. Цибулевский. – М.: Триада, 2007. – 292 с., ил.

140. Метод комплексной оценки степени загрязненности поверхностных вод по гидрохимическим показателям: РД 52.24.643-2002: утв. Федеральной службой по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (РОСГИДРОМЕТ) 03.12.2002: ввод в действие с 01.01.2004. – Ростов-н/Д., 2002. – 7 с.

141. Методические указания по проведению санитарного надзора за работой биологических прудов. – www.alppp.ru.

142. Мировой рынок меди: добыча руды, производство, потребление, мировые цены на медь. – <http://www.ereport.ru/articles/commod/copper.htm>.

143. Моисеенко, Т.И. Геохимическая миграция элементов в субарктическом озере (на примере озера Имандра) / Т.И. Моисеенко, Т.И. Даувальтер, Т.И. Родюшкин. – Апатиты: Изд-во Кольск. науч. центр РАН, 1997. – 127 с.

144. Моисеенко, Т.И. Формирование химического состава вод в условиях антропогенных нагрузок / Т.И. Моисеенко, Н.А. Гашкина. – М.: Наука, 2010. – 267 с.

145. Моисеенко, Т.И. Принципы и методы исследования качества вод при аэротехногенном загрязнении водосборов (на примере Кольской Субарктики) / Т.И. Моисеенко, Л.П. Кудрявцева, С.С. Сандимиров // Водные ресурсы. – 2000. – Т. 27. – № 1. – С. 81–86.

146. Моисеенко, Т.И. Устойчивость водных экосистем и их изменчивость в условиях токсичного загрязнения / Т.И. Моисеенко // Экология. – 2011. – № 6. – С. 441–448.

147. МУ 2.1.7.730-99. Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест. – <http://docs.cntd.ru/document/1200003852>.

148. Налимов, В.В. Планирование эксперимента. Найдут ли новые проблемы новые решения? / В.В. Налимов // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. – 1980. – Т. 25. – № 1. – С. 3–4.

149. Наумова, Г.Н. О кинетике и механизме сорбции тетрациклина глауконитом // Г.Н. Наумова, Е.И. Селифонова, Р.К. Чернова, С.Б. Вениг, В.Г. Сержантов, А.М. Захаревич // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2017. – Т. 17. – № 1. – С. 141–147.

150. Неруш, Ю.М. Логистика: учебник / Ю.М. Неруш. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Проспект, 2008. – 517 с.

151. Нечеткие множества и теория возможностей: пер. с англ.; под ред. Р. Р. Ягера, С. И. Травкина. – М.: Радио и связь, 1986. – 405 с.

152. Никифоров, А.Ю. Использование природного минерала доломита и его термомодифицированных форм для очистки сточных вод от катионов тяжелых металлов / А.Ю. Никифоров, И.А. Ильина // Химия и химическая технология. – 1999. – Т. 42. – Вып. 4. – С. 138–142.

153. Никифорова, Т.Е. Физико-химические основы хемосорбции ионов d-металлов модифицированными целлюлозосодержащими материалами: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.06 / Т.Е. Никифорова. – Иваново, 2014. – 365 с.

154. Новиков, Ю.В. Экология, окружающая среда и человек / Ю.В. Новиков. – М.: Мир, 2002. – 560 с.

155. Овчаренко, М.М. Тяжелые металлы в системе почва-растение-удобрение / М.М. Овчаренко. – М.: Высшая школа, 1997. – 290 с.

156. Омутков, М.С. Сорбция катионов тяжелых металлов из проточных нитратных растворов концентратом глауконита Бондарского месторождения Тамбовской области / М.С. Омутков // Державинский форум. – 2017. – № 2. – С. 159–167.

157. Опекунова, М.Г. К оценке экологического состояния в г.Сибее и Баймакском районе Башкортостана / М.Г. Опекунова, О.В. Сенькин, И.Ю. Арестова // Труды Сибайского института Башкирского государственного университета: сборник статей. – Сибай, 2001. – 152 с. – С. 100–105.

158. Орехова, Н.Н. Научное обоснование и разработка технологии комплексной переработки и утилизации техногенных медно-цинковых вод горных предприятий: дис. ... д-ра. техн. наук: 25.00.13, 25.00.36 / Н.Н. Орехова. – Магнитогорск, 2014. – 388 с.

159. Орлов, Д.С. Почвенно-экологический мониторинг и охрана почв / Д.С. Орлов, В.Д. Василевская // Почвоведение. – 1992. – № 6. – С. 36–38.

160. Оросительные системы с использованием сточных вод и животноводческих стоков: пособие к ВНТП 01-98. – М., 2008. – С. 19.

161. Остроумов, С.А. Синэкологические основы решения проблемы эвтрофирования / С.А. Остроумов // Доклады РАН. – 2016. – Т. 381. – № 5. – С. 709–712.

162. Остроумов, С.А. Биоконтроль загрязнения водной среды: элементы теории (предыдущая статья этой серии из двух статей) / С.А. Остроумов // Токсикологический вестник. – 2009. – № 6. – С. 31–38.

163. Остроумов, С.А. Биологические эффекты при воздействии поверхностно-активных веществ на организмы / С.А. Остроумов. – М.: МАКС-Пресс, 2001. – 334 с.

164. Остроумов, С.А. Гидробионты в самоочищении вод и биогенной миграции элементов / С.А. Остроумов. – М.: МАКС-Пресс, 2008. – 200 с.

165. Остроумов, С.А. К разработке гидробиологических вопросов фиторемедиации: взаимодействие трех видов макрофитов с додецилсульфатом натрия / С.А. Остроумов, Е.А. Соломонова // Вода и экология. – 2006. – № 3. – С. 45–49.

166. Остроумов, С.А. О биотическом самоочищении водных экосистем. Элементы теории / С.А. Остроумов // Доклады академии наук (ДАН). – 2004. – Т. 396. – № 1. – С. 136–141.

167. Остроумов, С.А. О некоторых вопросах поддержания качества воды и ее самоочищения / С.А. Остроумов // Водные ресурсы. – 2005. – Т. 32. – № 3. – С. 337–347.

168. Остроумов, С.А. Опасность двухуровневого синергизма при синэкологическом суммировании антропогенных воздействий / С.А. Остроумов // Доклады РАН. – 2001в. – Т. 380. – № 6. – С. 847–849.

169. Остроумов, С.А. Подходы к очищению и оздоровлению водных объектов (фиторемедиация, биоремедиация, зооремедиация) в связи с теорией полифункциональной роли биоты в самоочищении вод / С.А. Остроумов // Вода: технология и экология. – 2007. – № 2. – С. 49–69.

170. Остроумов, С.А. Система принципов для сохранения биогеоценотической функции и биоразнообразия фильтраторов / С.А. Остроумов // Доклады РАН. – 2002б. – Т. 383. – № 5. – С. 710–713.

171. Остроумов, С.А. Сохранение биоразнообразия и качество воды: роль обратных связей в экосистемах / С.А. Остроумов // Доклады РАН. – 2002а. – Т. 382. – № 1. – С. 138–141.

172. Охрана природных ресурсов. – http://www.rfu.ru/ekologiya_i_oxrana_prirody/oxrana_prirodnux_resursov.php.

173. Очистка промышленных стоков от тяжелых металлов: учебное пособие / Н.И. Формазюк и др. – Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2005. – 85 с.

174. Павличенко, Г.А. Возможности геотехнологий в переработке медьсодержащих окисленных руд / Г.А. Павличенко, Б.М. Рогов, Д.А. Пирмагомедов // Цветные металлы. – 1992. – № 4 – С. 17–20.

175. Пат. 2259956 Российская Федерация, С02F1/66 Способ очистки воды от ионов тяжелых металлов / В.Н.Макаров, Д.В. Макаров, А.С. Луговская, В.Т. Калинин. – № 2004119116/15; заявл, 23.06.2004 ; опубл. 10.09.2005.

176. Патент 1495314. Устройство для биологической очистки воды / А.Х. Саркисян; Дата публикации: 23.07.89, Бюл. Р 27.

177. Патент РФ 2137884. Способы, системы и установки для удаления сточных вод / О.К. Калантаров, М.Д. Каргер, С.В. Кривицкий, П.И. Погожев, С.М. Чесалов; Дата публикации: 20.09.1999.

178. Патент РФ 49526. Система очистки сточных вод / О.К. Калантаров, С.М. Чесалов, Ю.Г. Симаков; Дата публикации: 27.11.2005.

179. Патент РФ 51017. Биопруд / В.А. Баканов, М.Г. Вотякова; Дата публикации: 27.01.2006.

180. Патент РФ 92418. Биоинженерное сооружение для очистки сточных вод / П.Н. Мартынов, Е.А. Подзорова, А.Ю. Чабань, Е.В. Игнатова, Т.В. Дмитриева; Дата публикации: 20.03.2010.

181. Пашкевич, М.А. Мониторинг загрязнения почв в районе воздействия ОАО Новоросцемент / М.А. Пашкевич, А.В. Алексеенко // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2015. – № 10. – С. 369–376.

182. Пашкевич, М.А. Геоэкологические особенности Техногенного загрязнения природных экосистем зоны воздействия хвостохранилищ Михайловского ГОКа / М.А. Пашкевич, И.К. Понурова // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2006. – № 5. – С. 349–356.

183. Певзнер, М.Е. Горная экология: учебное пособие для вузов / М.Е. Певзнер – М.: Изд. МГГУ, 2003. – 395 с.

184. Певзнер, М.Е. Горное дело и охрана окружающей среды: учебник для вузов / М.Е. Певзнер, Л.А. Малышев, А.Д. Мельков, В.П. Ушань. – 3-е изд., стер. – М.: Изд-во Московского государственного горного университета, 2001. – 300 с., ил.

185. Пискулова, Н. «Зеленые» технологии в глобальной экономике / Н. Пискулова. – <http://zmdosie.ru/tekhnologii/mneniya/1838-zelenye-tekhnologii-v-globalnoj-ekonomike>.

186. Плеханова, И.О. Экстракционные методы изучения состояния тяжелых металлов в почвах и их сравнительная оценка / И.О. Плеханова, В.А. Бамбушева // Почвоведение. – 2010. – № 9. – С. 1081–1088.

187. ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.33-02 Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений значения водородного показателя (рН) твердых и жидких отходов производства и потребления, осадков, шламов, активного ила, донных отложений потенциометрическим методом (с Изменением № 1). – 2017.

188. Поверхностные сточные воды. – <https://ecolog.academic.ru/803/ПОВЕРХНОСТНЫЕ>.

189. Поджайски, М.Ф. Проблематика рекультивации после добычи и обогащения рудного сырья с точки зрения конкретного разрешенного случая / М.Ф. Поджайски // Рекультивация ландшафтов, нарушенных промышленной деятельностью: сборник трудов IX Междунар. симпоз.: в 3 т. – Комполт; Дьендьош: НИИ аграрный ун-т, 1988. – Т. 2. – С. 386–396.

190. Полезные ископаемые, промышленность, обрабатывающие производства, металлургический и машиностроительный комплексы,

производство и распределение электроэнергии, газа и воды. – <http://www.econom-chelreg.ru/review?news=2243> (дата обращения: 18.08.2014 г.).

191. Половникова, М.Г. Экофизиология стресса / М.Г. Половникова. – <http://marsu.ru/science/libr/resours/ecofisiologia%20stressa/pages/literatura.htm>.

192. Понятия сметы и сметной стоимости в строительстве. – http://ohranatruda.ru/ot_biblio/normativ/data_normativ/54/54881/.

193. Постановление Правительства РФ от 26 декабря 2014 г. № 1509 «О ставках платы за пользование водными объектами, находящимися в федеральной собственности, и внесении изменений в раздел I ставок платы за пользование водными объектами, находящимися в федеральной собственности». – <http://base.garant.ru/70835638/#ixzz3bcSdoDjS>.

194. Прикладные нечеткие системы / под ред. Т. Тэрано, К. Асаи, М. Сугэно. – М.: Мир, 1993. – 368 с.

195. Природно-ресурсный потенциал. – <http://www.bibliotekar.ru/regionalnaya-economika/156.htm>.

196. Пучков, Л.А. Россия в горнодобывающем мире / Л.А. Пучков // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2005. – № 5. – С. 5–10.

197. Р 2.1.10.1920-04. Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду. Утверждено и введено в действие Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г.Г. Онищенко 5 марта 2004 г.

198. Радченко, С.Г. Устойчивые методы оценивания статистических моделей / С.Г. Радченко. – К.: Санспарель, 2005. – 504 с.

199. Разработка технологических решений по минимизации техногенного воздействия на окружающую среду предприятий по добыче и переработке рудного золота отчет о НИР / А.А. Батоева. – Улан-Уде: Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН, 2014. – 99 с.

200. Растинина, Н.К. Оценка риска для здоровья населения, связанного с техногенным загрязнением от отходов бывшего горного предприятия

«Хрустальненский ГОК» / Н.К. Растанина, Л.Т. Крупская, Д.А. Голубев, А.А. Черенцова // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2017. – № 12. – С. 88–95.

201. РД 52.18.191-89 Методические указания. Методика выполнения измерений массовой доли кислоторастворимых форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом.

202. Рекультивация нарушенных земель. – <http://www.evorock.ru/otkrytye-gornye-raboty/projekt-rekultivatsiya.html>.

203. Рид, С.Д.Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии / С.Д.Б. Рид; пер. с англ. Д.Б. Петрова и др. – М.: Техносфера, 2008. – 229 с.: 4 л. ил.

204. Рудой, Г.Н. Технологические, экономические и экологические аспекты переработки техногенного сырья горно-металлургических предприятий / Г.Н. Рудой, Н.А. Волкова, И.В. Шадрунова, И.В. Зелинская // Новые технологии обогащения и комплексной переработки труднообогатимого природного и техногенного сырья. – Екатеринбург: Форт Диалог–Исеть, 2012. – С. 37–41.

205. Садчиков, А.П. Гидробиотика: прибрежно-водная растительность: учебное пособие для вузов / А.П. Садчиков, М.А. Кудряшов – М.: Академия, 2005. – 240 с.

206. Садчиков, А.П. Экология прибрежно-водной растительности / А.П. Садчиков, М.А. Кудряшов. – М.: НИА-Природа, РЭФИА, 2004. – 220 с.

207. Санжанова, С.С. Применение вспученного вермикулита и цеолитового туфа Мухор-Талинского месторождения для очистки рудничных вод от ионов тяжелых металлов / С.С. Санжанова, Б.В. Дампилова, Э.Л. Зонхоева // Геодинамика и минерагения Северо-Восточной Азии: материалы IV Всероссийской научно-практической конференции, посвящ. 40-летию Геологического ин-та СО РАН. – Улан-Удэ: Экос, 2013. – С. 320–322.

208. Санжанова, С.С. Сравнительное исследование сорбционных свойств морденитсодержащего туфа и вспученного вермикулита / С.С. Санжанова, Э.Л. Зонхоева // Вестник ВСГУТУ. – 2015. – № 5. – С. 31–38.

209. Санжанова, С.С. Экспериментальное изучение сорбции тяжелых металлов цеолитовым туфом и вспученным вермикулитом с целью очистки рудничных вод / С.С. Санжанова // Актуальные вопросы в области землеустройства, кадастров и природообустройства: проблемы и перспективы развития: материалы международной научно-практической конференции, посвященной 20-летию кафедры землеустройства (Улан-Удэ, 13 мая 2016 г.). – Улан-Удэ, 2016. – С. 176–185.

210. Сибиркина, А.Р. Биогеохимическая оценка содержания тяжелых металлов в сосновых борах Семипалатинского Прииртышья: дис. ... д-ра биол. наук: 03.02.08 / А.Р. Сибиркина. – Омск, 2014. – 496 с.

211. Сибиркина, А.Р. Биогеохимические особенности накопления соединений тяжелых металлов травянистыми растениями соснового бора Семипалатинского Прииртышья / А.Р. Сибиркина // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 5. – <http://www.science-education.ru/111-10331> (Дата публикации: 15.10.2013).

212. Сибиркина, А.Р. Содержание Cu и Zn в травах соснового бора Семипалатинского Прииртышья / А.Р. Сибиркина // Мир науки, культуры, образования. – 2011. – №5 (30). – С. 231–235.

