

Министерство образования и науки  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Пермский государственный университет»  
**ЕСТЕСТВЕННОНАУЧНЫЙ ИНСТИТУТ**

---

*Н.Г. Максимович, Е.А. Хайрулина*

**ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ И  
ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Учебное пособие

Пермь 2011

УДК 504.06:550.4

ББК 20.18:26.30

М 18

**Максимович, Н.Г.**

**М18 Геохимические барьеры и охрана окружающей среды:**  
учеб. пособие / Н.Г. Максимович, Е.А. Хайрулина; Перм.  
гос. ун-т. – Пермь, 2011. – 248с.: ил.  
ISBN 978-5-7944-1655-8

В учебном пособии дается представление о геохимических барьерах, в том числе техногенных и искусственных, рассмотрены их основные классификации и возможности использования для охраны окружающей среды. Приведена характеристика природных и техногенных геохимических барьеров, рассмотрена их роль в миграции загрязнителей и решении ряда экологических проблем горнодобывающей, нефтедобывающей промышленности, металлургии и строительства.

Представлен опыт реализации разработанной методики создания искусственных геохимических барьеров для решения проблем окружающей среды. Приводится расширенное резюме на английском языке.

Издание предназначено геологам, географам, геохимикам, экологам, студентам геологических и экологических специальностей, а также широкому кругу специалистов в области охраны окружающей среды.

**УДК 504.06:550.4**

**ББК 20.18:26.30**

Печатается в соответствии с решением редакционно-издательского совета Пермского государственного университета

*Издание учебного пособия осуществлено при финансовой поддержке Министерства промышленности и природных ресурсов Пермского края, РФФИ «Теоретические основы создания искусственных геохимических барьеров для защиты окружающей среды при освоении природных ресурсов Западного Урала10-05-96017-р\_урал\_a и ООО «Природоохранные технологии»*

Рецензенты:

В.И. Сергеев, д-р геол.-мин. наук, профессор Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

А.Ю. Опекунов, д-р геол.-мин. наук, профессор Санкт-Петербургского государственного университета

ISBN 978-5-7944-1655-8

© Максимович Н.Г., Хайрулина Е.А. 2011

THE RUSSIAN FEDERAL AGENCY FOR EDUCATION  
«Perm State University»  
**INSTITUTE OF NATURAL SCIENCE**

*N.G. Maximovich, E.A. Khayrulina*

**GEOCHEMICAL BARRIERS AND  
ENVIRONMENT PROTECTION**

Study book

Perm 2011

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	6
<b>РАЗДЕЛ 1. ПОНЯТИЕ О ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРАХ</b>	8
1.1. Определение и характеристика геохимических барьеров	8
1.2. Классификации геохимических барьеров	12
<b>РАЗДЕЛ 2. ТЕХНОГЕННЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ</b>	23
2.1. Основные виды техногенных барьеров	23
2.2. Методика создания искусственных геохимических барьеров	46
<b>РАЗДЕЛ 3. ОПЫТ СОЗДАНИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ</b>	51
<b>3 Россыпные месторождения</b>	51
3.1. Экологические последствия разработки россыпных месторождений	51
3.2. Очистка сточных вод от взвешенных частиц	52
<b>4. Угольная промышленность</b>	62
4.1. Геохимические особенности угленосных формаций и экология	63
4.1.1. Основные стадии и процессы формирования	64
4.1.2. Основные химические элементы и формы их нахождения	67
4.2. Экологические проблемы добычи и использования угля	71
4.3. Пути решения экологических проблем (на примере Кизеловского угольного бассейна)	80
4.3.1. Характеристика бассейна	80

4.3.2. Способы нейтрализации кислых вод самоизливов и стоков с породных отвалов	98
4.4. Снижение содержания сульфатов в технических водах Холбольджинского месторождения бурого угля (Бурятия)	116
<b>5. Нефтяная промышленность</b>	126
5.1. Ликвидация разливов нефти	129
5.2. Снижение загрязнения гидросферы в районе месторождения нефти	134
<b>6. Metallургия</b>	152
6.1. Влияние хранилищ отходов на состояние окружающей среды	152
6.2. Разработка комплексного экрана для защиты подземных и поверхностных вод	157
<b>7. Строительство</b>	164
7.1. Проблемы борьбы с сульфатной агрессивностью к бетону	165
7.2. Формирование сульфатной агрессивности подземных вод при использовании отвалов угольных шахт	172
7.3. Защита подземных конструкций от агрессивных сред	178
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>	183
<b>БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК</b>	185
<b>ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ</b>	205
<b>SUMMARY</b>	213

## ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных практических проблем в области экологии является повышение эффективности защиты окружающей среды от загрязнения. Хозяйственная деятельность человека приводит к образованию техногенных геохимических аномалий, характеризующихся повышенными концентрациями загрязняющих веществ в атмосфере, почвах и горных породах, подземных и поверхностных водах, живых организмах. Концентрации отдельных химических элементов в пределах техногенных ореолов и потоков рассеяния часто превышают значения, безопасные для жизни и здоровья людей, производства сельскохозяйственной продукции и нормального развития биотических компонентов.

Основным направлением улучшения экологической ситуации является совершенствование технологических схем предприятий: модернизация систем очистки сбросов и выбросов, переработки отходов и т.д. Современные природоохранные сооружения для очистки сточных вод, выбросов в атмосферу и изоляции участков складирования твердых и жидких токсичных отходов, как правило, требуют больших капитальных затрат, значительных энергетических и материальных ресурсов при их эксплуатации. В связи с чем, возникает задача минимизации техногенного воздействия промышленности на окружающую среду экономически выгодными способами.

В последние десятилетия для защиты окружающей среды от загрязнения наметилась тенденция использования геохимических барьеров, применение которых в ряде случаев позволяет отказаться от строительства сложных очистных сооружений и проведения других дорогостоящих природоохранных мероприятий. Однако широкое использование геохимических барьеров сдерживается отсутствием теоретических основ их практического применения. Авторы попытались сформулировать научно-методические основы создания геохимических барьеров для решения экологических проблем.

Учебное пособие состоит из двух частей. В первой части рассмотрены теоретические основы функционирования геохимических барьеров. Во второй части приводится опыт создания

геохимических барьеров для решения проблем охраны окружающей среды при различных видах хозяйственной деятельности - черной металлургии, строительстве, разработке угольных, нефтяных и россыпных месторождений. В основе этой части положены исследования, проведенные под руководством Н.Г. Максимовича в 1984-2011 годы.

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории геологии техногенных процессов Естественнонаучного института Пермского государственного университета, президенту Sustainable Development Technology Corporation Кольчугиной Татьяне, а так же за помощь в финансировании публикации – Министерству промышленности и природных ресурсов Пермского края.

# 1. ПОНЯТИЕ О ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРАХ

## 1.1. Определение и характеристики геохимических барьеров

Термином «геохимические барьеры» А.И. Перельман в 1961 г. предложил называть такие **участки гипергенеза, в которых на коротком расстоянии происходит резкая смена условий миграции, что приводит к концентрации химических элементов.**

Несмотря на достаточную очевидность, понятие «геохимический барьер» ранее никем не было сформулировано, хотя в геологии и других науках о Земле использовались близкие термины для обозначения процессов и участков концентрации химических элементов. После разработки А.И. Перельманом теоретико-методических основ учение о геохимических барьерах получает бурное развитие в самых различных областях. Наиболее широкое распространение оно получило в учении о полезных ископаемых, геохимии ландшафтов, биогеохимии, геохимии морей и океанов, охраны окружающей среды. В настоящее время понятие «геохимические барьеры» применяется и для подобных образований за пределами зоны гипергенеза. В 1997 г. в российский нормативных документах появились указания на необходимость изучения геохимических барьеров для «выявления основных направлений и путей миграции, а также закономерностей распределения и аккумуляции загрязнений» (СП 11-102-97).

В настоящее время учение о геохимических барьерах получило развитие в работах В. А. Алексеенко, Е. Н. Борисенко, А. Е. Воробьева, М. А. Глазовской, Е. М. Емельянова, Н. С. Касимова, Н. Г. Максимовича, А. Ю. Опекунова, В. И. Сергеева, В. С. Савенко, Н. П. Солнцевой, Т. Т. Тайсаева, К. Н. Трубецкой, M. Langer и др.

Согласно современным представлениям (Касимов, Борисенко, 2002), геохимический барьер – это открытая, неравновесная, динамическая, самоорганизующая система с множеством факторов, обуславливающих осаждение элементов.

В миграционном потоке, приближающемся к барьеру, для каждого химического элемента, способного осаждаться на нем, существует свой пространственно разобщенный геохимический барьер. Осаждение элементов в зоне барьера происходит в соответствии с принципом торможения реакций, сформулированным А. И. Перельманом: если в системе один из реагентов присутствует в количестве, недостаточном для реализации всех возможных реакций, то будут осуществляться лишь те реакции, для которых характерно максимальное химическое родство или наименьшая величина произведения растворимости.

Снижение интенсивности миграции и концентрация элементов на геохимических барьерах происходят из-за резкой смены параметров миграции (скорость потока, давление, температура, pH, Eh и др.) и свойств химических элементов, которые легко мигрируют в одной геохимической обстановке и малоподвижны в другой. Барьеры представляют собой обычно границы между геохимическими обстановками – это те участки, где одна обстановка резко сменяется другой. Понятие граница барьера несколько условно. Во многих случаях граница носит размытый характер, и правильнее говорить о пограничной зоне, где резко возрастают градиенты концентраций элементов.

Характеристиками геохимических барьеров являются градиент и контрастность. **Градиент барьера (G)** характеризует изменение геохимических показателей (температура, давление, Eh, pH и др.) в направлении миграции химических элементов

$$G = \frac{m_2 - m_1}{l},$$

где  $m_1$  – значение данного геохимического показателя до барьера,  $m_2$  – после барьера,  $l$  – ширина барьера.

**Контрастность (S)** характеризуется отношением величины геохимических показателей в направлении миграции до и после барьера (Перельман, 1989):

$$S = \frac{m_1}{m_2},$$

Интенсивность накопления элемента увеличивается с ростом контрастности и градиента барьера.