213. Синельцев, А.А. Эффективный адсорбент на основе природных глауконитов в очистке воды от тяжелых металлов / А.А. Синельцев, Т.И. Губина, И.А. Антонова, В.Г. Сержантов // Химическая физика. – 2012. – Т. 31. – № 10. – С. 29.

214. Сиромля, Т.И. К вопросу о подвижных формах соединений химических элементов в почвах / Т.И. Сиромля // Сибирский экологический журнал. – 2009. – № 2. – С. 307–318.

215. Смирнов, А.Д. Сорбционная очистка воды / А.Д. Смирнов. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.

216. Смирнова, Н.Н. Эколого-физиологические особенности корневой системы прибрежно-водных растений / Н.Н. Смирнова // Гидробиологический журнал. – 1980. – Т. 16. – № 3. – С. 60–72.

217. Современные тенденции на основных рынках цветных металлов. – http://studme.org/32340/ekonomika/sovremennye_tendentsii_osnovnyh_rynkh_tsvetnyh_metallov.

218. Солдатенко, Е.М. Сорбционные свойства антибактериального композита глауконита и наночастиц меди / Е.М. Солдатенко, С.Ю. Доронин, Р.К. Чернова, Т.М. Махова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2017. – Т. 17. – № 3. – С. 443–450.

219. Солобоев, И.С. Пособие по оценке воздействия горного производства на окружающую среду и экологическому обоснованию хозяйственной деятельности горных предприятий / И.С. Солобоев и др. – Экологическая экспертиза. – 1997. – № 6. – С. 2–70.

220. Сомин, В. А. Решение вопросов очистки воды от соединений металлов с использованием новых сорбентов / В. А. Сомин, А. А. Фогель, Л.Ф. Комарова // Ползуновский вестник. – 2012. – № 3/1. – С. 220–223.

221. Сори́на, Г.В. Философские ассоциации (на базе критического мышления) / Г.В. Сори́на // Труды научно-исследовательского семинара логического центра Института философии РАН 1998. – М.: ИФ РАН, 1999. – С. 44–45.

222. Стольберг, В.Ф. Биоплато – эффективная малозатратная экотехнология очистки сточных вод / В.Ф. Стольберг, В.Н. Ладыженский, А.И. Спи́рин. – Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. – 2003. – № 3.

223. Стратегия социально-экономического развития Уральского федерального округа на период до 2020 года. – <http://www.zakonprost.ru/content/base/part/829974>.

224. Сухарев, Ю.И. Особенности структуры и сорбционно-обменные свойства глауконита Багарякского месторождения / Ю.И. Сухарев,

А.Е. Черногорова, Е.А. Кувыкина // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 1999. – № 3. – С. 131–140.

225. Таипова, О.А. Использование микробиологических показателей для оценки экологического состояния почв в зоне влияния Сибайского Карьера (Республика Башкортостан) / О.А. Таипова, И.Н. Семенова // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 2. – www.science-education.ru/102-5592 (дата обращения: 13.04.2015).

226. Тальгамер, Б.Л. Обоснование технологии разработки труднодрагируемых россыпей с повышением экологической чистоты горных работ: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 25.00.22 / Б.Л. Тальгамер. – СПб., 1995. – 40 с.

227. Тарасевич, Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды / Ю.И. Тарасевич. – Киев: Наукова думка, 1981. – 208 с.

228. Тарковская, И.А. Окисленный уголь: учебное пособие для вузов / И.А. Тарковская. – К.: Наукова думка, 1981. – 200 с.

229. Тарковская, И.А. Свойства и применение окисленных углей / И.А. Тарковская, С.С. Ставицкая // Российский химический журнал. – 1995. – № 6. – С. 44–51.

230. Таций, Ю.Г. Эколого-геохимическая оценка загрязнения окружающей среды в зоне действия Карабашского медеплавильного комбината / Ю.Г. Таций // Вестник Тюменского государственного университета. – 2012. – № 12. – С. 90–96.

231. Теория нечётких множеств (Заде). – [https://cybernetics.wikia.org/ru/wiki/%D0%A2%D0%B5%D0%BE%D1%80%D0%B8%D1%8F_%D0%BD%D0%B5%D1%87%D1%91%D1%82%D0%BA%D0%B8%D1%85_%D0%BC%D0%BD%D0%BE%D0%B6%D0%B5%D1%81%D1%82%D0%B2_\(%D0%97%D0%B0%D0%B4%D0%B5\)](https://cybernetics.wikia.org/ru/wiki/%D0%A2%D0%B5%D0%BE%D1%80%D0%B8%D1%8F_%D0%BD%D0%B5%D1%87%D1%91%D1%82%D0%BA%D0%B8%D1%85_%D0%BC%D0%BD%D0%BE%D0%B6%D0%B5%D1%81%D1%82%D0%B2_(%D0%97%D0%B0%D0%B4%D0%B5)).

232. Тимофеева, С.С. Фитомайнинг как технология ревитализации территории меднорудных месторождений Южного Урала / С.С. Тимофеева, Д.В. Ульрих, С.С. Тимофеев // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 1 (специальный выпуск 6). – С. 3–16. DOI:

10.25018/0236-1493-2020-1-6-3-16.

233. Тимофеева С.С. Использование фиторемедиционного потенциала декоративных кустарников в ревитализации техноземов Карабашского промузла / С.С. Тимофеева, Д.В. Ульрих, С.С. Тимофеев // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 1 (специальный выпуск 6). – С. 42–50. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-1-6-42-50.

234. Тимофеева, С.С. Возможности использования фиторемедиционного потенциала и сорбционно-габионных модулей в ревитализации техногенно-нарушенных территорий Южного Урала / С.С. Тимофеева, Д.В. Ульрих, С.С. Тимофеев // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 1 (специальный выпуск 6). – С. 17–41. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-1-6-17-41.

235. Тимофеева, С.С. Биотехнология обезвреживания сточных вод / С.С. Тимофеева // Химия и технология воды. – 1995. – Т.17. – № 5. – С. 525–532.

236. Тимофеева, С.С. Использование фитотехнологий для очистки сточных и грунтовых вод от тяжелых металлов / С.С. Тимофеева, Д.В. Ульрих // ВодаMagazine. – 2014. – № 6 (82). – С. 36–40.

237. Тимофеева, С.С. Технологии фиторемедиации на техногенно-поврежденных территориях в условиях Восточной Сибири и Южного Урала / С.С. Тимофеева, С.С. Тимофеев, Д.В. Ульрих // Безопасность в техносфере. – 2016. – № 6. – С. 16–23.

238. Тимофеева, С.С. Технологические решения фиторемедиации поверхностных сточных вод / С.С. Тимофеева, Д.В. Ульрих // Чистая вода. Казань: сборник трудов VII Международного конгресса. – Казань, 2016. – С. 192–195.

239. Тимофеева, С.С. Фитофильтры для очистки сточных вод / С.С. Тимофеева, Д.В. Ульрих, С.С. Тимофеев // Вестник Технологического университета. – 2016. – Т. 19. – № 16. – С. 162–166.

240. Титов, А.Ф. Устойчивость растений к тяжелым металлам / А.Ф. Титов, В.В. Таланова, Н.М. Казнина, Г.Ф. Лайдинен; отв. ред. Н.Н. Немова. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. – 172 с.

241. Тихомирова, Е.И. Оценка эффективности комбинированной сорбционной технологии ремедиации разных типов почв, загрязненных тяжелыми металлами / Е.И. Тихомирова, Е.С. Трояновская, С.Э. Третьякова, Н.В. Веденева // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – № 10 (ч. 14). – С. 3134–3139. – www.rae.ru/fs/?section=content&op=show_article&article_id=10002243.

242. Тихомирова, Е.И. Перспективные методы рекультивации земель, зараженных экотоксикантами различной природы / Е.И. Тихомирова, Г.К. Васильева, Е.А. Барышникова // *Актуальные научно-технические проблемы химической безопасности: материалы Всероссийской конференции (18–19 мая 2011 г.)*. – М., 2011. – С. 53–54.

243. Требования к выполнению работ по оценке риска для здоровья населения, обусловленного воздействием химических факторов среды обитания. – М.: Департамент Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003. – С. 15.

244. Трифонова, Т. А. Экологическая геохимия: словарь-справочник / Т.А. Трифонова, Л.А. Ширкин. – Владим. гос. ун-т. – Владимир: Ред.-издат. комплекс ВлГУ, 2005 – 140 с.

245. Трубецкой, К.Н. Основные направления решения экологических проблем минерально-сырьевого комплекса в Дальневосточном регионе / К.Н. Трубецкой, Ю.П. Галченко, Л.Т. Крупская, К.В. Ионкин // *Геоэкология*. – 2009. – № 6. – С. 483–489.

246. Трубецкой, К.Н. Экологические проблемы освоения недр при устойчивом развитии природы и общества / К.Н. Трубецкой, Ю.П. Галченко, Л.И. Бурцев – М.: Научтехлитиздат, 2003. – 324 с.

247. Трухтенкова, А.Л. Влияние вида целлюлозы на ее сорбционную способность / А.Л. Трухтенкова, Г.М. Скурихина, В.И. Юрьев, Г.Л. Бурков // Известия вузов. Лесной журнал. – 1972. – № 6. – С. 117–120.

248. Удачин, В.Н. Экогеохимия горнопромышленного техногенеза Южного Урала: дис. ... д-ра геол.-минерал. наук: 25.00.09 / В.Н. Удачин. – Миасс, 2012. – 352 с. : ил.

249. Ульрих, Д.В. Композитный гранулированный сорбент: пат. № 2682586 Рос. Федерация: МПК В01J 20/16; В01J 20/30 / Д.В. Ульрих. – № 2018118265; заявл. 07.05.2018; опубл. 19.03.2019, бюл. № 8.

250. Ульрих, Д.В. Анализ опыта применения гидрботанического способа очистки вод с целью обоснования эффективных ресурсоэнергосберегающих методов очистки вод р. Сак-Элга / Д.В. Ульрих, М.Н. Брюхов, Г.О. Жбанков, С.Е. Денисов, С.С. Тимофеева // Современное состояние естественных и технических наук: материалы XII Международной научно-практической конференция. – М.: Спутник+, 2013. – С. 54–59.

251. Ульрих, Д.В. Биоинженерные сооружения для очистки загрязненных поверхностных стоков / Д.В. Ульрих // Инженерный вестник Дона. – 2017. – № 2. – ivdon.ru/ru/magazine/archive/N2y2017/4214.

252. Ульрих, Д.В. Аналитическая методика оценки эффективности технологий восстановления окружающей среды в условиях геотехнических систем Южного Урала / Д.В. Ульрих, Г.М. Грейз // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 2 (специальный выпуск 7). – С. 3–15. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-2-7-3-15.

253. Ульрих, Д.В. Влияние отходов обогатительной фабрики на водные объекты Челябинской области / Д.В. Ульрих, М.Н. Брюхов, С.С. Тимофеева // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2015. – № 4. – С. 139–142.

254. Ульрих, Д.В. Возможности использования листостебельных мхов в очистке сточных вод / Д.В. Ульрих, М.Н. Брюхов, С.С. Тимофеева // Вестник ИрГТУ. Серия Науки о земле. – 2013. – № 12. – С. 136–139.

255. Ульрих, Д.В. Возможности использования фиторемедиационных сооружений в очистке сточных вод / Д.В. Ульрих, М.Н. Брюхов // 66 Научная конференция профессорско-преподавательского состава ЮУрГУ. – Челябинск, 2014. – С. 1050–1053.

256. Ульрих, Д.В. Возможность использования гелофитов *Asopus calamus*, *Typha angustifolia* и *Comarum palustre* в технологиях очистки сточных вод фиторемедиационными сооружениями / Д.В. Ульрих, М.Н. Брюхов, С.С. Тимофеева // Академический журнал Западной Сибири. – 2014. – Т. 10. – № 2. – С. 29–30.

257. Ульрих, Д.В. Геологическая характеристика Карабашского горнорудного района в условиях техногенного воздействия / Д.В. Ульрих, С.Е. Денисов, Г.О. Жбанков, С.М. Мерцалов // Проблемы региональной экологии. – 2012. – № 2. – С. 47–50.

258. Ульрих, Д.В. Исследование влияние ионов тяжелых металлов на процесс фотосинтеза водных погруженных растений / Д.В. Ульрих, М.Н. Брюхов, С.С. Тимофеева // Академический журнал Западной Сибири. – 2014. – Т. 10. – № 3. – С. 94.

259. Ульрих, Д.В. Листостебельные мхи в ремедиации ливневых вод с территории промышленных предприятий / Д.В. Ульрих, С.С. Тимофеева, М.Н. Брюхов // Известия Иркутского государственного университета. Серия биология, экология. – 2013. – Т. 6. – № 3. – С. 78–81.

260. Ульрих, Д.В. Материалы и технологические решения для реабилитационных сооружений / Д.В. Ульрих, С.Е. Денисов // Вестник ЮУрГУ. Серия Строительство и архитектура. – 2012. – № 17(266). – С. 36–41.

261. Ульрих, Д.В. Мониторинг Аргазинского водохранилища / Д.В. Ульрих, Г.О. Жбанков, С.Е. Денисов, Ю.А. Дженис // Техника и технология: новые перспективы развития: материалы IX Международной научно-практической конференции (24.05.2013). – М., 2013. – С. 102–105.

262. Ульрих, Д.В. Оценка влияния горнодобывающих и перерабатывающих предприятий на состояние окружающей среды Челябинской области / Д.В. Ульрих, С.С. Тимофеева, С.Е. Денисов // Горный журнал. – 2015. – Т. 5. – С. 94–99.

263. Ульрих, Д.В. Оценка состояния водосбора и поверхностного стока на территориях электрометаллургических предприятий города Челябинска / Д.В. Ульрих // Экология урбанизированных территорий. – 2009. – № 3. – С. 44–46.

264. Ульрих, Д.В. Природные сорбенты в технологиях ремедиации / Д.В. Ульрих, М.Н. Брюхов, Г.О. Жбанков, С.С. Тимофеева, С.Е. Денисов // Вода: химия и экология. – 2014. – № 3. – С. 96–100.

265. Ульрих, Д.В. Разработка технологии ремедиации водосборных территорий, подверженных влиянию электрометаллургического комплекса (на примере реки Миасс города Челябинска): дис. ... канд. техн. наук: 25.00.36 / Д.В. Ульрих. – Иркутск, 2010. – 136 с.

266. Ульрих, Д.В. Ресурсосберегающие методы реабилитации загрязненных поверхностных вод / Д.В. Ульрих, М.Н. Брюхов, С.Е. Денисов, С.С. Тимофеева // Материалы форума (сентябрь 2013 г.). – Иркутск: ИрГТУ, 2013.

267. Ульрих, Д.В. Роль гидрботанического способа очистки поверхностных вод в ресурсоэнергосбережении / Д.В. Ульрих, М.Н. Брюхов, Г.О. Жбанков, С.Е. Денисов, С.С. Тимофеева // Материалы форума (сентябрь 2013 г.). – Иркутск: ИрГТУ, 2013.

268. Ульрих, Д.В. Роль сорбционно-фильтрующих сооружений в очистке поверхностного стока / Д.В. Ульрих, Г.О. Жбанков // 66 Научная конференция профессорско-преподавательского состава ЮУрГУ. – Челябинск, 2014. – С. 1054–1057.

269. Ульрих, Д.В. Сборник материалов по проблеме загрязнения Аргазинского водохранилища водотоками Карабашского промышленного узла /

Д.В. Ульрих, С.Е. Денисов и др. – Магнитогорск: Магнитогорский дом печати, 2011. – 116 с.

270. Ульрих, Д.В. Система очистки поверхностных сточных вод (варианты): пат. № 2603002 Рос. Федерация: МПК С02F3/32; С02F9/14; С02F11/02; С02F101/20 / Д.В. Ульрих, Г.О. Жбанков, М.Н. Брюхов, С.Е. Денисов. – № 2015147891/10; заявл. 06.11.2015; опубл. 20.11.2016, бюл. № 32.

271. Ульрих, Д.В. Система очистки сточных вод (варианты): пат. № 2572577 Рос. Федерация: МПК С02F3/32; С02F9/14 / Д.В. Ульрих, М.Н. Брюхов, С.С. Тимофеева, С.Е. Денисов. – № 2014123764/10; заявл. 10.06.2014; опубл. 20.12.2015, бюл. № 2.

272. Ульрих, Д.В. Современное производство меди в России и его экологические издержки / Д.В. Ульрих, С.С. Тимофеева // XXI Век. Техносферная безопасность. – 2016. – № 2. – С. 82–94.

273. Ульрих, Д.В. Современное состояние хвостохранилища в г. Карабаш и его влияние на техногенез прилегающей территории / Д.В. Ульрих, С.С. Тимофеева // Экология и промышленность России. – 2015. – Т. 19. – С. 56–59.

274. Ульрих, Д.В. Современное экологическое состояние водоисточников Карабашского горнопромышленного узла / Д.В. Ульрих, Ю.А. Дженис, С.Е. Денисов, Г.О. Жбанков // Вода: химия и экология. – 2013. – № 6. – С. 104–106.

275. Ульрих, Д.В. Состояние водных ресурсов в зоне Карабашского промышленного узла / Д.В. Ульрих, С.Е. Денисов // Динамика научных исследований – 2011: материалы II Международной научно-практической конференции. – Пшемысль (Польша), 2011. – С. 85–87

276. Ульрих, Д.В. Техногенное влияние на бассейн реки Сак-Элга / Д.В. Ульрих, Г.О. Жбанков, С.Е. Денисов, Ю.А. Дженис // Техника и технология: новые перспективы развития: материалы IX Международной научно-практической конференции (24.05.2013). – М.: Спутник+, 2013. – С. 98–101.

277. Ульрих, Д.В. Фиторемедиация загрязненных почв и техногенных грунтов хвостохранилищ на территории меднорудных предприятий Южного Урала / Д.В. Ульрих, С.С. Тимофеева // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2016. – № 3. – С. 341–349.

278. Ульрих, Д.В. Химические и биохимические предпосылки технологии ремедиации водосборных территорий / Д.В. Ульрих, С.Е. Денисов // Экология урбанизированных территорий. – 2011. – № 2. – С. 62–64.

279. Ульрих, Д.В. Экологическая нагрузка на окружающую среду предприятиями по добыче и переработке меди в Южно-Уральском регионе / Д.В. Ульрих // XXI Век. Техносферная безопасность. – 2016. – № 1. – С. 49–58.

280. Уотерс, Д. Логистика. Управление цепью поставок / Д. Уотерс; пер. с англ. – М.: ЮНИТИ-ДАНА, 2003. – 503 с.

281. Ухоботов, В. И. Избранные главы теории нечетких множеств: Учеб. пособие / В.И. Ухоботов. – Челябинск: Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2011. – 245 с.

282. Федеральный закон от 14 марта 1995 г. № 33-ФЗ «Об особо охраняемых природных территориях» (с изменениями и дополнениями от 31 декабря 2014 г.). – <http://base.garant.ru/10107990/#ixzz3cJnfUosx>.

283. Федеральный закон от 24.06.1998 № 89-ФЗ (ред. от 29.12.2014) «Об отходах производства и потребления» (с изм. и доп., вступ. в силу с 01.02.2015). – http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_166431/.

284. Финни, Д. Введение в теорию планирования экспериментов / Д. Финни. – М.: Наука, 1970. – 287 с.

285. Фогель, А.А. Изучение сорбционных свойств материалов на основе отходов производства древесины и минерального сырья / А.А. Фогель и др. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2011. – № 19. – С. 461–465.

286. Ханчук, А.И. Экологические проблемы освоения оловорудного сырья в Приморье и Приамурье / А.И. Ханчук, Л. Т. Крупская, В.П. Зверева // География и природные ресурсы. – 2012. – № 1. – С. 62–67.

287. Хилл, Г.В. Вопросы теории и практики исследований / Г.В. Хилл; пер. с англ. под ред. А.А. Баландина – М.: Изд-во АН СССР, 1955. – С. 211–255.

288. Цицишвили, Г.В. Исследование природных цеолитов / Г.В. Цицишвили // Адсорбенты, их получение, свойства и применение. – Л.: Наука, 1985. – С. 121–125.

289. Чантурия, В.А. Сорбционная технология извлечения меди из стоков горнорудных предприятий гранулированными пиритсодержащими отходами / В.А. Чантурия и др. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – Новосибирск, 2004.

290. Чантурия, В.А. Экологические и технологические проблемы переработки техногенного сульфидсодержащего сырья / В.А. Чантурия, В.Н. Макаров, Д.В. Макаров. – Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2005. – 218 с.

291. Чен, Юаньгао. Исследование условий роста водного гиацинта в серебросодержащих сточных водах и определение предела безвредного для него содержания серебра в таких водах / Юаньгао Чен, Цюаньюй Дай, Юй Пи, Хан Чжан // J. Ecol. – 1992. – № 2.

292. Чернякова, Р.М. Физико-химическое исследование природного глауконита до и после сорбции катионов меди (II) / Р.М. Чернякова, Г.Ш. Султанбаева, Р.А. Кайынбаева, Н.Н. Кожабекова, К.Е. Ермакова, Е.А. Тусупкалиев // Химический журнал Казахстана. – 2016. – № 2. – С. 14–28.

293. Чуянов, Г.Г. Хвостохранилища и очистка сточных вод / Г.Г. Чуянов. – Екатеринбург: Изд. УГГГА, 1998. – 246 с.

294. Шадерман, Ф.И. Природные цеолиты в технологиях водоподготовки и очистки сточных вод / Ф.И. Шадерман // Лабораторные и технологические исследования минерального сырья. – М., 1998. – С. 18.

295. Шадрунова, И.В. Влияние климатических условий на формирование медьсодержащих стоков горных предприятий / И.В. Шадрунова, Е.А. Емельяненко // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: материалы Международной научно-технической конференции. – Екатеринбург, 2004. – С. 162–167.

296. Шадрунова, И.В. Гидроминеральные техногенные медьсодержащие георесурсы: монография / И.В. Шадрунова, А.С. Самойлова, А.Ю. Глухова. – Магнитогорск: МиниТип, 2006. – 156 с.

297. Шашкова, И.Л. Извлечение ионов тяжелых металлов из водных растворов с использованием природных карбонатсодержащих терпелов / И.Л. Шашкова, А.И. Ратько, Н.В. Мильвит // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73. – Вып. 6. – С. 914–919.

298. Шашкова, И.Л. Обезжелезивание воды с помощью природных карбонатсодержащих терпелов / И.Л. Шашкова, А.И. Ратько, А.С. Панасюгин, Н.В. Мильвит // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74. – Вып. 2. – С. 249–254.

299. Швецов, В.Н. Биосорберы – перспективные сооружения для глубокой очистки природных и сточных вод / В.Н. Швецов, К.М. Морозова // Водоснабжение и санитарная техника. – 1994. – № 1. – С. 8–11.

300. Шилова, И.И. Экологическая специфика отвалов предприятий цветной металлургии и оценка возможности создания на них культурфитоценозов / И.И. Шилова, Н.Б. Логинова // Растения и промышленная среда: сборник научных трудов. – Свердловск, 1974. – С. 45–55.

301. Шункевич, А.А. Сравнительная оценка волокнистых карбоксильных ионитов как средств очистки воды от ионов тяжелых металлов / А.А. Шункевич, Р.В. Марцинкевич, Г.В. Медяк // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77. – Вып. 2. – С. 253–258.

302. Экологические аспекты применения сорбционных процессов с использованием природных глин / О.В. Архипова, С.Л. Ларионов, С.А. Обухова // Химия нефти и газа: материалы четвертой международной конференции. – Т. 2. – Томск, 2000. – С. 411–413.

303. Экология человека: словарь-справочник / под общ. ред. акад. РАМН Н.А. Агаджаняна; авт.-сост.: Н.А. Агаджанян, И.Б. Ушаков, В.И. Торшин, П.С. Турзин, А.Е. Северин, Л.И. Дубовой, Н.В. Ермакова. – М.: КРУК, 1997. – 208 с.

304. Экономический эффект. – <http://profmeter.com.ua/Encyclopedia/detail.php?ID=882>.
305. Электронный вариант картотеки ASTM.
306. Юрьев, В.И. Сорбционные свойства целлюлозы, полученной методами содово-сульфитной и сульфитной варки / В.И. Юрьев, Л.Г. Виноградова, Т.В. Родина // Химия и технология целлюлозы и лигнина. – Л.: Химия, 1982. – С. 74–78.
307. Янин, Е.П. Техногенные речные илы в зоне влияния промышленного города / Е.П. Янин. – М.: ИМГРЭ, 2002. – 100 с.
308. Abumaizar, R.J. Heavy metal contaminants removal by soil washing / R.J. Abumaizar, E.H. Smith // *Journal of Hazardous Materials*. – 1999. – 70(1–2). – P. 71–86.
309. Alscher, R.G. Reactive oxygen species and antioxidant: relationships in green cells / R.G. Alscher, J.L. Donahue, C.L. Cramer // *Physiol. Plantarum*. – 1997. – V. 100. – № 2. – P. 224–233.
310. Alvarez, M.E. Reactive oxygen intermediates mediate systemic signal network in the establishment of plant immunity / M.E. Alvarez, R.I. Pennell, P.J. Meijer et al. // *Cell*. – 1998. – V. 92. – P. 773–784.
311. Arson, T.R. The adsorption of complex aluminium species by cellulosic fibres / T.R. Arson, R.A. Stratton // *TAPPI J.* – 1983. – V. 66. – № 12. – P. 72–75.
312. Aydin, H. Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents / H. Aydin, Y. Bulut, C. Yerlikaya // *J. Environ. Management*. – 2008. – V. 87. – P. 37–45.
313. Baker, A.J.M. In search of the Holy Grail – a further step in understanding metal hyperaccumulation / A.J.M. Baker, S.N. Whiting // *New Phytol.* – 2002. – V. 155. – P. 1–3.
314. Barth, R.S. Reclamation technology for tailings impoundments revegetation / R.S. Barth // *Miner Energy Res.* – 1986. – Vol. 29. – № 2. – P. 24.
315. Beesley, L. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils / L. Beesley, E. Moreno-Jiménez,

J.L. Gómez-Eyles, E. Harris, B. Robinson and T. Sizmur. – *Environ. Pollut.*, 2011. 159. – P. 3269–3282.

316. Blankenberg, A.-G.B. «LIERDAMMEN» – a wetland testfield in Norway / A.-G.B. Blankenberg, B.C. Braskerud // *Retention of nutrients, pesticides and sediments from a agriculture runoff: Diffuse Pollut. Conf.* – Dublin, 2003.

317. Bolwell, G.P. Role of active oxygen species and NO in plant defence responses / G.P. Bolwell // *Cur. Opin. Plant Biol.* – 1999. – V. 2. – № 4. – P. 287–294.

318. Bryukhov, M.N. Modern experience of natural clay use at reclamation of disturbed soil / M.N. Bryukhov, D.V. Ulrich, G.O. Zhbakov // *14th International Multidisciplinary Scientific GeoConference & EXPO.* – Albena, Bulgaria, 2014. – P. 461–465.

319. Bryukhov, M.N. Role of leafy mosses in wastewater treatment / M.N. Bryukhov, D.V. Ulrich, S.S. Timofeeva // *14th International Multidisciplinary Scientific GeoConference & EXPO.* – Albena, Bulgaria, 2014. – P. 579–584.

320. Cantrell, K.B. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar / K.B. Cantrell, P.G. Hunt, M. Uchimiya, J.M. Novak, and K.S. Ro // *Bioresource Technol.* – 2012. – 107. – P. 419–428.

321. Cataldo, C.A. Cadmium uptake kinetics in intact soybean plants / C.A. Cataldo, T.R. Garland, R.E. Wildung // *Plant Physiol.* – 1983. – V. 73. – P. 844–848.

322. Chauhan, G.S. A study in the adsorption of Fe^{2+} and NO_3^- on pine needles based hydrogels / G.S. Chauhan, S. Chauhan, S. Kumar, A. Kumar // *Biores. Technol.* – 2008. – V. 99. – P. 6464–6470.

323. Christofi, N. Microbial surfactants and their use in field studies of soil remediation / N. Christofi, I. B. Ivshina // *J. Appl. Microbiol.* – 2002. – Vol. 93. – P. 915–929.

324. Cui, L. The reduction of wheat Cd uptake in contaminated soil via biochar amendment: A two-year field experiment / L. Cui, G. Pan, L. Li, J. Yan, A. Zhang, R. Bian and A. Chang. – 2012. – *Bioresources.* – 7, 5666–5676.

325. Dawson, G.F. Grop production and sewage treatment using gravel bed hydroponic erridation / G.F.Dawson, R.F. Loveridge, D.A. Bone. *Ibid.* – 1989. – 21, № 2.

326. De Ceballos, B.S.O. River water quality improvement by natural and constructed wetland systems in the tropical semi-arid region of Northeastern Brazil / B.S.O. De Ceballos, H. Oliveira, CMBS Meira, A. Konig, A.O. Guimarães, J.T. De Souza // *Water Sci. Technol.* – 2003. – 44(11–12). – P. 599–605.

327. De Sousa, D.A. Development of a heavy metal sorption system through the P=S functionalization of coconut (*Cocos nucifera*) fibers / D.A. de Sousa, E. de Oliveira, M. da Costa Nogueira, B.P. Esposito // *Bioresource Technology.* – 2010. – V. 101. – P. 138–143.

328. De Sousa, J.T. Performance of Constructed Wetland Systems Treating Anaerobic Effluents / J.T. De Sousa, A. van Haandel, E.P.C Lima and A.V.A. Guimarães // *Water Science and Technology.* – 2003. – 48. – Issue 6. – P. 295–299.

329. Denisov, S.E. Formation of Hydrochemical River Regime Under Extreme Contamination by Waste Water (the Sak-Elga River in the Chelyabinsk Region) / S.E. Denisov, D.V Ulrikh, G.O Zhbakov // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering.* – 2017. – № 262. – <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/262/1/012186/pdf>.

330. Ding, Z.H. Application of chelants in remediation of heavy metals-contaminated soil / Z.H. Ding, X. Hu, D.Q.Yin // *Ecology and Environmental Sciences.* – 2009. – 18(2). – P. 777–782.

331. Dunbabin, J.S. Potential use of constructen wetlands for treatment of industrial wasterwaters containing mettals / J.S. Dunbabin, K.H. Bowner // *Sci.Total. Environ.* – 1992. – 111, № 2/3.

332. Escudero, C. Effect of EDTA on divalent metal adsorption onto grape stalk and exhausted coffee wastes / C. Escudero, C. Gabaldon, P. Marzal, I. Villaescusa // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – V. 152(2). – P. 476–485.

333. Farinella, N.V. Grape bagasse as a potential biosorbent of metals in effluent treatments / N.V. Farinella, G.D. Matos, M.A.Z. Arruda // *Bioresource Technol.* – 2007. – V. 98. – P. 1940–1946.

334. Farooq, U. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of recent literature / U. Farooq, J.A. Kozinski, M.A. Khan, M. Athar // *Bioresource Technology.* – 2010. – P. 5043–5053.

335. Fisenko, A.I. A New Long-Term On Site Clean-Up Approach Applied to Non-Point Sources of Pollution / A.I. Fisenko // *Water, Air, & Soil Pollution.* – 2004. – Vol. 156. – № 1–4. – P. 1–27.

336. Fu, J.H. The research status of soil remediation in China / J.H. Fu // 2008 Annual meeting of Chinese society for environmental sciences, 2008. – P. 1056–1060.

337. Garcia-Rosales, G. Biosorption of lead by maize (*Zea mays*) stalk sponge / G. Garcia-Rosales, A. Colin-Cruz // *Journal of Environmental Management.* – 2010. – V. 91. – P. 2079–2086.

338. Garnier, E. Leaf anatomy, specific mass and water content in congeneric annual and perennial grass species / E. Garnier, G. Laurent // *New Phytol.* – 1994. – V. 128. – №. 4. – P. 725–736.

339. Gersberg, R.M. Role of Aquatic Plants in Wastewater Treatment by Artificial Wetlands / R.M. Gersberg, B.V. Elkins, S.R. Lyon, C.R. Goldman. – *Water Res.* – 1986. – 20, № 3.