**Емкость барьера** представляет собой величину, характеризующую максимальное количество веществ, способных накапливаться в единице массы субстрата.

Геохимические барьеры проходят различные стадии своего развития (рис. 1.1) На **первой стадии**, когда начинается поступление вещества с концентрацией  $C_d$  в зону со сменой условий миграции, весь поток концентрируется на геохимическом барьере. В определенный момент времени (**вторая стадия**), после частичного насыщения барьера, он становится проницаемым для мигрирующих элементов. На **третьей стадии** барьер постепенно теряет свою эффективность. Концентрация вещества до и после барьера начинает выравниваться. На четвертой стадии барьер исчерпывает свою емкость, и дальнейшая концентрация элементов на нем прекращается.

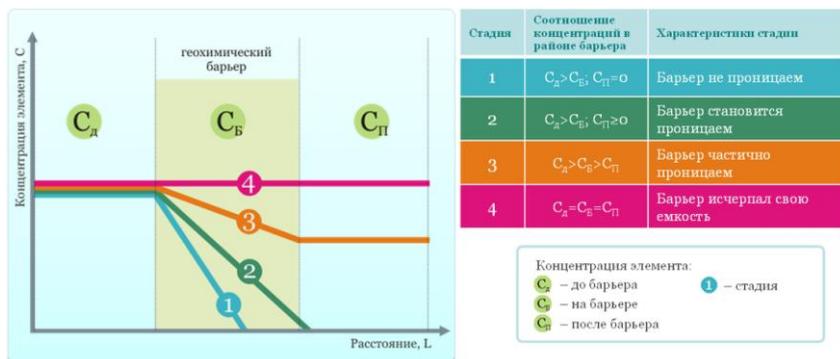


Рис. 1.1. Стадии развития геохимических барьеров

**Устойчивость** барьеров во многом обусловлена обратимостью или необратимостью процессов и реакций, которые обуславливают его образование. При формировании барьера за счет **обратимой химической реакции** ее направление зависит от концентрации веществ – участников

реакции. При достижении равновесия барьер содержит как необходимые для реакции вещества, так и продукты реакции. При снижении концентрации веществ, поступающих в область геохимического барьера, может начаться его разрушение за счет того, что реакция идет в обратимую сторону.

В том случае, если формирование барьера идет за счет **необратимой химической реакции**, идущей только в одном направлении, формирование барьера завершается полным превращением исходных веществ в продукты реакции. Примером такого барьера может служить формирование баритовых залежей при смешивании вод, содержащих ион  $Ba^{2+}$  с сульфатными водами (см. также раздел 4)



Барьеры, в основе формирования которых лежат необратимые процессы и реакции, как правило, более устойчивы, что особенно важно при использовании их для охраны окружающей среды.

Важной характеристикой барьера является **тип преобладающего массопереноса** вещества, поступающего к барьеру и движущегося в теле барьера. Для оценки преобладающего типа переноса вещества – **конвективного** или **диффузионного** – можно использовать критерий Пекле ( $Pe$ ), представляющий безразмерную величину

$$Pe = \frac{VL}{D},$$

где  $V$  – действительная скорость фильтрации;  $D$  – коэффициент молекулярной диффузии;  $L$  – характерный линейный размер, в пределах которого происходит изменение концентрации рассматриваемого соединения (Зверев, 1982). Рассеяние вещества в направлении фильтрации при  $Pe > 10$  определяется только конвекцией; при  $Pe < 5 \cdot 10^{-2}$  – только молекулярной диффузией, при  $5 \cdot 10^{-2} < Pe < 10$  – смешанный массоперенос.

Тип массопереноса во многом определяет скорость образования барьера. В результате формирования барьера и снижения его проницаемости тип массопереноса может меняться с конвективного на диффузионный.

Геохимические барьеры, как отмечалось выше, не имеют четких **границ**. Вокруг них формируются **ореолы рассеяния**, т.е. зоны повышенных содержаний химических элементов. Различают первичные ореолы рассеяния, которые возникают одновременно с формированием барьера. Вторичные ореолы рассеяния образуют продукты разрушения барьера в породах, почвах, водах, растениях и подземной атмосфере в результате гипергенных процессов.

Особенностью первичных ореолов рассеяния является их зональное строение – направленное и закономерное изменение соотношений между содержаниями элементов. Вторичные ореолы рассеяния разделяются на механические (рассеянные в твердой фазе), солевые (рассеянные в форме растворимых соединений), газовые и биогеохимические (Соловов, 1963; Григорян, 1987). Первичные и вторичные ореолы рассеивания можно рассматривать как **сопутствующие геохимические барьеры**. В ряде случаев ореолы рассеивания могут создавать серьезные экологические проблемы. Например, техногенные линзы нефти, сформировавшиеся на гидродинамических барьерах на поверхности подземных вод, являются мощными источниками загрязнения гидросферы (см. раздел 5.2)

## **1.2. Классификации геохимических барьеров**

С появлением учения о геохимических барьерах начал развиваться его понятийный аппарат. Классификация геохимических барьеров как средство установления связей между понятиями служит для ориентировки в их многообразии. Кроме систематизации современных знаний классификация позволяет дать обоснованные прогнозы относительно неизвестных еще фактов и закономерностей. Это особенно важно для прогноза поведения техногенных компонентов в окружающей среде, для разработки принципов создания геохимических барьеров для природоохранных целей.

Классифицирование геохимических барьеров представляет непростую задачу. Многообразие механизмов концентрации элементов, значительное количество образующихся химических соединений, различное их агрегатное состояние, большая пространственная изменчивость барьеров, наличие организованной и стихийной деятельности человека формирует многообразие классификационных признаков.

Рассмотрим основные классификации геохимических барьеров.

Перельман А.И. по преобладающему типу миграции разделял геохимические барьеры на три класса: механические, физико-химические и биогеохимические.

*Механические барьеры* возникают при резком уменьшении интенсивности механической миграции. В зависимости от размера переносимых частиц, их плотности, скорости движения вод, ветра происходит дифференциация вещества. Так формируются многие четвертичные отложения: аллювий, делювий, пролювий и др. Механические геохимические барьеры играют существенную роль в формировании россыпных месторождений (Билибин, 1955). Например, в Сибири и Пермском крае формирование месторождений алмазов связано с образованием механических барьеров в карстовых впадинах (Максимович, Кропачев, 1969).

В классификации механических барьеров, предложенной В.А. Алексеенко (2003), учитываются пять основных форм, в которых химические элементы могут находиться в миграционном потоке, поступающем на механических барьер (табл. 1.1). Такими формами являются: минералы и изоморфные примеси в минералах; пары и растворенные газовые смеси; коллоиды и сорбированные ими вещества; животные и растительные организмы; техногенные соединения, в том числе и не имеющие природных аналогов. В зависимости от среды миграции выделены водные растворы и газовые смеси.

В дополнение к этой классификации следует отметить, что в подземных водах встречаются гидродинамические

барьеры – ловушки, связанные с особенностями фильтрационного потока.

Таблица 1.1  
Классификация механических барьеров (Алексеевко, 2003).

Характеристика миграционного потока (среды миграции)	Характеристика веществ, перемещающихся в миграционном потоке				
	Минералы, изоморфные примеси в минералах	Пары и растворенные газовые смеси	Коллоиды и сорбируемые вещества	Животные и растительные организмы	Техногенные соединения
Водные растворы (I)	I-1 <sub>+++</sub>	-	I-3 <sub>++</sub>	I-4 <sub>+</sub>	I-5 <sub>++</sub>
Газовые смеси (K)	K-1 <sub>++</sub>	K-2 <sub>++</sub>	K-3 <sub>+++</sub>	K-4 <sub>+</sub>	K-5 <sub>++</sub>

Примечание: - барьер практически не получил развития; + роль барьера незначительна; ++ барьер получил широкое развитие в биосфере; +++ один из основных механических барьеров.

На таких барьерах концентрируются вещества в виде истинных растворов. Согласно представлениям Гавич И.К. и др. (1992, 2006), гидродинамические ловушки – это участки потока подземных вод, где наблюдаются гидродинамические условия, весьма благоприятные для аккумуляции, накопления или рассеивания в потоке различных химико-биологических компонентов, в том числе загрязняющих веществ. Выделено пять видов гидродинамических ловушек в зависимости от условий образования: резкое уменьшение градиента потока (*внутренняя ложбина стока*); смена направления латерального движения потока на противоположное, где скорость фильтрации равна нулю (*раздельная точка*); соединение нескольких направлений стока в плане с образованием особой поверхности (седловина); замена латеральной на вертикальную скорость фильтрации по площади или линии (подземные водораздельные плато и хребет); смена скоростей в точке, где латеральная скорость равна нулю (полюс) (рис. 1.2).

Более детально разработана классификация для *физико-химических барьеров*. Образование физико-химических барьеров связано с резким изменением физико-химических

условий: температури, тиснення, окислювально-відновлювальних, лужно-кислотних і др. По факторам, визначаючим концентрацію елементів, А.І. Перельман (1966) виділив класи бар'єрів, позначені буквами латинського алфавіта: кисневий (А), сульфідний або сероводородний (В), глиняний (С), лужний (D), кислий (Е), випарювальний (F), сорбційний (G), термодинамічний (H), сульфатний (I).