340. Gleichman-Verheyc, E.G. Alvalwaterzuvering met helofytenfilters, een haalbaarheidsstudie / E.G. Gleichman-Verheyc, W.H. Putten, L. Vander. – *Tijdschr. watervoorz. en. afvalwater.* – 1992. – 25, № 3.

341. Hadlington Simon. An interestind reed. – *Chem.Brit.* – 1991. – 27, № 4.

342. Hall, J.L. Cellular Mechanisms for Heavy Metal Detoxification and Tolerance / J.L. Hall // *J. Exp. Botany.* – 2002. – V. 53. – P. 1–11.

343. Hamissa, A.M.B. Sorption of Cd (II) and Pb (II) from aqueous solutions onto agave americana fibers / A.M.B. Hamissa, A. Lodi, M. Seffen, E. Finocchio, R. Botter, A. Converti // *Chem. Eng. J.* – 2010. – V. 159. – P. 67–74.

344. Hart, J.J. Characterization of cadmium binding, uptake and translocation in

intact seedlings of bread and durum wheat cultivars / J.J. Hart, R.M. Welch, W.A. Norvell, L.A. Sullivan, L.V. Kochian // *Plant Physiol.* – 1998. – V. 116. – P. 1413–1420.

345. Harwood, J.H. The restoration of fluspar working and tailing dams. An industrial viewpoint / J.H. Harwood // *Reclam.* – 1980. – Vol. 3.– №. 4. – P. 229–232

346. Healy, A. Nutrient Processing Capacity of a Constructed Wetland in Western Ireland / A. Healy, M. Cawleyb // *J. Environ. Quality.* – 2002. – 31 p.

347. Hernandez, I. Studies on the biofiltration capacity of *Gracilariopsis longissima*: From microscale to macroscale / I. Hernandez, A. Perez-Pastor, J.J. Vergara, J.F. Martinez-Aragon, M.A. Fernandez-Engo, J.L. Perez-Llorens // *Aquaculture.* – 2006. – Vol. 252. – № 1. – P. 43–53.

348. Hosokova, Y. Характеристика процесса очистки прибрежных вод тростниковыми зарослями / Y. Hosokova, E. Miyoshi, K. Fukukawa. – *Rept. Part and Harbour. Res. Inat.* – 1991. – 30. – № 11.

349. Houben, D. Mobility, bioavailability and pH-dependent leaching of cadmium, zinc and lead in a contaminated soil amended with biochar / D. Houben, L. Evrard and P. Sonnet // *Chemosphere.* – 2013. – 92. – P. 1450–1457.

350. Inzu, D. Oxidative stress in plants / D. Inzu, M. van Montague // *Curr. Opin. Biotechnol.* – 1995. – № 6. – P. 153–158.

351. Jolly, G. Improved Cu and Zn sorption on oxidized wheat lignocellulose / G. Jolly, L. Dupont, M. Apiincourt, J. Lambert // *Environ/ Chem. Lett.* – 2006. – V. 4. – P. 219–223.

352. Jordan, F.L. A comparison of chelator-facilitated metal uptake by a halophyte and a glycophyte / F.L. Jordan, M. Robin-Abbott, R.M. Maier, E.P. Glenn // *Environ. Toxicol. Chem.* – 2002. – Vol. 21. – № 12. – P. 2698–2704.

353. Knight, R.I. Wildlife habitat and public use benefits of treatment wetlands / R.I. Knight. – *Water Sci. Technol.* – 1997. – 35, №5.

354. Li, J. Review on the remediation technologies of POPs. Hebei Environmental Science / J. Li, G.N. Zhang, Y. Li. – 2010. – P. 65–8.

355. Lloyd, S.D. (Australia). Assessment of Pollutant Removal Performance in a Bio-filtration System / S.D. Lloyd, T.D. Fletcher, T.H.F. Wong, R.M. Wootton // Preliminary Results, 2nd South Pacific Stormwater Conf.; Rain the Forgotten Resource. – Auckland, New Zealand. – 2001.

356. Maier, R.M. Remediation of metal-contaminated soil and sludge using biosurfactant technology / R.M. Maier, J.W. Neilson, J.F. Artiola et al. // Int. J. Occupational Medicine and Environ. Health. – 2001. – Vol. 14. – № 3. – P. 241–248.

357. Martin, T. A. Review of in situ remediation technologies for lead, zinc, and cadmium in soil / T. A. Martin, M. V. Ruby // Wiley Periodicals, Inc. – 2004. – doi: 10.1002/rem.20011.

358. McAnally, A.S. Use of constructed water hyacinth treatment systems to upgrade small flow municipal wastewater treatment / A.S. McAnally, J.D. Benefield // J. Environ Sci and Health. – 1992. – № 3.

359. Meloni, D.A. Photosynthesis and Activity of Superoxide Dismutase, Peroxidase and Glutathione Reductase in Cotton under Salt Stress / D.A. Meloni, M.A. Oliva, C.A. Martinez, J. Cambraia // Environ. Exp. Bot. – 2003. – V. 49. – P. 69–76.

360. Miller, R.M. Biosurfactant-facilitated remediation of metal-contaminated soils / R. M. Miller // Environ. Health Perspectives. – 1995. – Vol. 103. – P. 59–62.

361. Mitsios, I.K. Bioavailability of trace elements in relation to root modification in the rhizosphere / I.K. Mitsios, N.G. Danalatos // Trace elements in the environment: biogeochemistry, biotechnology, and bioremediation; ed. by M.N. V. Prasad, K.S. Sajwan, R. Naidu. – Boca Raton ; London ; New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2006. – Chapter 2. – P. 25–37.

362. Mittler, R. Oxidative Stress, Antioxidants, and Stress Tolerance / R. Mittler // Trends Sci. – 2002. – V. 7. – P. 405–409.

363. Mulligan, C.N. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review / C.N. Mulligan, R.N. Yong, B.F. Gibbs // Engineering Geology. – 2001. – Vol. 60. – P. 371–380.

364. Ostroumov, S.A. Phytoremediation of perchlorate using aquatic plant *Myriophyllum aquaticum* / S.A. Ostroumov, D. Yifru, V. Nzungung, S. McCutcheon // *Ecological Studies, Hazards, Solution.* – Vol. 11. – M.: MAX Press, 2006. – P. 25–27.

365. Pagnanelli, F. New biosorbent materials for heavy metal removal: Product development gujded by active site characterization / F. Pagnanelli, S. Mainelli, L. Toro // *Water Research.* – 2008. – V. 42. – P. 2953–2962.

366. Reid-Soukup, D.A. Soil Mineralogy with Enviromental Application / D.A. Reid-Soukup, A.L. Ulery Smectites. In: J.B. Dixon, D.G. Schulze. – Madison, Wicconsin, USA, 2002. – P. 467–499.

367. Salt, D.E. Mechanisms of cadmium mobility and accumulation in Indian Mustard / D.E. Salt, R.C. Prince, I.J. Pickering, I. Raskin // *Plant Physiol.* – 1995. – V. 109. – P. 1427–1433.

368. Samkaram, U.K. Heavy metal uptake and accumulation by *Thypha angustifolia* from weltlands around thermal poweer station / U.K. Samkaram, S. Philip // *Int. J. Ecol. and Environ. Sci.* – 1990. – № 2/3.

369. Seidel, K. Gewasserreinigung durch hohere Pflanzen / K. Seidel // *Garten und Landschaft.* – 1978. – № 1.

370. Stabili, L. Filtering activity of *Spongia officinalis* var. *adriatica* (Schmidt) (Porifera, Demospongiae) on bacterioplankton: Implications for bioremediation of polluted seawater / L. Stabili, M. Licciano, A. Giangrande, C. Longo, M. Mercurio, C.N. Marzano, G. Corriero // *Water Research.* – 2006. – V. 40 (16). – P. 3083–3090.

371. Summer, R.J. Lipoid oxidase studies – a method for the determination of lipooxidase activity / R.J. Summer // *Ind. Eng. Chem.* – 1943. – V. 15. – P. 14–15.

372. Timofeeva, S.S. Energy-efficient green technology (phytotechnology) of wastewater treatment from oil production sites / S.S. Timofeeva, S.S. Timofeev, D.V. Ulrich, M.N. Bryukhov // *14th International Multidisciplinary Scientific GeoConference & EXPO.* – Albena, Bulgaria, 2014. – P. 237–243.

373. Timofeeva, S.S. Environmental phytotechnologies in eastern Siberia and south Ural / S.S. Timofeeva, S.S. Timofeev, D.V. Ulrich, M.N. Bryukhov // *14th International Multidisciplinary Scientific GeoConference & EXPO.* – Albena,

Bulgaria, 2014. – P. 259–266.

374. Timofeeva, S.S. Phytomining perspectives in rehabilitation of mining and industrial areas of South Ural / S.S. Timofeeva, D.V. Ulrich, S.S. Timofeev // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2017. – № 66. – <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/66/1/012030/pdf>.

375. Toderas, I. Functional role of populations of benthic invertebrates in biogenic migration of microelements / I. Toderas, E. Zubcov, L. Biletschi, N. Zubcov, A. Botnaru // Anale stiintifice ale Universitatii de Stat din Moldova, Seria Stiinte chimico-biologice. – 1999. – P. 137–140.

376. Ulrich, D.V. Analysis and research of geo-ecological and geologic conditions of Karabash ore mining area / D.V. Ulrich, S.E. Denisov // 13th International Multidisciplinary Scientific GeoConference & EXPO. – Albena, Bulgaria, 2013. – P. 1–8.

377. Ulrich, D.V. Dynamics of pollutants transportation by the stream flow from technogenic territories / D.V. Ulrich, S.E. Denisov // 13th International Multidisciplinary Scientific GeoConference & EXPO. – Albena, Bulgaria. – 2013. – P. 111–116.

378. Ulrich, D.V. Geoecological condition of floodplain soil of the Sak-Elga river in the Karabash town / D.V. Ulrich, S.E. Denisov, G.O. Zhbakov // Science and Society: 3rd International Scientific and Practical Conference. – London, 2013. – P. 22–26.

379. Ulrich, D.V. Measurements for advanced neutralized wastewater treatment applying the sorption method / D.V. Ulrich, M.N. Bryukhov, G.O. Zhbakov, S.E. Denisov, S.S. Timofeeva // Science and Society: 4rd International Scientific and Practical Conference. – London, 2013. – P. 141–147.

380. Ulrich, D.V. Possibility of use of zeolites and gaize in remediation technologies / D.V. Ulrich, M.N. Bryukhov, G.O. Zhbakov, S.S. Timofeeva, S.E. Denisov // 14th International Multidisciplinary Scientific GeoConference & EXPO. – Albena, Bulgaria, 2014. – P. 519–523.

381. Ulrich, D.V. The system of state monitoring of ecological state and use of transboundary water resources: monograph / D.V. Ulrich, S.E. Denisov. – S. Washington: Publishing company: FL32780, USA, L&L Publishing, 2013. – 94 p.

382. Ulrikh, D.V. Assessment of Inhalation Risk to Public Health in the Southern Ural / D.V. Ulrikh, S.V. Ivanova, I.A. Riabchikova // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – № 262. – <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/262/1/012209/pdf>.

383. Ulrikh, D.V. Soil-cement of Normal Hardening on the Basis of the Argillaceous Raw Material and Copper Ore Processing of Waste in Eco-geology and Construction / D.V. Ulrikh, M.D. Butakova // Procedia Engineering. – 2016. – № 150. – P. 1510–1515

384. Ulsido, M.D. Performance evaluation of constructed wetlands: A review of arid and semi arid climatic region / M.D. Ulsido // African Journal of Environmental Science and Technology. – 2014. – Vol. 8(2). – P. 99–106.

385. Walker, S. Reclaiming mining heritage / S. Walker // Inter. mining. – 1987. – Vol. 4. – №. 10. – P. 21–22, 25–26.

386. Weaver, J.E. Plant ecology / J.E. Weaver, F.A. Clements. – L., 1929. – 520 p.

387. Wierzbicka, M. Lead accumulation and its translocation in roots of *Allium cepa* L.: autoradiographic and ultrastructural studies / M. Wierzbicka // Plant Cell Environ. – 1987. – V. 10. – P. 17–26.

388. Wong, M.H. Toxic effects of iron on tailings and responds of wateress from tailings at high concentration of Fe, Zn and Mn / M.H. Wong // Environm. Pollut. – 1985. – A 38. – №. 2. – P. 129–140

389. Xia, X.H. Advances in the study of remediation methods of heavy metals-contaminated soil / X.H. Xia, J.S. Chen // Environmental Science. – 1997. – 18(3). – P. 72–76.

390. Yao, Z. Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals / Zhitong Yao, Jinhui Li, Henghua Xie, Conghai Yu // The 7th International

Conference on Waste Management and Technology. *Procedia Environmental Sciences*. – 2012. – № 16. – P. 722–729.

391. Yruela, I. Copper in plants / I. Yruela // *Braz. J. Plant Physiol.* – 2005. – V. 17. – P. 145–156.

392. Zadeh, L.A. Fuzzy Sets / L.A. Zadeh // *Information and Control*, 1965. – Vol. 8. – № 3. – P. 338–353.

393. Zhang, Y.F. Review on the soil remediation technologies / Y.F. Zhang, J.C. Sheng, Q.Y. Lu // *Gansu Agricultural Science and Technology*. – 2004. № 10. – P. 36–38.

394. Zhbakov, G.O. Analysis of geological engineering conditions of Chelyabinsk region / G.O. Zhbakov, D.V. Ulrich, M.N. Bryukhov, S.E. Denisov // 14th International Multidisciplinary Scientific GeoConference & EXPO. – Albena, Bulgaria, 2014. – P. 3–9.

395. Zhou, Q.X. Technological refoerger and prospect of contaminated soil remediation / Q.X Zhou // *Chinese Journal of Environmental Engineering*. – 2002. – 3(8). – P. 36–40.

396. Bishor, P.L. Aguatic wastewater treatment using *Elodea nuttallii* / P.L. Bishor, Eighmy, T. Tayler. – *Water Pollut. Contr. Fed.* – 1989. – 61, № 5.

Математическая обработка результатов загрязненности воздуха химическими ингредиентами

Аммиак

Column: A
Y Column: B
Z Column: C

Univariate Statistics

	X	Y	Z
Count:	39	39	39
1% -tile:	28.3918066946	1.03466326018	0.01
5% -tile:	30.0740243052	2.68698281035	0.01
10% -tile:	31.1955027123	4.47699565638	0.01
25% -tile:	35.8683294085	8.47010123597	0.01
50% -tile:	51.7559401757	30.7764151634	0.2
75% -tile:	75.1200736568	83.7883340649	0.2
90% -tile:	81.4751179637	88.4699061237	1
95% -tile:	83.53116171	89.7091457864	1
99% -tile:	83.7180747778	90.2599189697	1
Minimum:	28.3918066946	1.03466326018	0.01
Maximum:	85.2133793206	91.2237720407	1
Mean:	54.5021244802	41.6118183674	0.281282051282
Median:	51.7559401757	30.7764151634	0.2
Geometric Mean:	51.2057612592	24.9063248111	0.075386367789
Harmonic Mean:	48.0714162969	10.8920672288	0.0219347581552
Root Mean Square:	57.6975504329	53.4291565716	0.468541107301
Trim Mean (10%):	53.5627664982	40.0095156127	0.248888888889
Interquartile Mean:	51.5596814545	35.0311380051	0.124
Midrange:	56.8025930076	46.1292176504	0.505
Winsorized Mean:	54.4110642677	41.6082877701	0.281282051282
TriMean:	53.6250708542	38.4528164069	0.1525
Variance:	367.960641332	1152.68743211	0.144106207827
Standard Deviation:	19.1823002096	33.951250818	0.379613234526
Interquartile Range:	39.2517442483	75.3182328289	0.19
Range:	56.821572626	90.1891087805	0.99
Mean Difference:	21.9119627232	37.5094376698	0.363643724696
Median Abs. Deviation:	18.3174806492	23.9586334776	0.19
Average Abs. Deviation:	15.7150756276	27.2385583966	0.246923076923
Quartile Dispersion:	0.353656266459	0.816383158714	0.904761904762
Relative Mean Diff.:	0.402038689907	0.901413087469	1.29280813702
Standard Error:	3.0716263183	5.43655111287	0.0607867664046
Coef. of Variation:	0.351955091523	0.815904042411	1.34958214645
Skewness:	0.276343286557	0.412408777705	1.22951367909
Kurtosis:	1.58879131098	1.45410233972	2.75012731467
Sum:	2125.58285473	1622.86091633	10.97
Sum Absolute:	2125.58285473	1622.86091633	10.97
Sum Squares:	129831.285712	111332.316106	8.5617
Mean Square:	3329.00732595	2854.67477195	0.219530769231

Inter-Variable Covariance

	X	Y	Z
X:	367.96064	-603.19231	5.2406754
Y:	-603.19231	1152.6874	-7.2856589
Z:	5.2406754	-7.2856589	0.14410621

Inter-Variable Correlation

	X	Y	Z
X:	1.000	-0.926	0.720
Y:	-0.926	1.000	-0.565
Z:	0.720	-0.565	1.000

Inter-Variable Rank Correlation

	X	Y	Z
X:	1.000	-0.897	0.603
Y:	-0.897	1.000	-0.597
Z:	0.603	-0.597	1.000

Principal Component Analysis

	PC1	PC2	PC3
X:	0.878574252613	0.878574252613	-0.0273235641073
Y:	0.476794725397	0.476794725397	-0.00798059197751
Z:	0.0278221580472	0.0278221580472	-0.00798059197751
Lambda:	1479.9538592	40.779298782	0.0590216706693

Planar Regression: Z = AX+BY+C

Fitted Parameters

	A	B	C
Parameter Value:	0.0272990880634	0.0079648140212	-1.53800663892
Standard Error:	0.00560038473075	0.0031641915572	0.431912061

Inter-Parameter Correlations

	A	B	C
A			
B			
C			

A:	1.000	0.926	-0.989
B:	0.926	1.000	-0.959
C:	-0.989	-0.959	1.000

ANOVA Table

Source	df	Sum of Squares	Mean Square	F
Regression:	2	3.23139617252	1.61569808626	25.9129028412
Residual:	36	2.24463972492	0.0623511034699	
Total:	38	5.47603589744		

Coefficient of Multiple Determination (R²): 0.590097697137

Nearest Neighbor Statistics

	Separation	Delta Z
1% -tile:	1.85723990748	0
5% -tile:	1.85723990748	0
10% -tile:	1.93987883852	0
25% -tile:	2.33239826457	0
50% -tile:	2.77762756884	0.19
75% -tile:	3.11034005743	0.19
90% -tile:	3.35228808316	0.8
95% -tile:	3.43672713134	0.8
99% -tile:	3.4460433041	0.8
Minimum:	1.85723990748	0
Maximum:	3.67982165515	0.8
Mean:	2.74149663879	0.185384615385
Median:	2.77762756884	0.19
Geometric Mean:	2.69807626913	N/A
Harmonic Mean:	2.65295839978	N/A
Root Mean Square:	2.78275929794	0.312709417011
Trim Mean (10%):	2.72042400128	0.156388888889
Interquartile Mean:	2.74567366934	0.114
Midrange:	2.76853078131	0.4
Winsorized Mean:	2.73101306749	0.185384615385
TriMean:	2.74949836492	0.1425
Variance:	0.233944055327	0.0650886639676
Standard Deviation:	0.483677635753	0.255124800769
Interquartile Range:	0.777941792862	0.19
Range:	1.82258174767	0.8
Mean Difference:	0.560091086517	0.235843454791
Median Abs. Deviation:	0.33795819672	0.19
Average Abs. Deviation:	0.394399588479	0.161025641026
Quartile Dispersion:	0.142932058614	N/A
Relative Mean Diff.:	0.204301212189	1.2721846109
Standard Error:	0.0774504068499	0.0408526633371
Coef. of Variation:	0.176428316165	1.37619187137
Skewness:	-0.134338175102	1.62525353099
Kurtosis:	2.08147822562	4.43978186969
Sum:	106.918368913	7.23
Sum Absolute:	106.918368913	7.23
Sum Squares:	302.006223101	3.8137
Mean Square:	7.74374931029	0.0977871794872

Complete Spatial Randomness

Lambda:	0.00761022088583
Clark and Evans:	0.478317581565
Skellam:	14.4408588389

Grid Geometry

X Minimum:	28.39180669
X Maximum:	85.21337933
X Spacing:	0.91647697806452
Y Minimum:	1.03466326
Y Maximum:	91.22377205
Y Spacing:	0.91100109888889

Univariate Grid Statistics

	Z
Count:	6300
1% -tile:	-0.119636715354
5% -tile:	-0.105093531224
10% -tile:	-0.0857698792668
25% -tile:	-0.0233390694013
50% -tile:	0.122380709889
75% -tile:	0.34595483936
90% -tile:	0.718843601028
95% -tile:	0.94305845901
99% -tile:	1.08263955231
Minimum:	-0.124777867575
Maximum:	1.17313828631
Mean:	0.216527479543
Median:	0.122394701825
Geometric Mean:	N/A
Harmonic Mean:	N/A
Root Mean Square:	0.379854784749
Trim Mean (10%):	0.189005970057
Interquartile Mean:	0.133183050751
Midrange:	0.524180209368
Winsorized Mean:	0.196724255534
TriMean:	0.141844297434
Variance:	0.097420971746
Standard Deviation:	0.312123327782
Interquartile Range:	0.369293908761
Range:	1.29791615389
Mean Difference:	0.33050409031
Median Abs. Deviation:	0.165131407695
Average Abs. Deviation:	0.2330677575
Quartile Dispersion:	N/A
Relative Mean Diff.:	N/A

Standard Error:	0.00393238430331
Coef. of Variation:	N/A
Skewness:	1.23032414282
Kurtosis:	3.73048525087
Sum:	1364.12312112
Sum Absolute:	1605.86544802
Sum Squares:	909.024842229
Mean Square:	0.144289657497

Диоксид азота

X Column:	A
Y Column:	B
Z Column:	C

Univariate Statistics

	X	Y	Z
Count:	39	39	39
1% -tile:	28.3918066946	1.03466326018	0.02
5% -tile:	30.0740243052	2.68698281035	0.02
10% -tile:	31.1955027123	4.47699565638	0.02
25% -tile:	35.8683294085	8.47010123597	0.03
50% -tile:	51.7559401757	30.7764151634	0.085
75% -tile:	75.1200736568	83.7883340649	0.085
90% -tile:	81.4751179637	88.4699061237	0.1
95% -tile:	83.53116171	89.7091457864	0.1
99% -tile:	83.7180747778	90.2599189697	0.1
Minimum:	28.3918066946	1.03466326018	0.02
Maximum:	85.2133793206	91.2237720407	0.1
Mean:	54.5021244802	41.6118183674	0.0617948717949
Median:	51.7559401757	30.7764151634	0.085
Geometric Mean:	51.2057612592	24.9063248111	0.0508282614706
Harmonic Mean:	48.0714162969	10.8920672288	0.040566999796
Root Mean Square:	57.6975504329	53.4291565716	0.0701555049287
Trim Mean (10%):	53.5627664982	40.0095156127	0.0608333333333
Interquartile Mean:	51.5596814545	35.0311380051	0.063
Midrange:	56.8025930076	46.1292176504	0.06
Winsorized Mean:	54.4110642677	41.6082877701	0.0617948717949
TriMean:	53.6250708542	38.4528164069	0.07125
Variance:	367.960641332	1152.68743211	0.00113221997301
Standard Deviation:	19.1823002096	33.951250818	0.0336484765333
Interquartile Range:	39.2517442483	75.3182328289	0.055
Range:	56.821572626	90.1891087805	0.08
Mean Difference:	21.9119627232	37.5094376698	0.0364237516869
Median Abs. Deviation:	18.3174806492	23.9586334776	0.015
Average Abs. Deviation:	15.7150756276	27.2385583966	0.029358974359
Quartile Dispersion:	0.353656266459	0.816383158714	0.478260869565
Relative Mean Diff.:	0.402038689907	0.901413087469	0.589430006552
Standard Error:	3.0716263183	5.43655111287	0.00538806842562
Coef. of Variation:	0.351955091523	0.815904042411	0.544518914854
Skewness:	0.276343286557	0.412408777705	-0.197297628908
Kurtosis:	1.58879131098	1.45410233972	1.13494123639
Sum:	2125.58285473	1622.86091633	2.41
Sum Absolute:	2125.58285473	1622.86091633	2.41
Sum Squares:	129831.285712	111332.316106	0.19195
Mean Square:	3329.00732595	2854.67477195	0.00492179487179

Inter-Variable Covariance

	X	Y	Z
X:	367.96064	-603.19231	0.35846256
Y:	-603.19231	1152.6874	-0.46056038
Z:	0.35846256	-0.46056038	0.00113222

Inter-Variable Correlation

	X	Y	Z
X:	1.000	-0.926	0.555
Y:	-0.926	1.000	-0.403
Z:	0.555	-0.403	1.000

Inter-Variable Rank Correlation

	X	Y	Z
X:	1.000	-0.897	0.479
Y:	-0.897	1.000	-0.476
Z:	0.479	-0.476	1.000

Principal Component Analysis

	PC1	PC2	PC3
X:	0.878993746005	0.878993746005	-0.00224518369295
Y:	0.476827540993	0.476827540993	-0.000775335059706
Z:	0.0023432101449	0.0023432101449	-0.000775335059706
Lambda:	1479.90052028	40.7480008916	0.000684493021555

Planar Regression: Z = AX+BY+C Fitted Parameters

	A	B	C
Parameter Value:	0.00224515534173	0.000775318636182	-0.0928332823833
Standard Error:	0.000602867783556	0.000340617518714	0.0464942819868

Inter-Parameter Correlations

	A	B	C
A:	1.000	0.926	-0.989
B:	0.926	1.000	-0.959
C:	-0.989	-0.959	1.000

ANOVA Table

Source	df	Sum of Squares	Mean Square	F
Regression:	2	0.0170134774044	0.0085067387022	11.7736337562
Residual:	36	0.02601088157	0.000722524488054	
Total:	38	0.0430243589744		

Coefficient of Multiple Determination (R²): 0.395438254282

Nearest Neighbor Statistics

	Separation	Delta Z
1% -tile:	1.85723990748	0
5% -tile:	1.85723990748	0
10% -tile:	1.93987883852	0
25% -tile:	2.33239826457	0
50% -tile:	2.77762756884	0.015
75% -tile:	3.11034005743	0.055
90% -tile:	3.35228808316	0.065
95% -tile:	3.43672713134	0.065
99% -tile:	3.4460433041	0.065
Minimum:	1.85723990748	0
Maximum:	3.67982165515	0.065
Mean:	2.74149663879	0.0276923076923
Median:	2.77762756884	0.015
Geometric Mean:	2.69807626913	N/A
Harmonic Mean:	2.65295839978	N/A
Root Mean Square:	2.78275929794	0.0395325247463
Trim Mean (10%):	2.72042400128	0.0263888888889
Interquartile Mean:	2.74567366934	0.023
Midrange:	2.76853078131	0.0325
Winsorized Mean:	2.73101306749	0.0276923076923
TriMean:	2.74949836492	0.02125
Variance:	0.233944055327	0.000816902834008
Standard Deviation:	0.483677635753	0.0285815121015
Interquartile Range:	0.777941792862	0.055
Range:	1.82258174767	0.065
Mean Difference:	0.560091086517	0.0307827260459
Median Abs. Deviation:	0.33795819672	0.015
Average Abs. Deviation:	0.394399588479	0.0257692307692
Quartile Dispersion:	0.142932058614	N/A
Relative Mean Diff.:	0.204301212189	1.11159844055
Standard Error:	0.0774504068499	0.00457670476577
Coef. of Variation:	0.176428316165	1.03211015922
Skewness:	-0.134338175102	0.215122916179
Kurtosis:	2.08147822562	1.1238410866
Sum:	106.918368913	1.08
Sum Absolute:	106.918368913	1.08
Sum Squares:	302.006223101	0.06095
Mean Square:	7.74374931029	0.00156282051282

Complete Spatial Randomness

Lambda:	0.00761022088583
Clark and Evans:	0.478317581565
Skellam:	14.4408588389

Grid Geometry

X Minimum:	28.39180669
X Maximum:	85.21337933
X Spacing:	0.91647697806452
Y Minimum:	1.03466326
Y Maximum:	91.22377205
Y Spacing:	0.91100109888889

Univariate Grid Statistics

	Z
Count:	6300
1% -tile:	-0.0121487738365
5% -tile:	-0.010073901671
10% -tile:	-0.0073796747523
25% -tile:	0.00101834879034
50% -tile:	0.011577537611
75% -tile:	0.0277179762248
90% -tile:	0.0629946942423
95% -tile:	0.084803878052
99% -tile:	0.0980912373558
Minimum:	-0.0127501164897
Maximum:	0.103495739558
Mean:	0.0193977728311
Median:	0.0115876903487
Geometric Mean:	N/A
Harmonic Mean:	N/A
Root Mean Square:	0.0332566854195
Trim Mean (10%):	0.0169902640815
Interquartile Mean:	0.012438035953
Midrange:	0.0453728115341
Winsorized Mean:	0.017608743527
TriMean:	0.01297288500593
Variance:	0.000729849383396
Standard Deviation:	0.0270157247431
Interquartile Range:	0.0266996274345

Range:	0.116245856048
Mean Difference:	0.028149820159
Median Abs. Deviation:	0.012445745146
Average Abs. Deviation:	0.0191315756384
Quartile Dispersion:	N/A
Relative Mean Diff.:	N/A
Standard Error:	0.00034036613885
Coef. of Variation:	N/A
Skewness:	1.35540692118
Kurtosis:	4.19138216365
Sum:	122.205968836
Sum Absolute:	140.962659086
Sum Squares:	6.9678448881
Mean Square:	0.00110600712509

Диоксид серы

X Column:	A
Y Column:	B
Z Column:	C

Univariate Statistics

	X	Y	Z
Count:	39	39	39
1% -tile:	28.3918066946	1.03466326018	0.5
5% -tile:	30.0740243052	2.68698281035	0.5
10% -tile:	31.1955027123	4.47699565638	0.5
25% -tile:	35.8683294085	8.47010123597	0.5
50% -tile:	51.7559401757	30.7764151634	45
75% -tile:	75.1200736568	83.7883340649	67
90% -tile:	81.4751179637	88.4699061237	85
95% -tile:	83.53116171	89.7091457864	86
99% -tile:	83.7180747778	90.2599189697	86
Minimum:	28.3918066946	1.03466326018	0.5
Maximum:	85.2133793206	91.2237720407	86
Mean:	54.5021244802	41.6118183674	41.7435897436
Median:	51.7559401757	30.7764151634	45
Geometric Mean:	51.2057612592	24.9063248111	11.0649678746
Harmonic Mean:	48.0714162969	10.8920672288	1.37260020524
Root Mean Square:	57.6975504329	53.4291565716	53.5432966429
Trim Mean (10%):	53.5627664982	40.0095156127	40.4305555556
Interquartile Mean:	51.5596814545	35.0311380051	40.375
Midrange:	56.8025930076	46.1292176504	43.25
Winsorized Mean:	54.4110642677	41.6082877701	41.6666666667
TriMean:	53.6250708542	38.4528164069	39.375
Variance:	367.960641332	1152.68743211	1153.94568151
Standard Deviation:	19.1823002096	33.951250818	33.9697760003
Interquartile Range:	39.2517442483	75.3182328289	66.5
Range:	56.821572626	90.1891087805	85.5
Mean Difference:	21.9119627232	37.5094376698	38.0931174089
Median Abs. Deviation:	18.3174806492	23.9586334776	39
Average Abs. Deviation:	15.7150756276	27.2385583966	29.1025641026
Quartile Dispersion:	0.353656266459	0.816383158714	0.985185185185
Relative Mean Diff.:	0.402038689907	0.901413087469	0.912550109919
Standard Error:	3.0716263183	5.43655111287	5.4395175161
Coef. of Variation:	0.351955091523	0.815904042411	0.813772275192
Skewness:	0.276343286557	0.412408777705	-0.140595788029
Kurtosis:	1.58879131098	1.45410233972	1.37540730017
Sum:	2125.58285473	1622.86091633	1628
Sum Absolute:	2125.58285473	1622.86091633	1628
Sum Squares:	129831.285712	111332.316106	111808.5
Mean Square:	3329.00732595	2854.67477195	2866.88461538