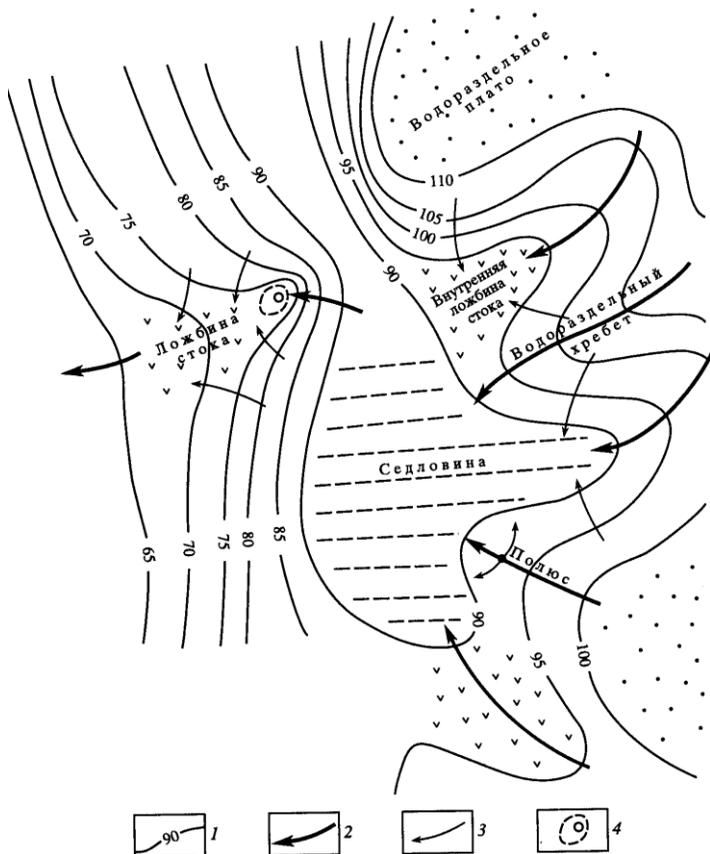


Рис. 1.2. Умови виникнення і типи гідродинамічних бар'єрів (Гавич і др., 2006):

1 - гідроізогіпса і її позначка; 2 - генеральні лінії потоків; 3 - допоміжні лінії потоку; 4 - водозабірний скважина

Согласно представлениям А.И. Перельмана на **кислородном барьере** (А) идет осаждение химических элементов в условиях свободного кислорода из вод различного химического состава, поступающих к барьеру; на **сероводородном или сульфидном** (В) – при наличии  $H_2S$  или при восстановлении сульфатов и поливалентных тяжелых металлов, на **глеевом** (С) – в восстановительных условиях при отсутствии сероводорода, на **щелочном** (D) – при повышении рН, а на **кислом** (Е) – при уменьшении значения рН. **Испарительный барьер** (F) формируется в основном в аридных областях при испарении воды. **Сорбционные барьеры** (G) возникают на контакте вод с различными сорбентами. По происхождению сорбенты можно объединить в следующие группы (Лукашев, 1992): природные неорганические (цеолиты, глинистые минералы); искусственные неорганические (соли гетерополикислот, оксиды четырехвалентных элементов олова, титана, циркония и др. и нерастворимые соли поливалентных металлов); природные органические (почвы) и синтетические высокомолекулярные (твердые ионообменные смолы и жидкие иониты). В гидрогеохимии выделяют три подтипа сорбционных барьеров: **гидроксидный, глинистый и карбонатный** (Крайнов, Швец, 1992). Наиболее часто сорбционные барьеры встречаются на краевых зонах болот (торф), гумусовых горизонтов почв. **Термодинамические барьеры** (H) возникают в результате изменения основных термодинамических параметров – давления и температуры. Термодинамический барьер формируется в местах резкого понижения давления  $CO_2$  в подземных водах, на нем осаждаются кальцит и другие карбонаты.

Используя матричный принцип систематики главных факторов, обуславливающих формирование барьеров (класс барьера и класс водной миграции), А.И. Перельман (1975) разработал классификацию физико-химических барьеров и определил парагенные ассоциации концентрирующихся элементов. Это открыло большие возможности не только в интерпретации и прогнозировании поведения химических

элементов в земной коре, но и в моделировании различных условий для снижения рассеивания загрязнителей. В настоящее время представления А.И. Перельмана расширились, однако эта классификация достаточно универсальна и имеет непреходящее значение.

На **биогеохимических барьерах** происходит резкое уменьшение интенсивности миграции химических элементов под воздействием организмов. Основные факторы концентрации химических элементов на биогеохимических барьерах В.А. Алексеенко объединил в три группы:

- внутренние, биохимические, определяемые биохимическими особенностями конкретного вида организмов;
- внешние, ландшафтно-геохимические, определяемые условиями среды обитания (произрастания) организмов;
- внутренние, кристаллохимические, определяемые свойствами ионов, входящих в состав организмов.

Биогеохимические барьеры разделяются на фитобарьеры (L) и зообарьеры (M). **Фитобарьеры** представляют собой накопление химических элементов растениями, **зообарьеры** – живыми организмами. Накопление химических элементов бывает кратковременным (например, один вегетационный период) и долговременным (торф, уголь).

Геохимические барьеры редко встречаются в чистом виде. При их формировании с той или иной интенсивностью проявляются различные геохимические процессы, образуя комплексные барьеры.

Наиболее распространенными **комплексными** барьерами являются почвы. Каждый горизонт имеет моно- или полифункциональные свойства – сорбционные, седиментационные, кислотные, щелочные и др. Поэтому почву можно рассматривать как систему геохимических барьеров (рис. 1.3) (Глазовская, 1997), играющую важную роль в закреплении, в том числе, и загрязняющих веществ по всему почвенному профилю.

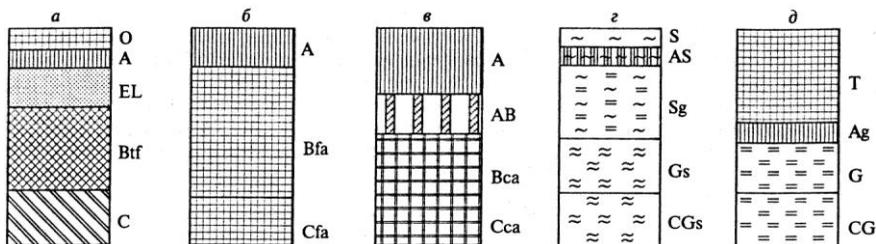


Рис. 1.3 Геохимические барьеры в почве (Глазовская, 1997).

Почвы: а – подзолистая, б – краснозем, в – чернозем, г- солончак, д – болотная торфяно-глеевая. Геохимические барьеры: О,Т – детритовый; А,Аg – органогенный (гумусовый); АВ – нейтральный; EL –кислый; Btf – сорбционный; С – седиментационный; Bfa, Cfa – латеритовый; Bca, Cca – щелочной седиментационно-бародинамический; S – термодинамический испарительный; AS – органогенно-испарительный; Sg – глеево-испарительный; Gs CGs – сероводородный; G CG – глеевый

Другим широко распространенным комплексным барьером являются моря и океаны. Емельяновым Е.М. (1998) по характеру форм миграции химических элементов и преобладающим процессам седиментогенеза в океане геохимические барьеры были подразделены на механические (гидродинамические), физико-химические и биогеохимические, солевые, температурные и динамические, световые и т.д. (табл. 1.2). Геохимические барьеры, не зависящие от положения в пространстве, проявляются повсеместно, где имеются организмы и взвесь. Те участки и слои воды, в которых геохимические барьеры проявляются слабо, но которые отражаются в донных осадках, названы им литолого-геохимическими барьерными зонами.

Например, механические (гидродинамические) барьеры в океане проявляются на границе двух разных гидродинамических сред. Их образование происходит при резком ослаблении динамики вод, в результате чего, определенного рода частицы не могут проникать в ту среду, где динамического воздействия не хватает для поддержания во взвешенном состоянии и перемещения в водной среде тяжелых или крупных частиц, а с ними – и определенной группы химических элементов (Емельянов, 2002).

Таблица 1.2

**Классификация геохимических барьеров и геохимических барьерных зон в морях и океанах. Е.М. Емельянов (1998, 2002)**

<i>А. Геохимические барьеры, зависящие от положения в пространстве</i>	
<b>I. Механические (гидродинамические)</b>	
I.1	Прибрежная (прибойная) зона (литораль или "берег-море") (1-ый механический барьер)
I.2	Зона резкого уменьшения повторяемости явления асимметрии волновых придонных скоростей (2-ой механический барьер)
I.3.	Зона действия сильных придонных течений основного потока бассейна (или граница смены обломочных осадков глинистыми) (3-ий механический барьер)
<b>II. Физико-химические и биогеохимические</b>	
II.1	Щелочно-кислотные барьеры pH (сильнокислотные, слабокислотные, нейтральные, слабощелочные и щелочные)
II.2	Окислительно-восстановительный барьер Eh
	а. Редокс барьер Eh в воде (или слой "O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> S");
	б. Окислительно-восстановительный (редокс) барьер Eh в осадках (находится обычно в пределах значений +200 - +400 мВ)
<b>III. Солевые барьеры</b>	
III.1	Река-море
III.2	Морская вода – рассолы
III.3	Очаги разгрузки пресных подземных вод в море
III.4	Галоклин
<b>IV. Температурный (Т) и динамический (Р) барьеры</b>	
IV.1	Термоклин (Т), температура замерзания, "характерная температура Менделеева" (40°C), кипения, испарительный барьер и другие
IV.2	Динамические барьеры - изменение состояния вещества при изменении давления
<b>V Световой барьер</b>	
<i>Б. Геохимические барьеры, не зависящие от положения в пространстве</i>	
<b>VI Автономные барьеры</b>	
VI.1	Вода - живое вещество.
VI.2	Вода-взвесь.
VI.3	Электрохимические барьеры
<i>В. Геохимические барьерные зоны (проявляется несколько разных барьеров)</i>	
<b>VII Группы разных барьеров</b>	
VII.1	Край вечных льдов (граница лед-вода)
VII.2	Река-море
VII.3	Гидрофронты и дивергенции
VII.4	Очаги субмаринной разгрузки
VII.5	Гидротерма - морская вода
VII.6	Океан – атмосфера
VII.7	Слой фотосинтеза
VII.8	Слой скачка (термоклин - галоклин - пикноклин)
VII.9	Слой кислородного минимума
VII.10	Критические уровни карбонатакопления

	а. Лизоклин (арагонита, кальцита и других минералов)
	б. Критическая (или компенсационная) глубина карбонатакопления
VII.11	Вода – дно
VII.12	Верхний активный слой осадков
Г. Другие барьеры и барьерные зоны	

По **масштабности** А.И. Перельман (1989) выделил **макро-, мезо- и микробарьеры**. Например, в дельтах зона смешения пресных речных вод и соленых морских представляет собой **макробарьер** шириной сотни и тысячи метров. К **мезобарьерам** относятся краевые зоны болот, где накапливаются многие элементы, выщелоченные из почв водоразделов и склонов. Рудные прожилки мощностью несколько миллиметров и сантиметров относятся к **микробарьерам**.