Inter-Variable Covariance

	X	Y	Z
X:	367.96064	-603.19231	-174.86985
Y:	-603.19231	1152.6874	301.6658
Z:	-174.86985	301.6658	1153.9457

Inter-Variable Correlation

	X	Y	Z
X:	1.000	-0.926	-0.268
Y:	-0.926	1.000	0.262
Z:	-0.268	0.262	1.000

Inter-Variable Rank Correlation

	X	Y	Z
X:	1.000	-0.897	-0.357
Y:	-0.897	1.000	0.351
Z:	-0.357	0.351	1.000

Principal Component Analysis

	PC1	PC2	PC3
X:	0.247794705641	0.247794705641	0.880061197276
Y:	-0.476373051973	-0.476373051973	0.474763440461
Z:	0.843603283072	0.843603283072	0.474763440461
Lambda:	1701.7072955	932.233312489	40.6531469677

**Planar Regression: Z = AX+BY+C
Fitted Parameters**

	A	B	C
--	---	---	---

Parameter Value:	-0.325156318627	0.091554753055	55.6555401421
Standard Error:	0.753563706209	0.425760020361	58.1162311326

Inter-Parameter Correlations

	A	B	C
A:	1.000	0.926	-0.989
B:	0.926	1.000	-0.959
C:	-0.989	-0.959	1.000

ANOVA Table

Source	df	Sum of Squares	Mean Square	F
Regression:	2	3210.20104475	1605.10052237	1.42185029048
Residual:	36	40639.7348527	1128.88152369	
Total:	38	43849.9358974		

Coefficient of Multiple Determination (R²): 0.073208796753

Nearest Neighbor Statistics

	Separation	Delta Z
1% %-tile:	1.85723990748	0
5% %-tile:	1.85723990748	0
10% %-tile:	1.93987883852	0
25% %-tile:	2.33239826457	0
50% %-tile:	2.77762756884	43.5
75% %-tile:	3.11034005743	67.5
90% %-tile:	3.35228808316	84.5
95% %-tile:	3.43672713134	85.5
99% %-tile:	3.4460433041	85.5
Minimum:	1.85723990748	0
Maximum:	3.67982165515	85.5
Mean:	2.74149663879	39.1538461538
Median:	2.77762756884	43.5
Geometric Mean:	2.69807626913	N/A
Harmonic Mean:	2.65295839978	N/A
Root Mean Square:	2.78275929794	53.1243099503
Trim Mean (10% %):	2.72042400128	37.6666666667
Interquartile Mean:	2.74567366934	34
Midrange:	2.76853078131	42.75
Winsorized Mean:	2.73101306749	39.0512820513
TriMean:	2.74949836492	38.625
Variance:	0.233944055327	1323.09412955
Standard Deviation:	0.483677635753	36.3743608817
Interquartile Range:	0.777941792862	67.5
Range:	1.82258174767	85.5
Mean Difference:	0.560091086517	40.3873144399
Median Abs. Deviation:	0.33795819672	41.5
Average Abs. Deviation:	0.394399588479	33.0641025641
Quartile Dispersion:	0.142932058614	N/A
Relative Mean Diff.:	0.204301212189	1.03150311929
Standard Error:	0.0774504068499	5.82455925383
Coef. of Variation:	0.176428316165	0.929011181655
Skewness:	-0.134338175102	0.052510734154
Kurtosis:	2.08147822562	1.21421485543
Sum:	106.918368913	1527
Sum Absolute:	106.918368913	1527
Sum Squares:	302.006223101	110065.5
Mean Square:	7.74374931029	2822.19230769

Complete Spatial Randomness

Lambda:	0.00761022088583
Clark and Evans:	0.478317581565
Skellam:	14.4408588389

Grid Geometry

X Minimum:	28.39180669
X Maximum:	85.21337933
X Spacing:	0.91647697806452
Y Minimum:	1.03466326
Y Maximum:	91.22377205
Y Spacing:	0.91100109888889

Univariate Grid Statistics

	Z
Count:	6300
1% %-tile:	7.65170583944
5% %-tile:	54.9422906967
10% %-tile:	70.6692246988
25% %-tile:	84.7893419407
50% %-tile:	102.268554616
75% %-tile:	115.011044851
90% %-tile:	119.107347445
95% %-tile:	120.674791158
99% %-tile:	122.794081153
Minimum:	-13.2186703188
Maximum:	124.106987669
Mean:	97.0188360964
Median:	102.280151752
Geometric Mean:	N/A
Harmonic Mean:	N/A
Root Mean Square:	99.6752302174
Trim Mean (10% %):	99.3903335599
Interquartile Mean:	101.67762063
Midrange:	55.4441586753
Winsorized Mean:	99.219237531
TriMean:	101.084374006
Variance:	522.579910579

Standard Deviation:	22.8600067931
Interquartile Range:	30.2217029106
Range:	137.325657988
Mean Difference:	23.7190774659
Median Abs. Deviation:	14.1204613663
Average Abs. Deviation:	16.8983835067
Quartile Dispersion:	N/A
Relative Mean Diff.:	N/A
Standard Error:	0.288009014018
Coef. of Variation:	N/A
Skewness:	-1.62677896246
Kurtosis:	6.62738640996
Sum:	611218.667407
Sum Absolute:	611601.486833
Sum Squares:	62591454.569
Mean Square:	9935.15151888

Оксид азота

X Column:	A
Y Column:	B
Z Column:	C

Univariate Statistics

	X	Y	Z
Count:	39	39	39
1% -tile:	28.3918066946	1.03466326018	0.1
5% -tile:	30.0740243052	2.68698281035	0.4
10% -tile:	31.1955027123	4.47699565638	0.4
25% -tile:	35.8683294085	8.47010123597	0.4
50% -tile:	51.7559401757	30.7764151634	1
75% -tile:	75.1200736568	83.7883340649	2
90% -tile:	81.4751179637	88.4699061237	2
95% -tile:	83.53116171	89.7091457864	2
99% -tile:	83.7180747778	90.2599189697	2
Minimum:	28.3918066946	1.03466326018	0.1
Maximum:	85.2133793206	91.2237720407	2
Mean:	54.5021244802	41.6118183674	1.18717948718
Median:	51.7559401757	30.7764151634	1
Geometric Mean:	51.2057612592	24.9063248111	0.923021442635
Harmonic Mean:	48.0714162969	10.8920672288	0.655462184874
Root Mean Square:	57.6975504329	53.4291565716	1.38758229139
Trim Mean (10%):	53.5627664982	40.0095156127	1.17222222222
Interquartile Mean:	51.5596814545	35.0311380051	1.15
Midrange:	56.8025930076	46.1292176504	1.05
Winsorized Mean:	54.4110642677	41.6082877701	1.19487179487
TriMean:	53.6250708542	38.4528164069	1.1
Variance:	367.960641332	1152.68743211	0.529568151147
Standard Deviation:	19.1823002096	33.951250818	0.727714333476
Interquartile Range:	39.2517442483	75.3182328289	1.6
Range:	56.821572626	90.1891087805	1.9
Mean Difference:	21.9119627232	37.5094376698	0.795411605938
Median Abs. Deviation:	18.3174806492	23.9586334776	0.6
Average Abs. Deviation:	15.7150756276	27.2385583966	0.633333333333
Quartile Dispersion:	0.353656266459	0.816383158714	0.666666666667
Relative Mean Diff.:	0.402038689907	0.901413087469	0.670001136751
Standard Error:	3.0716263183	5.43655111287	0.116527552717
Coef. of Variation:	0.351955091523	0.815904042411	0.612977516319
Skewness:	0.27634286557	0.412408777705	0.0603520028563
Kurtosis:	1.58879131098	1.45410233972	1.22366808321
Sum:	2125.58285473	1622.86091633	46.3
Sum Absolute:	2125.58285473	1622.86091633	46.3
Sum Squares:	129831.285712	111332.316106	75.09
Mean Square:	3329.00732595	2854.67477195	1.92538461538

Inter-Variable Covariance

	X	Y	Z
X:	367.96064	-603.19231	1.1930275
Y:	-603.19231	1152.6874	1.6789384
Z:	1.1930275	1.6789384	0.52956815

Inter-Variable Correlation

	X	Y	Z
X:	1.000	-0.926	0.085
Y:	-0.926	1.000	0.068
Z:	0.085	0.068	1.000

Inter-Variable Rank Correlation

	X	Y	Z
X:	1.000	-0.897	0.032
Y:	-0.897	1.000	-0.032
Z:	0.032	-0.032	1.000

Principal Component Analysis

	PC1	PC2	PC3
X:	0.878086603	0.878086603	-0.0399962121205
Y:	0.476301516439	0.476301516439	-0.0223933450541
Z:	0.0458343001354	0.0458343001354	-0.0223933450541
Lambda:	1479.90085225	40.8326245884	0.444164752386

Planar Regression: Z = AX+BY+C

Fitted Parameters

	A	B	C
Parameter Value:	0.0395987680553	0.0221782678835	-1.89391555351
Standard Error:	0.0153730540006	0.00868570464629	1.18559844662

Inter-Parameter Correlations

	A	B	C
A:	1.000	0.926	-0.989
B:	0.926	1.000	-0.959
C:	-0.989	-0.959	1.000

ANOVA Table

Source	df	Sum of Squares	Mean Square	F
Regression:	2	3.21017788896	1.60508894448	3.41641311037
Residual:	36	16.9134118546	0.469816995962	
Total:	38	20.1235897436		

Coefficient of Multiple Determination (R²): 0.159523123352

Nearest Neighbor Statistics

	Separation	Delta Z
1% -tile:	1.85723990748	0
5% -tile:	1.85723990748	0
10% -tile:	1.93987883852	0
25% -tile:	2.33239826457	0
50% -tile:	2.77762756884	0.6
75% -tile:	3.11034005743	1.6
90% -tile:	3.35228808316	1.6
95% -tile:	3.43672713134	1.6
99% -tile:	3.4460433041	1.6
Minimum:	1.85723990748	0
Maximum:	3.67982165515	1.6
Mean:	2.74149663879	0.738461538462
Median:	2.77762756884	0.6
Geometric Mean:	2.69807626913	N/A
Harmonic Mean:	2.65295839978	N/A
Root Mean Square:	2.78275929794	1.02657009203
Trim Mean (10%):	2.72042400128	0.711111111111
Interquartile Mean:	2.74567366934	0.64
Midrange:	2.76853078131	0.8
Winsorized Mean:	2.73101306749	0.738461538462
TriMean:	2.74949836492	0.7
Variance:	0.233944055327	0.521902834008
Standard Deviation:	0.483677635753	0.722428428295
Interquartile Range:	0.777941792862	1.6
Range:	1.82258174767	1.6
Mean Difference:	0.560091086517	0.782995951417
Median Abs. Deviation:	0.33795819672	0.6
Average Abs. Deviation:	0.394399588479	0.630769230769
Quartile Dispersion:	0.142932058614	N/A
Relative Mean Diff.:	0.204301212189	1.06030701754
Standard Error:	0.0774504068499	0.115681130479
Coef. of Variation:	0.176428316165	0.978288496649
Skewness:	-0.134338175102	0.228803900087
Kurtosis:	2.08147822562	1.20505305891
Sum:	106.918368913	28.8
Sum Absolute:	106.918368913	28.8
Sum Squares:	302.006223101	41.1
Mean Square:	7.74374931029	1.05384615385

Complete Spatial Randomness

Lambda:	0.00761022088583
Clark and Evans:	0.478317581565
Skellam:	14.4408588389

Grid Geometry

X Minimum:	28.39180669
X Maximum:	85.21337933
X Spacing:	0.91647697806452
Y Minimum:	1.03466326
Y Maximum:	91.22377205
Y Spacing:	0.91100109888889

Univariate Grid Statistics

	Z
Count:	6300
1% -tile:	0.497628828661
5% -tile:	1.21269409617
10% -tile:	1.43865432679
25% -tile:	1.73771578868
50% -tile:	2.12131761334
75% -tile:	2.40786602629
90% -tile:	2.60615443425
95% -tile:	2.69579422488
99% -tile:	2.77534418662
Minimum:	0.140518878722
Maximum:	2.82586886693
Mean:	2.0451678
Median:	2.12158475976
Geometric Mean:	1.96766179481
Harmonic Mean:	1.82919886946
Root Mean Square:	2.10017752606
Trim Mean (10%):	2.07347590237
Interquartile Mean:	2.10230009065
Midrange:	1.48319387283
Winsorized Mean:	2.07103309384

TriMean:	2.09705426042
Variance:	0.228070512473
Standard Deviation:	0.477567285807
Interquartile Range:	0.670150237613
Range:	2.68534998821
Mean Difference:	0.527684237434
Median Abs. Deviation:	0.324374705206
Average Abs. Deviation:	0.38075392988
Quartile Dispersion:	0.161654085608
Relative Mean Diff.:	0.258015130804
Standard Error:	0.00601678225021
Coef. of Variation:	0.233510074726
Skewness:	-0.86683793028
Kurtosis:	3.93019814956
Sum:	12884.55714
Sum Absolute:	12884.55714
Sum Squares:	27787.6975382
Mean Square:	4.41074564098

Серная кислота

X Column:	A
Y Column:	B
Z Column:	C

Univariate Statistics

	X	Y	Z
Count:	39	39	39
1% -tile:	28.3918066946	1.03466326018	0.3
5% -tile:	30.0740243052	2.68698281035	0.3
10% -tile:	31.1955027123	4.47699565638	0.3
25% -tile:	35.8683294085	8.47010123597	0.3
50% -tile:	51.7559401757	30.7764151634	0.4
75% -tile:	75.1200736568	83.7883340649	0.8
90% -tile:	81.4751179637	88.4699061237	1.1
95% -tile:	83.53116171	89.7091457864	1.1
99% -tile:	83.7180747778	90.2599189697	1.1
Minimum:	28.3918066946	1.03466326018	0.3
Maximum:	85.2133793206	91.2237720407	1.1
Mean:	54.5021244802	41.6118183674	0.589743589744
Median:	51.7559401757	30.7764151634	0.4
Geometric Mean:	51.2057612592	24.9063248111	0.5117754609
Harmonic Mean:	48.0714162969	10.8920672288	0.451183172656
Root Mean Square:	57.6975504329	53.4291565716	0.669864127057
Trim Mean (10%):	53.5627664982	40.0095156127	0.569444444444
Interquartile Mean:	51.5596814545	35.0311380051	0.495
Midrange:	56.8025930076	46.1292176504	0.7
Winsorized Mean:	54.4110642677	41.6082877701	0.589743589744
TriMean:	53.6250708542	38.4528164069	0.475
Variance:	367.960641332	1152.68743211	0.103576248313
Standard Deviation:	19.1823002096	33.951250818	0.321832640223
Interquartile Range:	39.2517442483	75.3182328289	0.5
Range:	56.821572626	90.1891087805	0.8
Mean Difference:	21.9119627232	37.5094376698	0.34628879892
Median Abs. Deviation:	18.3174806492	23.9586334776	0.1
Average Abs. Deviation:	15.7150756276	27.2385583966	0.261538461538
Quartile Dispersion:	0.353656266459	0.816383158714	0.454545454545
Relative Mean Diff.:	0.402038689907	0.901413087469	0.587185354691
Standard Error:	3.0716263183	5.43655111287	0.0515344665132
Coef. of Variation:	0.351955091523	0.815904042411	0.545716216031
Skewness:	0.276343286557	0.412408777705	0.565482396713
Kurtosis:	1.58879131098	1.45410233972	1.59724084383
Sum:	2125.58285473	1622.86091633	23
Sum Absolute:	2125.58285473	1622.86091633	23
Sum Squares:	129831.285712	111332.316106	17.5
Mean Square:	3329.00732595	2854.67477195	0.448717948718

Inter-Variable Covariance

	X	Y	Z
X:	367.96064	-603.19231	-0.91303628
Y:	-603.19231	1152.6874	3.5766809
Z:	-0.91303628	3.5766809	0.10357625

Inter-Variable Correlation

	X	Y	Z
X:	1.000	-0.926	-0.148
Y:	-0.926	1.000	0.327
Z:	-0.148	0.327	1.000

Inter-Variable Rank Correlation

	X	Y	Z
X:	1.000	-0.897	-0.145
Y:	-0.897	1.000	0.145
Z:	-0.145	0.145	1.000

Principal Component Analysis

	PC1	PC2	PC3
X:	0.878806420372	0.878806420372	-0.0183551428283
Y:	0.476662060235	0.476662060235	-0.0127080607853
Z:	0.0221935992015	0.0221935992015	-0.0127080607853
Lambda:	1479.90895353	40.7678208318	0.0748753279697

Planar Regression: Z = AX+BY+C
Fitted Parameters

	A	B	C
Parameter Value:	0.018323921253	0.0126916706497	-0.937072541205
Standard Error:	0.00630686834949	0.00356335154515	0.486397388438

Inter-Parameter Correlations

	A	B	C
A:	1.000	0.926	-0.989
B:	0.926	1.000	-0.959
C:	-0.989	-0.959	1.000

ANOVA Table

Source	df	Sum of Squares	Mean Square	F
Regression:	2	1.08921874716	0.544609373579	6.88730256997
Residual:	36	2.84667868874	0.0790744080205	
Total:	38	3.9358974359		

Coefficient of Multiple Determination (R^2): 0.276739616542

Nearest Neighbor Statistics

	Separation	Delta Z
1% -tile:	1.85723990748	0
5% -tile:	1.85723990748	0
10% -tile:	1.93987883852	0
25% -tile:	2.33239826457	0
50% -tile:	2.77762756884	0.1
75% -tile:	3.11034005743	0.5
90% -tile:	3.35228808316	0.8
95% -tile:	3.43672713134	0.8
99% -tile:	3.4460433041	0.8
Minimum:	1.85723990748	0
Maximum:	3.67982165515	0.8
Mean:	2.74149663879	0.287179487179
Median:	2.77762756884	0.1
Geometric Mean:	2.69807626913	N/A
Harmonic Mean:	2.65295839978	N/A
Root Mean Square:	2.78275929794	0.444914281574
Trim Mean (10%):	2.72042400128	0.266666666667
Interquartile Mean:	2.74567366934	0.16
Midrange:	2.76853078131	0.4
Winsorized Mean:	2.73101306749	0.287179487179
TriMean:	2.74949836492	0.175
Variance:	0.233944055327	0.118515519568
Standard Deviation:	0.483677635753	0.34426083072
Interquartile Range:	0.777941792862	0.5
Range:	1.82258174767	0.8
Mean Difference:	0.560091086517	0.362213225371
Median Abs. Deviation:	0.33795819672	0.1
Average Abs. Deviation:	0.394399588479	0.274358974359
Quartile Dispersion:	0.142932058614	N/A
Relative Mean Diff.:	0.204301212189	1.26127819549
Standard Error:	0.0774504068499	0.0551258512506
Coef. of Variation:	0.176428316165	1.19876539269
Skewness:	-0.134338175102	0.595959862967
Kurtosis:	2.08147822562	1.50803472277
Sum:	106.918368913	11.2
Sum Absolute:	106.918368913	11.2
Sum Squares:	302.006223101	7.72
Mean Square:	7.74374931029	0.197948717949

Complete Spatial Randomness

Lambda:	0.00761022088583
Clark and Evans:	0.478317581565
Skellam:	14.4408588389

Grid Geometry

X Minimum:	28.39180669
X Maximum:	85.21337933
X Spacing:	0.91647697806452
Y Minimum:	1.03466326
Y Maximum:	91.22377205
Y Spacing:	0.91100109888889

Univariate Grid Statistics

	Z
Count:	6300
1% -tile:	0.321553209912
5% -tile:	0.469861122443
10% -tile:	0.549936505954
25% -tile:	0.674530156951
50% -tile:	0.869072872414
75% -tile:	1.13692675774
90% -tile:	1.28851727852
95% -tile:	1.33352702429
99% -tile:	1.3827725054
Minimum:	0.170499451408
Maximum:	1.41116624817
Mean:	0.892836851675
Median:	0.869224453793
Geometric Mean:	0.846597224926
Harmonic Mean:	0.796218162513
Root Mean Square:	0.934651438118
Trim Mean (10%):	0.894757888596
Interquartile Mean:	0.876229608272

Midrange:	0.790832849789
Winsorized Mean:	0.898036569523
TriMean:	0.887400664881
Variance:	0.0764277984638
Standard Deviation:	0.276455780305
Interquartile Range:	0.462396600793
Range:	1.24066679676
Mean Difference:	0.317361241956
Median Abs. Deviation:	0.218808551419
Average Abs. Deviation:	0.232805023134
Quartile Dispersion:	0.255262268201
Relative Mean Diff.:	0.355452669052
Standard Error:	0.00348301544377
Coef. of Variation:	0.309637510802
Skewness:	0.0713536095953
Kurtosis:	2.03041003281
Sum:	5624.87216555
Sum Absolute:	5624.87216555
Sum Squares:	5503.51185789
Mean Square:	0.873573310775

Сероводород

X Column:	A
Y Column:	B
Z Column:	C

Univariate Statistics

	X	Y	Z
Count:	39	39	39
1% -tile:	28.3918066946	1.03466326018	0.001
5% -tile:	30.0740243052	2.68698281035	0.001
10% -tile:	31.1955027123	4.47699565638	0.001
25% -tile:	35.8683294085	8.47010123597	0.001
50% -tile:	51.7559401757	30.7764151634	0.008
75% -tile:	75.1200736568	83.7883340649	0.008
90% -tile:	81.4751179637	88.4699061237	0.01
95% -tile:	83.53116171	89.7091457864	0.01
99% -tile:	83.7180747778	90.2599189697	0.01
Minimum:	28.3918066946	1.03466326018	0.001
Maximum:	85.2133793206	91.2237720407	0.01
Mean:	54.5021244802	41.6118183674	0.00535897435897
Median:	51.7559401757	30.7764151634	0.008
Geometric Mean:	51.2057612592	24.9063248111	0.00338309625425
Harmonic Mean:	48.0714162969	10.8920672288	0.00199488491049
Root Mean Square:	57.6975504329	53.4291565716	0.00662744874919
Trim Mean (10%):	53.5627664982	40.0095156127	0.00522222222222
Interquartile Mean:	51.5596814545	35.0311380051	0.0052
Midrange:	56.8025930076	46.1292176504	0.0055
Winsorized Mean:	54.4110642677	41.6082877701	0.00535897435897
TriMean:	53.6250708542	38.4528164069	0.00625
Variance:	367.960641332	1152.68743211	1.56045883941e-005
Standard Deviation:	19.1823002096	33.951250818	0.00395026434483
Interquartile Range:	39.2517442483	75.3182328289	0.007
Range:	56.821572626	90.1891087805	0.009
Mean Difference:	21.9119627232	37.5094376698	0.0042024291498
Median Abs. Deviation:	18.3174806492	23.9586334776	0.002
Average Abs. Deviation:	15.7150756276	27.2385583966	0.00346153846154
Quartile Dispersion:	0.353656266459	0.816383158714	0.777777777778
Relative Mean Diff.:	0.402038689907	0.901413087469	0.784185343742
Standard Error:	3.0716263183	5.43655111287	0.00063254853658
Coef. of Variation:	0.351955091523	0.815904042411	0.737130667218
Skewness:	0.276343286557	0.412408777705	-0.145750787316
Kurtosis:	1.58879131098	1.45410233972	1.10881571071
Sum:	2125.58285473	1622.86091633	0.209
Sum Absolute:	2125.58285473	1622.86091633	0.209
Sum Squares:	129831.285712	111332.316106	0.001713
Mean Square:	3329.00732595	2854.67477195	4.39230769231e-005

Inter-Variable Covariance

	X	Y	Z
X:	367.96064	-603.19231	0.045445983
Y:	-603.19231	1152.6874	-0.062692817
Z:	0.045445983	-0.062692817	1.5604588e-005

Inter-Variable Correlation

	X	Y	Z
X:	1.000	-0.926	0.600
Y:	-0.926	1.000	-0.467
Z:	0.600	-0.467	1.000

Inter-Variable Rank Correlation

	X	Y	Z
X:	1.000	-0.897	0.603
Y:	-0.897	1.000	-0.597
Z:	0.603	-0.597	1.000

Principal Component Analysis

	PC1	PC2	PC3
X:	0.878996573103	0.878996573103	-0.000241601181457
Y:	0.476828023091	0.476828023091	-7.20396159332e-005
Z:	0.000246717126049	0.000246717126049	-7.20396159332e-005

Lambda: 1479.90030026 40.7477796433 9.14115149949e-006

Planar Regression: Z = AX+BY+C

Fitted Parameters

	A	B	C
Parameter Value:	0.000241601140333	7.20395921131e-005	-0.0108064994883
Standard Error:	6.96685554955e-005	3.9362412709e-005	0.00537296825801

Inter-Parameter Correlations

	A	B	C
A:	1.000	0.926	-0.989
B:	0.926	1.000	-0.959
C:	-0.989	-0.959	1.000

ANOVA Table

Source	df	Sum of Squares	Mean Square	F
Regression:	2	0.000245610579915	0.000122805289958	12.7272637649
Residual:	36	0.000347363779059	9.64899386276e-006	
Total:	38	0.000592974358974		

Coefficient of Multiple Determination (R²): 0.41420101257

Nearest Neighbor Statistics

	Separation	Delta Z
1% -tile:	1.85723990748	0
5% -tile:	1.85723990748	0
10% -tile:	1.93987883852	0
25% -tile:	2.33239826457	0
50% -tile:	2.77762756884	0.002
75% -tile:	3.11034005743	0.007
90% -tile:	3.35228808316	0.007
95% -tile:	3.43672713134	0.007
99% -tile:	3.4460433041	0.007
Minimum:	1.85723990748	0
Maximum:	3.67982165515	0.007
Mean:	2.74149663879	0.00330769230769
Median:	2.77762756884	0.002
Geometric Mean:	2.69807626913	N/A
Harmonic Mean:	2.65295839978	N/A
Root Mean Square:	2.78275929794	0.0046767290783
Trim Mean (10%):	2.72042400128	0.00319444444444
Interquartile Mean:	2.74567366934	0.00295
Midrange:	2.76853078131	0.0035
Winsorized Mean:	2.73101306749	0.00330769230769
TriMean:	2.74949836492	0.00275
Variance:	0.233944055327	1.12186234818e-005
Standard Deviation:	0.483677635753	0.00334942136522
Interquartile Range:	0.777941792862	0.007
Range:	1.82258174767	0.007
Mean Difference:	0.560091086517	0.0035330634278
Median Abs. Deviation:	0.33795819672	0.002
Average Abs. Deviation:	0.394399588479	0.00305128205128
Quartile Dispersion:	0.142932058614	N/A
Relative Mean Diff.:	0.204301212189	1.06813545492
Standard Error:	0.0774504068499	0.000536336659528
Coef. of Variation:	0.176428316165	1.01261576158
Skewness:	-0.134338175102	0.156503155322
Kurtosis:	2.08147822562	1.06127577564
Sum:	106.918368913	0.129
Sum Absolute:	106.918368913	0.129
Sum Squares:	302.006223101	0.000853
Mean Square:	7.74374931029	2.18717948718e-005

Complete Spatial Randomness

Lambda:	0.00761022088583
Clark and Evans:	0.478317581565
Skellam:	14.4408588389

Grid Geometry

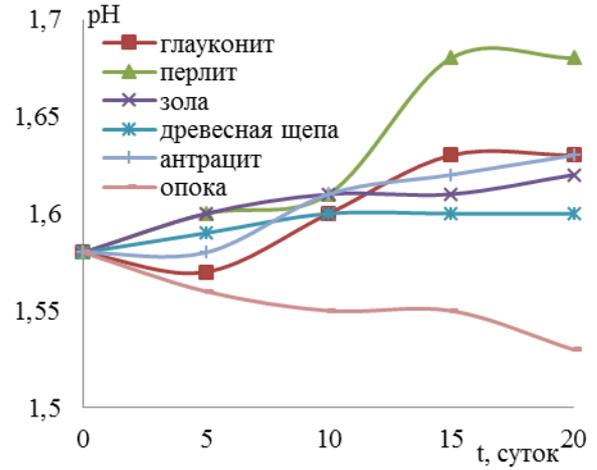
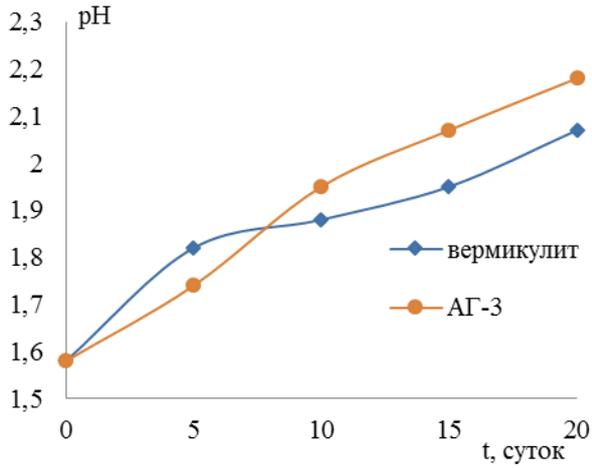
X Minimum:	28.39180669
X Maximum:	85.21337933
X Spacing:	0.91647697806452
Y Minimum:	1.03466326
Y Maximum:	91.22377205
Y Spacing:	0.91100109888889

Univariate Grid Statistics

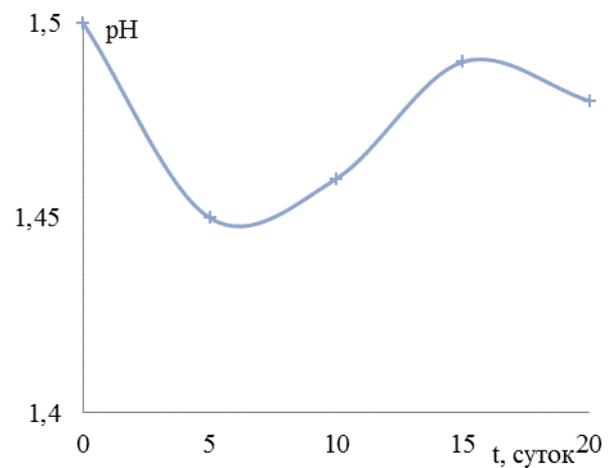
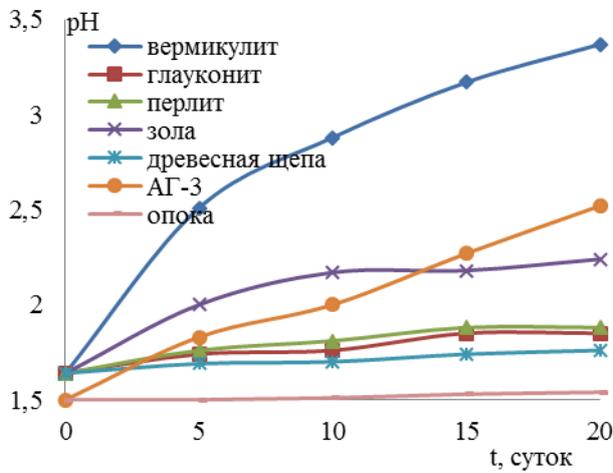
	Z
Count:	6300
1% -tile:	-0.00315106933175
5% -tile:	-0.00288469396637
10% -tile:	-0.00258115395229
25% -tile:	-0.00177532097141
50% -tile:	-0.000464470757976
75% -tile:	0.00173100315382
90% -tile:	0.00586995842757
95% -tile:	0.00822952540172
99% -tile:	0.00981568378811
Minimum:	-0.00325017191079
Maximum:	0.0104582502438
Mean:	0.000538905344015

Median:	-0.000464167312357
Geometric Mean:	N/A
Harmonic Mean:	N/A
Root Mean Square:	0.00329995207837
Trim Mean (10%):	0.000253880196673
Interquartile Mean:	-0.000363823643886
Midrange:	0.00360403916648
Winsorized Mean:	0.000341245113348
TriMean:	-0.000243314833385
Variance:	1.06009474398e-005
Standard Deviation:	0.00325590961788
Interquartile Range:	0.00350632412523
Range:	0.0137084221545
Mean Difference:	0.00341440605103
Median Abs. Deviation:	0.00154221655679
Average Abs. Deviation:	0.00236291473818
Quartile Dispersion:	N/A
Relative Mean Diff.:	N/A
Standard Error:	4.10206054296e-005
Coef. of Variation:	N/A
Skewness:	1.29899827584
Kurtosis:	3.91464768775
Sum:	3.3951036673
Sum Absolute:	15.0870853349
Sum Squares:	0.068605007433
Mean Square:	1.08896837195e-005