По конфигурации в пространстве авторы предлагают классифицировать барьеры по соотношению длины  $L$ , ширины  $S$  и глубины  $H$ . Можно выделить **линейные** – длина барьера больше ширины и глубины, **площадные** – длина и ширина больше глубины и **изометричные**, где эти параметры близки по величине (табл. 1.3). В природе естественно существуют и промежуточные типы.

Таблица 1.3

Классификация геохимических барьеров по конфигурации в пространстве

Тип	Соотношение размеров	Примеры
Линейные	$L \gg S$ $L \gg H$	Реки, береговые зоны морей
Площадные	$L \gg H$ $S \gg H$ $L \approx S$	Почвы
Изометрические	$L \approx S \approx H$	Многие месторождения полезных ископаемых

Выделенные типы барьеров могут иметь дискретный характер и образовывать совокупности в пространстве. Например, участки рек с различными скоростями течения

являются механическими барьерами для частиц различной крупности, т.е. река представляет собой совокупность линейных механических барьеров.

Примером дискретных площадных барьеров могут служить участки поверхности земли с пестрым составом почвенного покрова. Участки с одинаковыми почвами образуют совокупности природных дискретных площадных барьеров (рис. 1.4). Анализ таких совокупностей позволяет районировать территорию по степени буферности почв к различным загрязнителям.

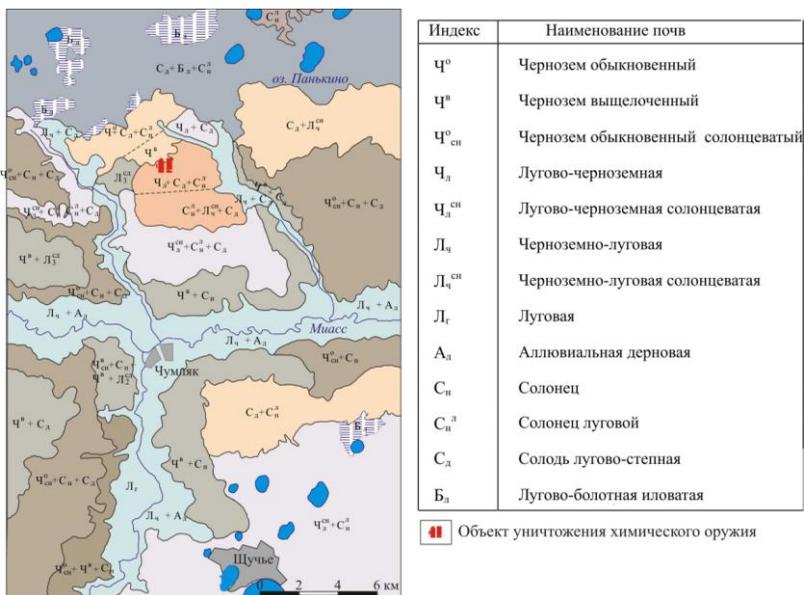


Рис. 1.4. Почвенный покров как совокупность площадных геохимических барьеров (Щучанский район, Курганская область)

Исследование почв в Курганском Зауралье показало, что высокое содержание гумуса в почве обеспечивает ей повышенную поглощательную способность и вместе с тем способствует наиболее быстрому и полному разложению загрязняющих ингредиентов, поступивших в почвенный покров.

Наибольшей буферностью будут обладать черноземно-луговые почвы с содержанием гумуса до 12%, а наименьшей - солоды, в которых содержание гумуса всего 2-3 % (рис. 1.4).

Совокупностью дискретных изометричных барьеров являются, например, месторождения полезных ископаемых, имеющих гнездовой характер залегания (рис. 1.5).

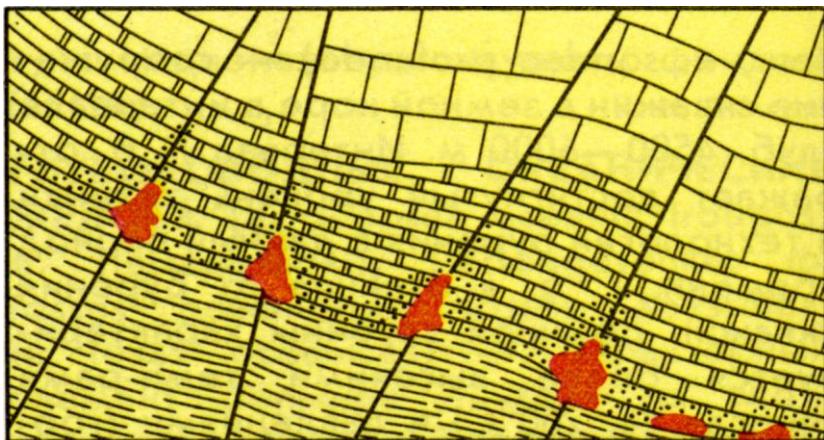


Рис. 1.5. Гнезда руды во вмещающей породе – совокупность изометричных барьеров (Горная энциклопедия, 1986)

Геохимические барьеры морфологически делятся на две группы, характеризующие различные направления миграционных потоков – вертикальные (радиальные) и субгоризонтальные (латеральные) (Перельман, 1989). **Радиальные** барьеры наиболее ярко проявляются в системах почва-порода, почва-растение, формируются между различными горизонтами почв, представляющих различные геохимические обстановки.

Миграционные потоки в них направлены сверху вниз или снизу вверх. Радиальные барьеры в приповерхностной части литосферы во многом определяют естественную защищенность вод от загрязнения.

**Латеральные барьеры** возникают в природе в условиях геохимической контрастности смежных природных объектов, например, на границе между разными типами почв. В зоне техногенеза могут формироваться интенсивные вторичные аккумуляции техногенного вещества (или их метаболитов), территориально удаленных от источника загрязнения и разделенных менее загрязненными участками (Н.П. Солнцева, 2002).

При совмещении в одном месте различных геохимических процессов формируются **комплексные барьеры**, образующиеся в результате наложения двух или нескольких взаимосвязанных геохимических барьеров (Перельман, Касимов, 1999).

По отношению к деятельности человека А.И. Перельман выделил два типа геохимических барьеров – **природные** и **техногенные**. Алексеенко В.А. (2003) предложил выделить новый тип барьера – техногенно-природный. Толчком образования техногенно-природного барьера являются техногенные изменения геохимической обстановки и формирование техногенных геохимических барьеров с последующим формированием природных, т.е. происходит наложение природных барьеров на техногенные.

Среди техногенных барьеров В.А. Алексеенко (2000) выделил класс социальных барьеров. Под этим термином объединяются зоны складирования и захоронения отходов. В пределах данного класса выделяются четыре подкласса: бытовые, строительные, промышленные и смешанные.

Рассмотрим подробнее техногенные барьеры, поскольку они наиболее важны в вопросах охраны окружающей среды.

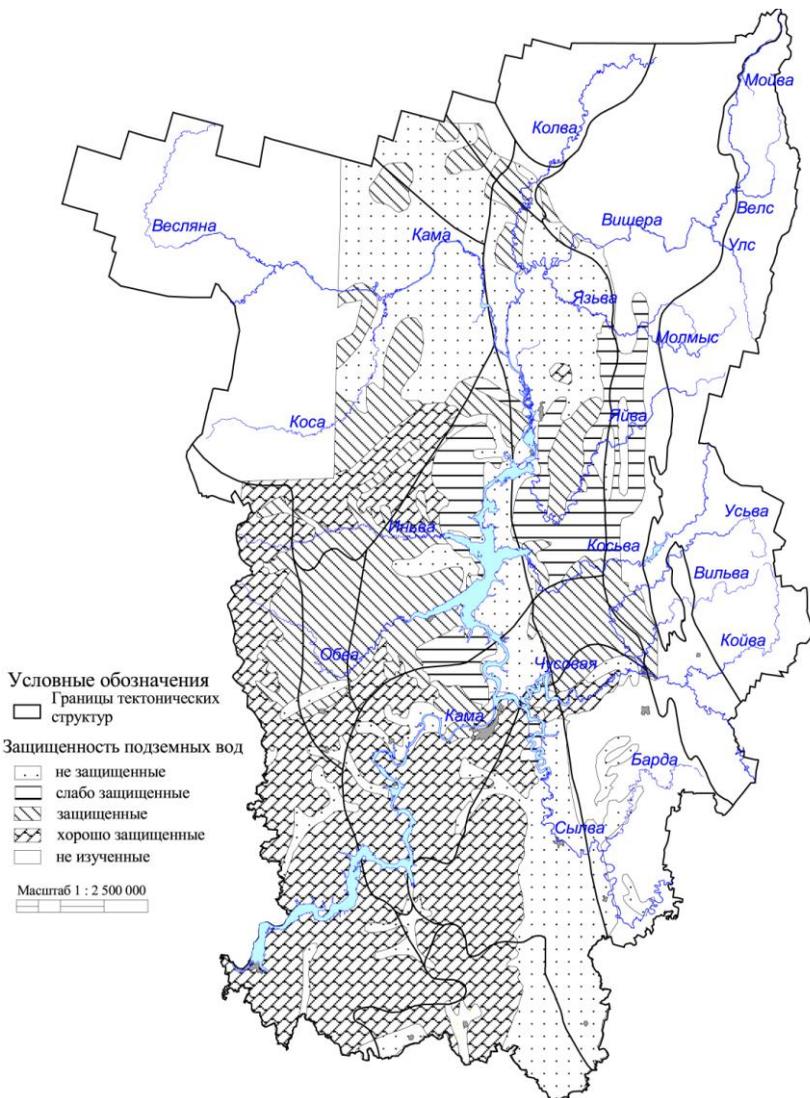
## **2. ТЕХНОГЕННЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ**

### **2.1 Основные виды техногенных барьеров**

Развитие промышленности привело к формированию участков земной поверхности, где техногенные процессы преобладают над природными. Наряду с процессами рассеивания происходит аккумуляция веществ, образующихся в результате этих процессов на **техногенных геохимических барьерах**.

Согласно А.И. Перельману, техногенный геохимический барьер – это участок, где происходит резкое уменьшение интенсивности техногенной миграции и, как следствие, концентрирование элементов и соединений. В ряде случаев техногенные барьеры создаются целенаправленно на пути движения техногенных потоков для локализации загрязнения (Перельман, Касимов, 1999; Максимович, 2001). Отличительной особенностью техногенных барьеров является возможность аккумуляции техногенных веществ, не встречающихся в природных условиях, таких как нефтепродукты, полиароматические углеводороды, пестициды и др. Концентрации веществ, имеющих природные аналоги на техногенных барьерах в ряде случаев, значительно выше, чем на природных. Изученность техногенных геохимических барьеров значительно хуже, чем природных. В настоящее время не существует единой классификации техногенных барьеров.

Для характеристики техногенных геохимических барьеров используются те же характеристики, что и для природных. Однако для характеристики барьерных функций среды используются специальные показатели. Например, одним из них является **защищенность подземных вод от загрязнения**, под которым, согласно В.М. Гольдбергу (1987), понимается перекрытость водоносного горизонта отложениями и, прежде всего, слабопроницаемыми, препятствующими проникновению в него загрязняющих веществ с поверхности земли. Защищенность подземных вод зависит от ряда природных и техногенных факторов. К основным природным факторам относятся: наличие в разрезе пород слабопроницаемых отложений; глубина залегания подземных вод; мощность, литология, фильтрационные и сорбционные свойства пород, их физико-химическая активность; соотношение уровней водоносных горизонтов. На основе изучения этих факторов строятся карты защищенности подземных вод. В качестве примера на рис. 1.6 приведена такая карта для Пермского края.



**Рис. 1.6.** Схематическая карта естественной защищенности подземных вод Пермского края (Бузмаков, Костарев, 2003)

К техногенным факторам относятся условия нахождения загрязняющих веществ на поверхности земли (хранения отходов в шламохранилищах, сброс сточных вод и т.д.) и определяемый этими условиями характер проникновения загрязняющих веществ в подземные воды, специфические свойства загрязняющих веществ, миграционная способность, химическая стойкость и т.д.

Согласно Н.П. Солнцевой, среди техногенных геохимических барьеров выделяются группы: это специальная “техника фильтров” (Ретеюм, 1978); вторая – новообразованные в природной среде. К первой группе относятся технические средства, предназначенные для задерживания загрязняющих веществ: фильтры, очистные сооружения, отстойники. Во второй группе техногенных геохимических барьеров следует различать: *встроенные* техногенные геохимические барьеры, возникающие из-за введения в природную среду веществ, резко меняющих геохимию природных процессов и *вторичные* (попутные) техногенные геохимические барьеры, возникающие из-за техногенно обусловленных изменений хода природных процессов (Солнцева, 2004).

Техногенные барьеры играют значительную роль в защите окружающей среды, снижая или прекращая миграцию загрязнителей. Опекуновым А.Ю. (2005) отмечен высокий ассимиляционный потенциал техногенных барьеров. По уровню ассимилирующего потенциала в отношении загрязняющих веществ он выделил следующий ряд техногенных физико-химических барьеров:

$$Vt > Gt_1 \approx Gt_2 > Dt > At > Et > Ft \approx Ht \approx Ct$$

Им выделены эколого-геохимические функции барьеров, обусловленные разнообразием геохимических процессов, аккумулирующимися группами поллютантов и временем функционирования (табл. 1.4).

Таблица 1.4

Эколого-геохимические функции техногенных физико-химических барьеров (Опекунов, 2005)

Классы барьеров	Основные геохимические процессы	Аккумулирующиеся группы поллютантов	Временной период
Окислительный — <i>Ar</i>	Окисление, хемосорбция, адсорбция на MnO <sub>2</sub> , разрушение комплексов	ТМ (фосфаты), Fe, Mn	Постоянный, сезонный
Сероводородный — <i>Bt</i>	Сульфидообразование, восстановление	ТМ, биогены	Постоянный, сезонный
Глеевый — <i>Ct</i>	Восстановление, метилирование	Аниогенные ТМ, As	Постоянный, сезонный
Классы барьеров	Основные геохимические процессы	Аккумулирующиеся группы поллютантов	Временной период
Щелочной — <i>Dt</i>	Гидратация, адсорбция, осаждение гидроксидов	Катиогенные ТМ	Постоянный
Кислотный — <i>Et</i>	Адсорбция, осаждение гидроксидов	Аниогенные ТМ	Постоянный
Испарительный — <i>Ft</i>	Дегидратация, аутигенное минералообразование, испарение	ТМ, биогены, малолетучие соединения ОБ	Сезонный
Сорбционный гидроксидный — <i>Gt</i>	Адсорбция, комплексообразование	Взвесь, ТМ — в щелочной, биогены — в кислой	Постоянный
Сорбционный органо-глинистый — <i>Gt</i>	Адсорбция, абсорбция, хемосорбция, комплексообразование	ТМ, гидрофобные ОБ, взвесь	Постоянный
Термический — <i>Ht</i>	Осаждение солей и оксидов, сорбция	ТМ, пестициды	Сезонный, постоянный

ТМ – тяжелые металлы

Техногенные барьеры все чаще используются для охраны окружающей среды. Накопленный опыт показывает, что среди всего разнообразия техногенных геохимических барьеров, применяемых для этих целей, можно выделить разновидности, в которых стихийно или целенаправленно используются **естественные** барьерные свойства природной среды и **искусственные**, созданные по специальным технологиям. В ряде случаев техногенных геохимических барьеры могут создаваться на основе использования обоих указанных принципов (рис. 1.7).

Используя классификацию А.И. Перельмана, рассмотрим несколько примеров выделенных разновидностей техногенных геохимических барьеров.

**Использование барьерных свойств среды.** В ходе хозяйственной деятельности человека нередко происходит неконтролируемое загрязнение окружающей среды. В ряде случаев особенности почв, грунтов, поверхностных и подземных вод, рельефа и др. являются причиной формирования геохимических барьеров на пути миграции загрязнителей. В этом случае можно говорить о **стихийно образовавшихся барьерах**.

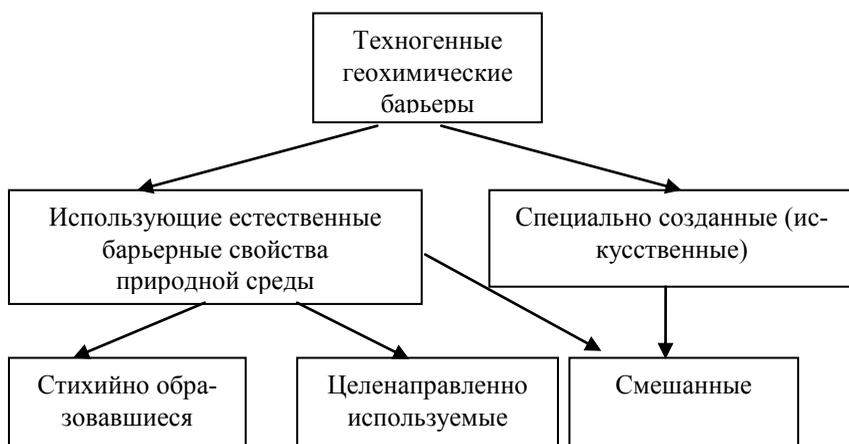


Рис. 1.7. Разновидности техногенных геохимических барьеров, используемых для охраны окружающей среды

Наиболее распространенными барьерами являются почвы и глинистые грунты, задерживающие многие виды загрязнителей, карбонатные породы и присущие им воды, выполняющие роль щелочного геохимического барьера.

Известны случаи, когда барьерные свойства природной среды **целенаправленно используются** для снижения интенсивности миграции загрязнителей. Для этого существуют специальные технологии и приемы.

Рассмотрим примеры этих разновидностей геохимических барьеров.

**Стихийно образовавшиеся** геохимические барьеры на пути загрязнителей.

Известны случаи нейтрализации кислых растворов при взаимодействии с более щелочными породами, при этом возникает **стихийный щелочной барьер**. Исследования взаимодействия некоторых минералов с модельными «кислотными дождями» в экспериментальных условиях показали, что такие минералы, как кальцит, доломит, серпентины способны нейтрализовать значительные объемы кислых растворов (Макаров и др., 1999) (рис. 1.8).

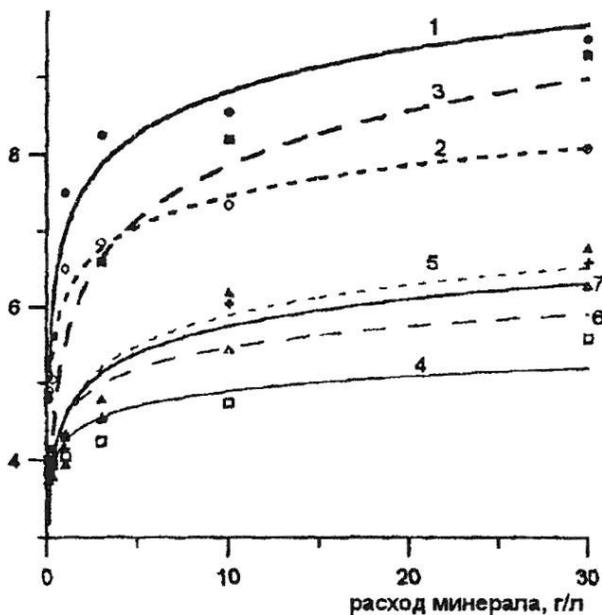


Рис. 1.8. Изменение величины pH «кислотного дождя» при взаимодействии с минералами: кальцитом (1), доломитом (2), серпентинами (3), форстеритом (4), калиевым полевым шпатом (5), альбитом (6) и кварцем (7) (Макаров и др., 1999)

Стихийно образовавшиеся техногенные **щелочные геохимические барьеры** были исследованы на территории Кизеловского угольного бассейна (Пермский край), где в гидрографическую сеть сбрасывались кислые шахтные воды (формирование их рассмотрено в разделе 4).