Приложение В

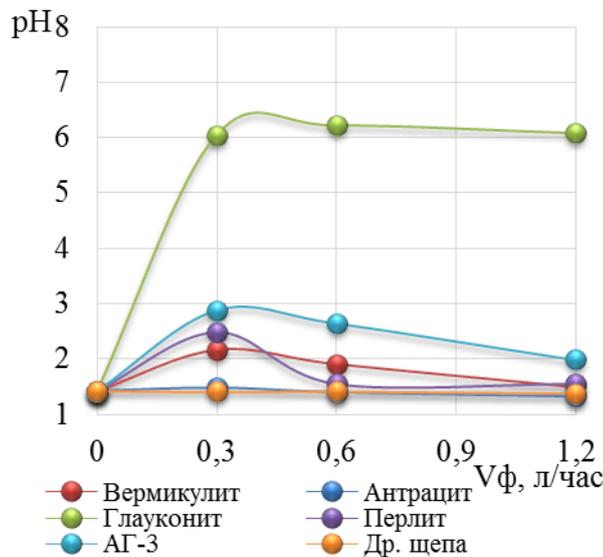


Изменение pH в системе сорбент – сорбат при T – 283,15 К в статическом режиме

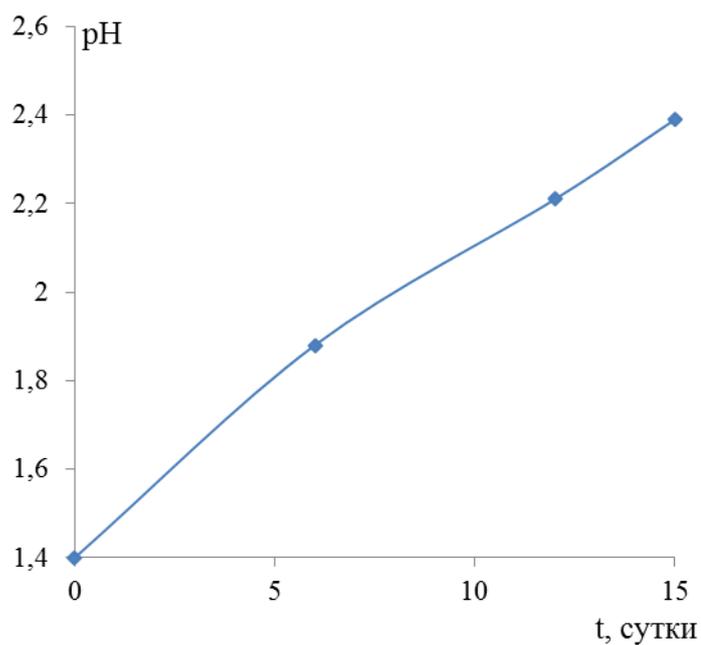


Изменение pH в системе сорбент – сорбат при T – 293,15 К в статическом режиме

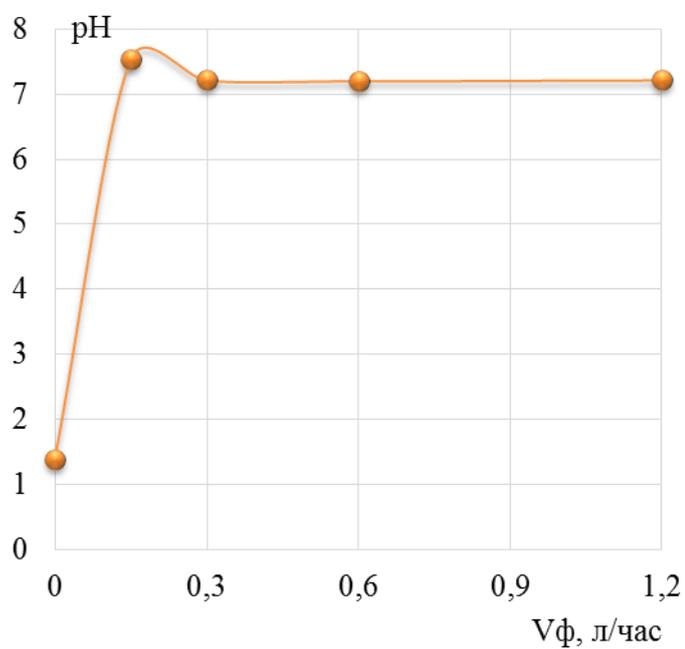
Изменение pH в системе сорбент (антрацит) – сорбат при T – 293,15 К в статическом режиме



Изменение pH в системе сорбент – сорбат в динамическом режиме

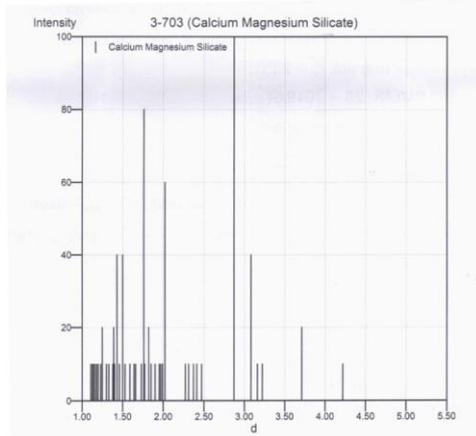
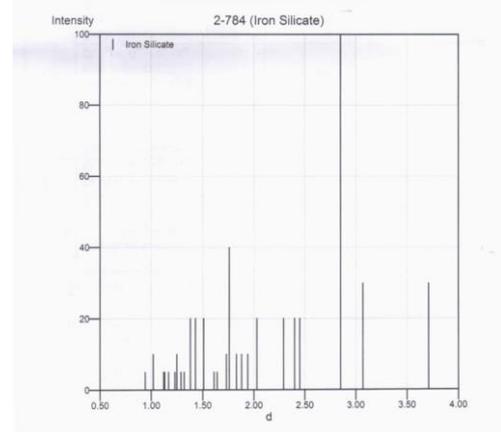
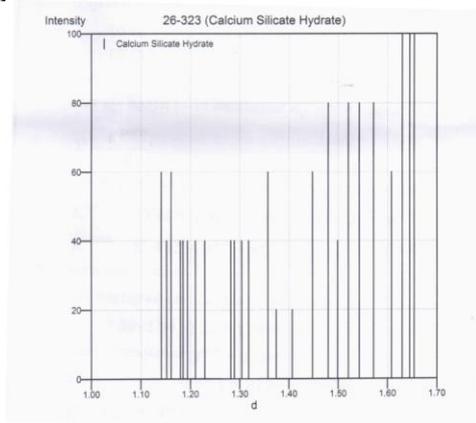
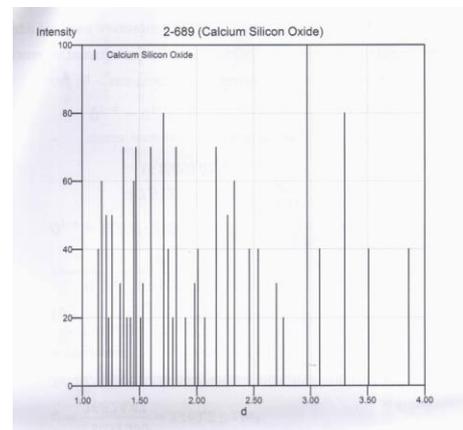


Изменение pH в системе композитный сорбент – сорбат при $T = 293,15 \text{ K}$ в статическом режиме



Изменение pH в системе композитный сорбент – сорбат в динамическом режиме

Расшифровка рентгенограммы шлака отвалного

Примесь – акерманит $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ Примесь – фаялит Fe_2SiO_4 Примесь – ларнит Ca_2SiO_4 Примесь – волластонит CaSiO_3

Акерманит $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$					Фаялит Fe_2SiO_4				
h	k	l	d	I	h	k	l	d	I
-	-	-	3.7100	20	-	-	-	3.7100	30
-	-	-	3.0800	40	-	-	-	3.0700	30
-	-	-	2.8700	100	-	-	-	2.8500	100
-	-	-	2.0200	60	-	-	-	1.7600	40
-	-	-	1.8200	20					
-	-	-	1.7600	80					
-	-	-	1.5000	40					
-	-	-	1.4300	40					
-	-	-	1.3900	20					
-	-	-	1.2500	20					
Ларнит Ca_2SiO_4					Волластонит CaSiO_3				
-	-	-	1.6540	100	-1	-	2	3.3000	80
-	-	-	1.6450	100	-2	2	-	2.9700	100
-	-	-	1.6300	100	2	2	1	2.1700	70
-	-	-	1.5720	80	-1	4	-	1.8200	70
-	-	-	1.5430	80	-4	2	2	1.7100	80
-	-	-	1.5210	80	1	1	4	1.6000	70
-	-	-	1.4800	80					



**АДМИНИСТРАЦИЯ КАРАБАШСКОГО ГОРОДСКОГО ОКРУГА
ЧЕЛЯБИНСКОЙ ОБЛАСТИ
ОТДЕЛ ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

ОГРН 1027400684618
456143, г. Карабаш Челябинской области,
ул. Металлургов, 3
Тел.: (35153) 2-30-87, 2-49-01
Факс: (35153) 2-30-87, 2-46-06
e-mail: karekol@inbox.ru

7 августа 2014 года

АКТ

о перспективном использовании результатов
диссертационной работы на соискание ученой степени
доктора технических наук
Ульриха Дмитрия Владимировича

Химическое состояние поверхностных вод давно беспокоит жителей Челябинской области. Актуальность, научная новизна и практическая значимость работы Д.В. Ульриха несомненны для данного региона.

В диссертации представлены экологические технологии очистки поверхностных сточных вод, стоков с водосборных территорий и технологии рекультивации (биоремедиации) хвостохранилищ, которые рассмотрены и могут быть приняты к внедрению на территории города Карабаша, Челябинской области.

Проведенные натурные исследования свидетельствуют о том, что предложенные автором технологии позволяют:

- снизить общую концентрацию тяжелых металлов в поверхностных сточных водах на 95%.
- снизить общую концентрацию тяжелых металлов в стоках с водосборных территорий на 91%.

Ремедиация хвостохранилищ позволит снизить концентрации металлов в Аргазинском водохранилище до ПДК_{рыб.хоз.}

За счет внедрения технологий очистки снизятся затраты на энергоресурсы за счет уменьшения количества техники, задействованной на данных работах.

Предполагаемая экономическая эффективность предложенных технологий от улучшения качества воды в Аргазинском водохранилище составит около 458,91 млн.руб., а экономическая эффективность капитальных вложений в водоохраные мероприятия составит в пределах 1,86 года, при нормативном сроке окупаемости 8,35 года.

И.о. начальника отдела

А.А. Сорокина



Общество с ограниченной ответственностью
Научно-производственное объединение «РОСГЕО»

ОГРН 1127451004746
ИНН/КПП 7451336790/745101001
р/с 40702810300000004127 в ОАО «УРАЛПРОМБАНК»
БИК 047501906

СПРАВКА О ВНЕДРЕНИИ

Результаты диссертационной работы Ульриха Д.В. на соискание ученой степени доктора технических наук, приняты к внедрению и будут учтены при проектировании технологических объектов горнодобывающей и перерабатывающей промышленности компанией ООО НПО «РОСГЕО» для очистки производственных сточных вод, очистки загрязненных поверхностных стоков с площади водосбора и фиторемедиации хвостохранилищ.

Начальник
экологического отдела

Таскаева А.В.



Сайт: www.rosgeo.ru
Электронный адрес: info@rosgeo.ru

454087, Российская Федерация
Город Челябинск, улица Блюхера, дом 69



Утверждаю:
 Директор ООО "ЮжУралНИИВХ"
 Р. В. Казанцева
 2015 г.

АКТ

о внедрении результатов
 диссертационной работы
 Ульриха Дмитрия Владимировича

В период с сентября 2010 г. по октябрь 2015 г. соискатель ученой степени доктора технических наук Ульрих Д.В. производил исследования и разработку способов очистки сточных вод от тяжелых металлов. В процессе диссертационного исследования произведен подбор водных растений (макрофитов) путем исследования их аккумуляционных свойств по отношению к тяжелым металлам, изучены сорбционные способности природных сорбентов.

На основании вышеуказанных исследований разработаны:

- технология очистки поверхностных сточных вод от тяжелых металлов в биологическом пруду;
- технология очистки ливневых и талых вод от тяжелых металлов путем использования сорбционно-фильтрующих модулей.

Разработанные автором технологии и устройства внедрены в проектах ООО "ЮжУралНИИВХ", г. Челябинск.

Внедрение рекомендуемых автором технологий, позволяет добиться энергоэффективности, высокой степени очистки стоков (от 95-99%), существенно сократить трудозатраты.

Экономическая эффективность от внедрения разработанной автором технологии очистки поверхностных стоков в биологическом пруду и технологии очистки ливневых и талых вод в системе сорбционно-фильтрующих модулей составила 133194,15 руб. и 71165,11 руб. соответственно.

от ООО "ЮжУралНИИВХ"

ГИП
Калашников Г.В.

от ФГБОУ ВПО «ЮУрГУ» (НИУ)

д.т.н., профессор С.Е. Денисов



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ**



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе

А.А. Дьяконов

06 2018 г.

СПРАВКА

о внедрении результатов диссертационного исследования
Ульриха Дмитрия Владимировича
на соискание ученой степени доктора технических наук

Результаты диссертационного исследования Ульриха Дмитрия Владимировича используются в учебном процессе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» для обучающихся по следующим направлениям подготовки:

- 08.03(04).01 «Строительство», в рамках учебных дисциплин «Водоснабжение и водоотведение», «Ресурсосберегающие технологии в водоснабжении и водоотведении», «Экологическая безопасность водных объектов» и «Водохозяйственный комплекс промышленных предприятий».

- 05.06.01 «Науки о Земле», в рамках учебной дисциплины «Современные методы экологической реабилитации водных объектов хозяйственно-бытового назначения».

Проректор по учебной работе
д.т.н., профессор

А.А. Радионов

Начальник учебно-методического
управления
к.т.н., доцент

И.В. Сидоров

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2572577

СИСТЕМА ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД (ВАРИАНТЫ)

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Южно-Уральский государственный университет" (национальный исследовательский университет) (ФГБОУ ВПО "ЮУрГУ" (НИУ)) (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2014123764

Приоритет изобретения 10 июня 2014 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 11 декабря 2015 г.

Срок действия патента истекает 10 июня 2034 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 Г.И. Ивлиев



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2603002

СИСТЕМА ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СТОЧНЫХ
ВОД (ВАРИАНТЫ)

Патентообладатель(и): *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)" (ФГАОУ ВО "ЮУрГУ (НИУ))" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2015147891

Приоритет изобретения 06 ноября 2015 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 27 октября 2016 г.

Срок действия патента истекает 06 ноября 2035 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Исаев Г.П. Исаев



с 1546

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2682586

Композитный гранулированный сорбент

Патентообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)" (RU)*

Автор: *Ульрих Дмитрий Владимирович (RU)*

Заявка № 2018118265

Приоритет изобретения 07 мая 2018 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 19 марта 2019 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 07 мая 2038 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев





УТВЕРЖДАЮ

Директор по учебной работе
В.В. Смирнов
« 10 » 09 2018 г.

СПРАВКА

о внедрении результатов диссертационного исследования
на соискание ученой степени доктора технических наук
Ульриха Дмитрия Владимировича

Результаты диссертационного исследования Ульриха Дмитрия Владимировича используются в учебном процессе студентов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет», обучающихся по следующим направлениям подготовки:

- 20.03.01 и 20.04.01 «Техносферная безопасность», в рамках учебных дисциплин «Ноксология», «Методы и технологии оценки экологических рисков».
- 05.06.01 «Науки о Земле», аспирантура в рамках учебных дисциплин «Геоэкология (в горнодобывающей промышленности)», «Биота в условиях антропогенного воздействия», «Мониторинг состояния окружающей среды»

Зав. кафедрой промышленной
экологии и безопасности
жизнедеятельности, ИРНИТУ,
д.т.н., профессор

С.С. Тимофеева