Шахта Нагорная на протяжении длительного периода сбрасывала в р. Каменку (приток р. Берестянки) кислые (рН 2-3) минерализованные (2-3 г/л) воды, содержащие  $\text{SO}_4$  - 1,92 г/л,  $\text{Fe}_{\text{общ}}$  - 0,32 г/л,  $\text{Al}$  - 0,14 г/л. Выше сброса воды рек Каменки и Берестянки характеризуются типичными для всего района гидрокарбонатно-сульфатным кальциевым составом с минерализацией около 0,25 г/л и рН около 7. Ниже сброса шахтных вод воды этих рек имели рН 2,6-2,9. Далее на отдельных участках р. Берестянка поглощается закарстованными карбонатными породами, а затем выходит на поверхность. Вследствие этого рН возрастает с 2,9 до 7,6-7,8, содержание  $\text{SO}_4$  снижается в 92 раза,  $\text{Fe}$  - в 1061 раз,  $\text{Al}$  - более чем в 100 раз. Минерализация воды приобретает значения, близкие к фоновым.

Очистка кислых вод обусловлена взаимодействием с карбонатными породами, в которые врезаны русла рек и смешиванием с более щелочными водами. Кроме щелочного барьера образование гидроксидов  $\text{Fe}$  и  $\text{Al}$  формирует сорбционный гидроксидный барьер, который способствует осаждению катионогенных элементов.

В результате повышения рН воды и снижения подвижности железа, алюминия и катионогенных элементов происходит их выпадение в осадок как в русле рек, так и в подрусловых карстовых полостях. Заполнение осадком этих полостей постепенно ведет к уменьшению подземного стока реки и увеличению поверхностного.

Водородный показатель водных вытяжек осадка ниже сброса шахтных вод составляет 2,5 - 3,5. В химическом составе вытяжки грунта преобладает  $\text{SO}_4^{2-}$  - до 10460 мг/кг, содержание  $\text{Fe}$  до 691 мг/кг,  $\text{Al}^{3+}$  - 786 мг/кг. На участке реки, где рН воды близко к нейтральным значениям, воднорастворимого алюминия, не обнаружено, содержание общего железа снижается до 1-12 мг/кг.

Таким образом, стихийно сформировавшийся щелочной и сорбционный геохимические барьеры уменьшили зону распространения кислых шахтных вод Кизеловского угольного бассейна. Подобные явления наблюдаются и на других участках стока кислых вод (Максимович и др, 1994).

Естественные геохимические барьеры имеют большое значение при аварийных разливах нефтепродуктов. Среди природных геохимических **сорбционных барьеров**, ограничивающих миграцию нефтяных углеводородов, наиболее важную роль играют органо-сорбционные барьеры в органогенных и гумусовых горизонтах почв, что определяет преимущественно приповерхностную аккумуляцию углеводородов. На них оседает основная масса загрязнителей. Такие горизонты практически не пропускают органические поллютанты. Наиболее высокие содержания битуминозных веществ (до 550 г/кг сухой массы) наблюдаются в торфяных горизонтах.

Для концентрации углеводородов важное значение имеют минерально-сорбционные барьеры, формирующиеся на контакте гранулометрически легких и более тяжелых субстратов в профиле почв или подстилающих пород (табл. 1.5). Количество аккумуляированных углеводородов находится в прямой зависимости от мощности этих горизонтов (Солнцева, 1998).

Таблица 1.5

Зависимость нефтеёмкости почв от плотности почвенной массы (по Н.П. Солнцевой, 2004)

Почвы	Горизонт (глубина, см)	Плотность, см <sup>3</sup>	Нефть, г/кг	Гранулометрический состав
Дерново-подзолистые (лес)	A <sup>1</sup> (0-5)	0,66	277,0	Средний суглинок
Агро-дерновые (луг)	A <sup>1</sup> (0-5)	1,56	122,0	Легкий суглинок

Интенсивность накопления нефти на природных сорбционных барьерах зависит от степени их увлажнения. Чем сильнее увлажнение почвы, тем меньше возможность внутрпочвенного закрепления нефтепродуктов и тем выше активность ее распространения (табл. 1.6).

Таблица 1.6

## Нефтеёмкость органогенных горизонтов почв при разных уровнях влажности (Guseva, Solntseva, 1996)

Почва	Характеристика горизонтов	Влажность субстрата, %	Нефтеёмкость
Болотная торфяно-перегнойно-глеевая	Хорошо разложившийся осоково-моховой торф	25-50	1620,0
		86-100	260,0
Тундровая поверхностно-глеевая	Слабо разложившийся сухоторфянистый	25-50	335,0
		86-100	40,0

Нефтепроницаемость почвенных горизонтов увеличивается с размерами и формой пор, расположением частиц грунта, наличием и размерами капилляров, трещин и корневых ходов (Солнцева, 1998; Tavenas et al, 1984). Увеличение эффективности сорбционных процессов может быть достигнуто путем применения искусственных сорбентов, т.е. создания смешанных барьеров (рис. 1.4).

Почвенные горизонты могут выступать **сорбционным барьером** для радиоактивных загрязнителей. Так, А.В. Кудельским и др. (Миграция  $^{137}\text{Cs}$  в почвах ..., 2004) выявлены низкие уровни загрязнения грунтовых вод  $^{137}\text{Cs}$  на территории юго-восточной Беларуси в результате сорбции  $^{137}\text{Cs}$  глинистыми минералами почв.

В природных условиях распространены **комплексные барьеры**. А.Ю. и М.Г. Опекуновыми (2005) описаны сорбционные, щелочные, механические и биогеохимические барьеры в р. Карагайлы, в бассейне которой расположены отвалы горных пород медно-цинкового карьера и хвостохранилище Башкирского медно-серного комбината. При поступлении подотвальных вод в реке снижается рН (с 6,58 до 4,66), содержание  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  в несколько раз превосходит ПДК для воды культурно-бытового назначения (Опекунов, Опекунова, 2005).

Ими рассмотрена миграция и аккумуляция тяжелых металлов, обусловленная формированием различных последовательных комплексных геохимических барьеров. На верхнем участке реки периодически производится сброс извести, что приводит к формированию искусственного

**сорбционного** барьера, на котором осаждаются тяжелые металлы, сорбирующиеся на частицах извести и выпадающие затем в осадок. На участке поступления подотвальных вод возникает **щелочной** барьер, на котором в речных известковистых водах рН составляет 6,58, а в подотвальных - не превышает 3,20, что вызывает осаждение катионогенных металлов, содержащихся в сбросе (рис 1.10).

Ниже по течению выражены **механические** и **биогеохимические** техногенные барьеры, связанные с зарастанием поймы реки макрофитами и ее заболачиванием, а также с созданием прудов в результате расширения и углубления русла реки, где резко падает скорость течения. Все отмеченные барьеры характеризуются ростом в осадках концентрации Cd, Cu, Zn, Hg, Mn, Cr, As, Pb относительно среднего значения в 2-3 раза, т.е. стихийно образовавшиеся барьеры, в определенной степени, решают проблему очистки реки.

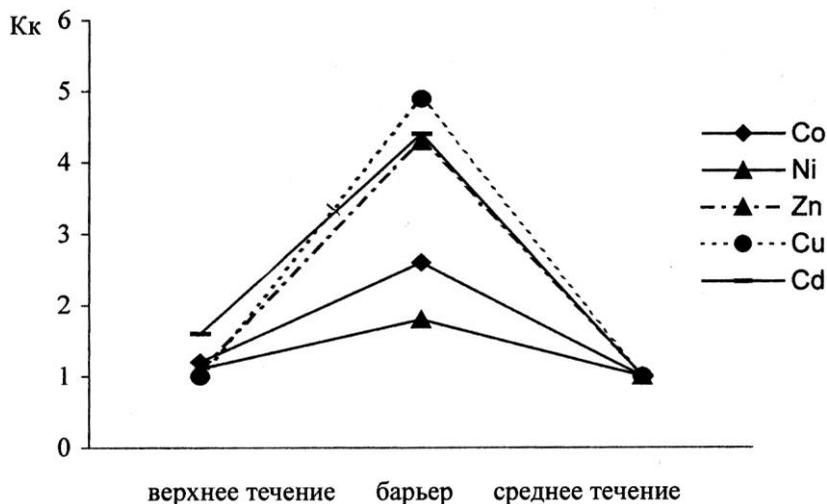


Рис. 1.10. Коэффициент концентрации (Кк) металлов на техногенном щелочном барьере в месте поступления подотвальных вод в р. Карагайлы (Опекунов, Опекунова, 2005).

Болотные экосистемы представляют собой **комплекс различных барьеров**. Буферность болотных экосистем по отношению к радиоактивным отходам рассмотрена Р.Б. Шарафутдиновым и др. (Некоторые аспекты безопасности ..., 2005). При мониторинговых исследованиях нескольких хвостохранилищ радиоактивных отходов разной стадии эксплуатации одного из предприятий ядерного топливного цикла выявлено, что миграция радионуклидов из хвостохранилища, расположенного в болоте, не имеющего водоупорного экрана гораздо медленнее, чем из аналогичного хвостохранилища, но на суглинистых песках и супесях. Активной миграции препятствует комплекс геохимических барьеров. Для некоторых участков характерно резкое уменьшение pH, вследствие чего на **кислом** геохимическом барьере происходит концентрирование урана. Уменьшение интенсивности миграции радионуклидов происходит также на **биогеохимическом** барьере.

#### **Целенаправленное использование барьерных свойств природной среды.**

В последние годы для охраны окружающей среды от загрязнения все более широкое применение находят идеи использования защитного потенциала самой среды. Основными трудностями для их реализации является отсутствие научно-методической и законодательной базы.

Количественная характеристика защитных свойств природной среды (емкость барьера, проницаемость, период действия и др.) требует специальных полевых и лабораторных исследований, а также сложных расчетов. Следует отметить, что емкость и способность к концентрации элементов природными объектами представляет значительную величину и в ряде случаев может во много раз превышать объем поступающих в окружающую среду загрязнителей.

Методические основы таких исследований заложены в работах В.И. Сергеева с коллегами (Защита подземных вод от загрязнения ..., 1992). Ими разработан способ оценки воздействия на грунтовые воды размещения отходов на основе количественной характеристики сорбционных свойств грунтов участков складирования. При оценке поглощающей способности за-

грязнителей всеми литологическими типами грунтов, слагающими зоны аэрации, рассчитывается так называемая выходная кривая - изменение относительной концентрации загрязнителя ( $c$ ) во времени ( $t$ )  $c=f(t)$ .

Зависимость  $c=f(t)$  определяется в лабораторных условиях. Схема выполнения экспериментальной части представлена на рис. 1.11.

Количественная оценка включает расчет предельно допустимого времени эксплуатации участка размещения отходов. Под предельно допустимым временем эксплуатации понимается время, в течение которого исключено загрязнение подземных вод любым загрязнителем, содержащимся в отходах.

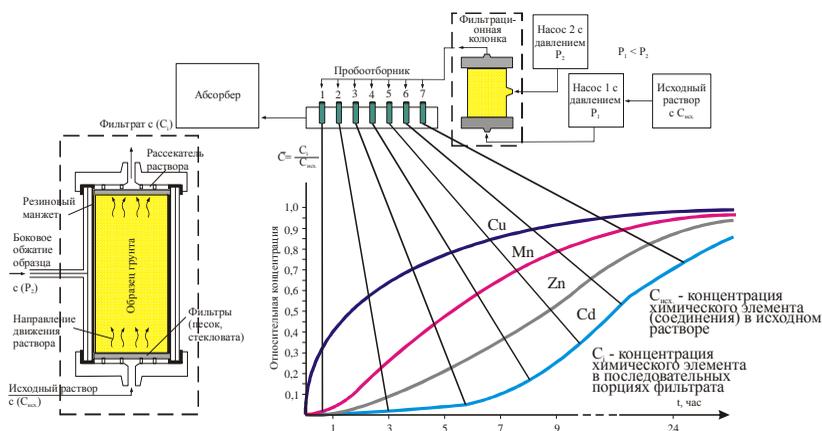


Рис. 1.11. Схема изучения поглощающих свойств грунтов (Сергеев, 1997).

Исследования, выполненные для одного из объектов, показали, что если в основании участка лежат суглинки (рис. 1.12а), относительная концентрация нулевого значения выше водоносного горизонта. В этом случае загрязнители не представляют угрозу для подземных вод. В другом случае (рис. 1.12б) грунтовая толща исчерпала свою поглощающую способность в отношении Mn и Cd, что приведет к загрязнению грунтовых вод.

При выборе площадки золоотвала Рефтинской ГРЭС, сложенной торфом, элювиальными и делювиальными суглинками, было установлено, что грунтовая толща практически повсеместно является надежным естественным **сорбционным** геохимическим барьером на пути миграции основных загрязнителей (селена, мышьяка и ванадия). Барьер способен обеспечить защиту подземных вод от загрязнения как в период эксплуатации золоотвала, так и после его консервации.

Относительная концентрация                      Относительная концентрация

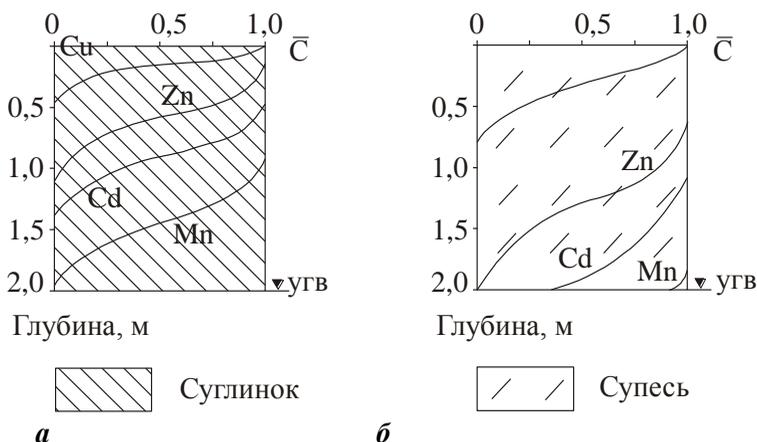


Рис. 1.12 (а, б) Распределение загрязнителей в грунтовых толщах с разной поглощающей способностью через 20 лет (Сергеев, 1997)

Для очистки бытовых сточных вод может быть использован защитный потенциал гидролитосферы (Гавич, Фисун 1989, 2002). В одном из аридных районов Казахстана была рекомендована система доочистки сточных вод в безводных песчаных коллекторах. Эксперименты показали, что при фильтрации достигалась полная очистка сточных вод от фосфатов, уровень очистки по другим показателям колебался в пределах 20-70%. В опытах, воссоздающих анаэробную обстановку, наблюдалась полная очистка фильтрата от соединений азота и бактериального загрязнения.

Аналогичное использование грунтовых толщ предложено В.Г. Поповым и др. (2005, *а*, 2005, *б*). Функционирование Уренгойского нефтегазоконденсатного месторождения сопровождается образованием хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод. Промстоки закачиваются под газовую залежь на глубину 1230-1475 м в сеноманский поглощающий водоносный горизонт. Полевые и экспериментальные исследования показали, что в пределах ореола растекания промстоков концентрация метанола неизбежно уменьшается не только за счет разбавления пластовыми водами, но и вследствие их **сорбции** терригенными породами (В.Г. Попов и др., 2005, *а*, В.Г. Попов и др. 2005, *б*).

Использование среднекаменноугольных отложений в качестве объекта для захоронения промстоков Ростовской области рекомендовано Э.С. Сианисяном и др. (2005). В пластах-коллекторах будет осуществляться их хранение и очистка в результате **сорбции** глинами.

### **Искусственные геохимические барьеры.**

Техногенные геохимические барьеры могут специально создаваться для решения различных задач, таких как охрана окружающей среды, обогащение полезных ископаемых, инженерная защита территории и т.д. Такие барьеры предлагается называть **искусственными**. Для создания искусственных барьеров разрабатываются специальные технологии. Методические основы создания таких барьеров рассмотрены в разделе 2. В качестве материалов, используемых для создания барьеров, применяются различные материалы и вещества в зависимости от специфики барьеров и экономической целесообразности (рис. 1.13).

*Природные материалы* широко используются для создания сорбционных (глины, суглинки, торф и т.д.), щелочных (карбонаты) и других барьеров. Преимуществом использования природных веществ является их широкое распространение, снижающее транспортные расходы и относительно низкая стоимость.

Перспективным направлением является использование *отходов производства*. При этом наряду с их низкой стоимостью решается другая экологическая задача – утилизация отходов.

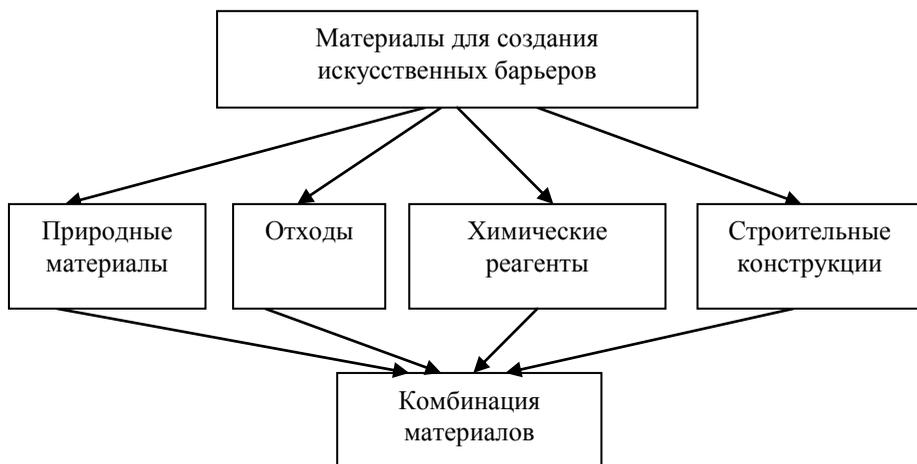


Рис. 1.13. Материалы, используемые для создания искусственных геохимических барьеров

В том случае, когда природные вещества и отходы малоэффективны для создания барьера, подбираются специальные химические реагенты. Они, как правило, дают возможность обеспечить необходимую эффективность работы барьера, но имеют большую стоимость. Для создания механических барьеров, чаще всего используются специальные *строительные конструкции*. Известны случаи создания барьеров на основе биологических объектов: растительность, микроорганизмы и т.д.

Рассмотрим некоторые примеры применения искусственных геохимических барьеров для охраны окружающей среды.

К искусственным **механическим** барьерам можно отнести специальные железобетонные сооружения, которые создаются в прибрежных зонах для предотвращения размыва и восстановления пляжей. В районах, подверженных воздействию пыльных бурь, заградительные лесополосы являются эффективными механическими барьерами.

Известны способы очистки сточных вод от грубых и тонких взвесей путем создания грунтовых фильтров из отходов угледобычи на предприятиях угольной промышленности (Лесин, 1986) (см. раздел 4). А.А. Леонтьевым и И.И. Бессоновым (1998) предложено использовать массивы горных пород (песок, гравий и др.) либо создавать искусственные массивы для очистки стоков горно-металлургических комбинатов Кольского полуострова от взвешенных веществ.

Использование **щелочных геохимических барьеров** в составе природоохранных мероприятий получило широкое распространение. При обработке виноградников медьсодержащими препаратами происходит загрязнение окружающей среды медью. Для предотвращения дальнейшей миграции меди Н.К. Бургеля и Н.Ф. Мырляном (1985) был создан щелочной барьер из песчано-карбонатной смеси. Ею заполняются траншеи, расположенные на склонах ниже участков. Медь, попадая на такой барьер, осаждается в виде малахита.

Г.А. Леоновой и В.А. Бычинским (1999) предложена физико-химическая модель очистки сточных вод Селенгинского целлюлозно-картонного комбината на основе искусственных щелочных геохимических барьерах. В основу моделирования положены принципы частичного равновесия и нахождение минимума свободной энергии Гиббса. Независимыми параметрами состояния являются температура, давление и химический состав системы «сточные воды – геохимический барьер», представленный 278 зависимыми компонентами. Предложенная физико-химическая модель позволяет прогнозировать очистку сточных вод комбината на щелочном геохимическом барьере.

Для решения проблемы нейтрализации отходов добычи и обогащения барит-полиметаллических руд с золотой и серебряной минерализацией (Салаирский горно-обогатительный комбинат) С.Б. Бортниковой и др. (2003) предложено создание **комплекса искусственных геохимических барьеров**. В составе твердого материала хвостохранилища преобладают остатки вмещающих пород и жильные минералы, сульфиды, (главным образом пирит, 2-4%), среди металлов - Zn, Pb, Cu, Cd и Fe.

Схема хвостохранилища, в котором возможно управление процессами растворения, миграции и переотложения металлов путем создания, представлена на рис. 1.14.

Кроме водонепроницаемого материала, традиционно укладываемого на днище хвостохранилища, формируется **осадительный барьер**, например, из слоя известняка, способного надежно осаждать металлы из растворов. Далее складированы сульфидосодержащие отходы. Необходимый компонент – породные отвалы, включающие песок для разрыхления вещества и предотвращения застойных явлений. Сверху укладывается пиритовый концентрат, который имеется в избытке на многих горно-обогатительных предприятиях.

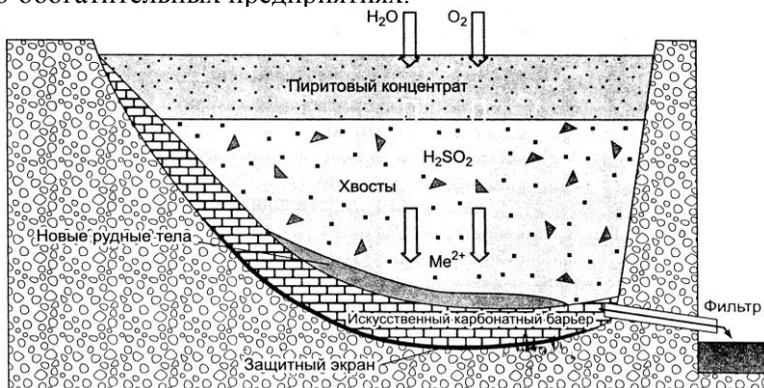


Рис. 1.14. Схема управления процессами в хвостохранилище с формированием искусственных рудных тел (Бортникова и др., 2003)

Окисление пирита на верхних горизонтах складирования отходов автоматически дает серную кислоту, необходимую для выщелачивания металлов. Мигрирующие вниз потоки способствуют окислению сульфидов, а кислая среда ускоряет переход металлов в растворы. На **карбонатном барьере** после нейтрализации металлы способны переотлагаться и, накапливаясь, формировать вторичные рудные тела. Избыточная вода сбрасывается через контролируемые скважины в нейтрализующие и собирающие металлы фильтры. Таким образом, токсичные элементы концентрируются в виде полезных компонентов, при

этом осуществляется контроль уровня металлов в дренажных потоках.

Для очистки стоков горных предприятий Дальнего Востока Б.Г. Саксиным и Л.Т. Крупской (2004) предложена модель биотехнологической очистки на основе природного механизма самоочищения в водно-болотных системах.

В.И. Сергеевым с коллегами (Защита подземных вод от загрязнения ..., 1992) предложено при создании искусственных геохимических барьеров на пути техногенной миграции вещества в качестве реагента использовать силикатные гели, широко применяемые в технической мелиорации пород. Исследования показали, что создание барьеров из силикатных гелей позволяет не только уменьшить распространение загрязнителей в результате снижения фильтрационной способности пород, но, благодаря процессам поглощения, тяжелые металлы будут сорбироваться в теле барьера. Низкая исходная вязкость силикатных растворов делает их удобными в практическом применении, что позволило рекомендовать гелево-силикатный экран для очистки промышленных отходов, содержащих тяжелые металлы (Защита подземных вод от загрязнения ..., 1992). Аналогичный искусственный экран на основе геля щавелево-алюмосиликатной рецептуры предложен для хранения радиоактивных отходов (Кучеров и др., 2005).

При реконструкции гидрозолоотвала Читинской ТЭЦ-1 Д.М. Шестернев и др. (2005) для глубокой доочистки сточных вод предложили использовать в качестве сорбционного барьера местные цеолитсодержащие туфы – эффективный природный сорбент.

Использование природного материала бентонитовых глин Камалинского месторождения для глубокой очистки сточных вод (урансодержащий азотно-кислый рафинат) Красноярского электрохимического завода от радионуклидов и надежного удержания в максимально локализованном виде радиоактивных примесей предложено В.П. Ковалевым и др. (Предотвращение неуправляемого распространения ..., 1996). Катионообменная емкость поглощающего комплекса бентонитовых глин равна 60-110 мг-экв/100 г. При связывании монтмориллонитом низко- и

среднеактивных отходов можно повышать их концентрацию в сорбенте до значений, которые сравнимы с содержаниями в руде.

Искусственно создаваемые геохимические барьеры на основе семейства смектитов обеспечивают не только глубокую очистку технических вод от урана, но и предотвращают последующее включение его в процессы миграции (рис. 1.15). После заполнения очистные карты перекрываются водоупорным слоем глины, чтобы исключить доступ атмосферных вод к шламу и бентониту с сорбированным уранилом. При старении суспензий будет нарастать связь  $UO_2^{2+}$  с кремнекислородными подложками, в результате чего появятся устойчивые силикаты уранила (уранофан, соддиит, урсилит и др.) и гуммиты – смеси силикатов с собственными фазами оксидов урана. Этот комплекс минералов будет полностью идентичен экзогенным природным минеральным ассоциациям.

Для очистки жидких радиоактивных отходов от радионуклидов А.П. Зосиным и др. (Сорбция и последующая мобилизация  $^{134}Cs$  ..., 2004) разработаны сорбенты на основе магнезиально-железистых шлаков - отходов предприятий цветной металлургии Кольского полуострова, синтезируемых по технологии твердеющих минеральных дисперсий. При применении этих сорбентов извлечение цезия из раствора с низким солевым фоном составляет до 97-95 %. Испытания показали, что цезий из матрицы отработанного адсорбента не десорбируется. Для решения проблемы защиты поверхностных и подземных вод от токсичных отходов предложено использование **капиллярных барьеров** (Barres Michel и др., 1988; Andersen, Clausen, 1988; Jehan R, 1988). Такие барьеры использованы для создания экранов, предупреждающих фильтрацию промышленных стоков или атмосферных осадков через токсичные отходы.

Предложены различные типы капиллярных барьеров: песок тонкозернистый – песок крупнозернистый, песок тонкозернистый – глина, песок крупнозернистый – глина (Une protectin naturelle contre l'infiltration, 1988; Andersen, Clausen, 1988) песок тонкозернистый – гравий (Barres Michel и др., 1988).

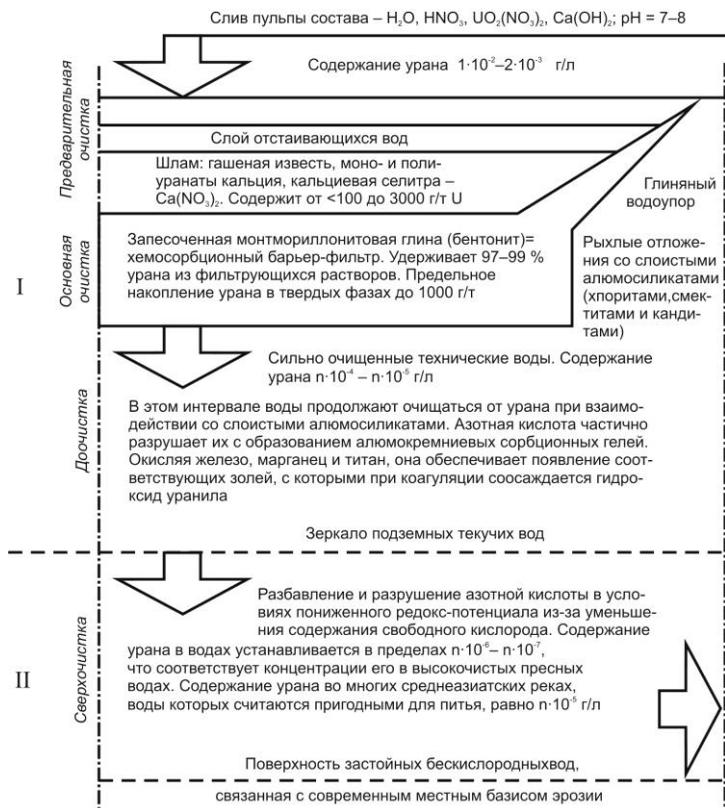


Рис. 1.15. Принципиальная геотехнологическая схема глубокой очистки технических вод от радионуклидов (Предотвращение неуправляемого распространения ..., 1996):

I – область фильтрации смеси атмосферных осадков и технических вод при свободном доступе кислорода (зона аэрации); уран находится в максимально окисленном шестивалентном состоянии;

II – зона подземного стока грунтовых вод в участки разгрузки, связанные с поверхностными водоемами и водотоками.

Расчеты и эксперименты показали, что вода из тонкозернистого слоя не может проникнуть в грубозернистый слой, т.к. разность сил всасывания между слоями превышает гравитационную силу. Капиллярный барьер, состоящий из двух слоев песка с различным гранулометрическим составом – тонкозерни-

стого и крупнозернистого, был создан вблизи Бёттерупа (Дания) (Andersen, Clausen, 1988). Поверхность раздела между слоями имеет наклонное положение. Фильтрующиеся воды удерживаются в тонкозернистом слое и двигаются в направлении наклона согласно градиенту. Благодаря силам натяжения вода не проникает в крупнозернистый слой. Барьер такой конструкции, созданный над хранилищем отходов, будет отводить воду в сторону. Испытания данного барьера (длительность около полутора лет) показали, что доля отведенных атмосферных осадков составила 45% при площади барьера 600 м<sup>2</sup>.

Искусственные **биогеохимические барьеры** также могут применяться для защиты окружающей среды от загрязнения. Известны способы микробиологической очистки подземных вод и промышленных и бытовых стоков. Например, для утилизации отходов горной промышленности меднорудного и марганцеворудного производства Грузии Л.А. Церцвадзе и др. (2005) предложили использование сообщества микроорганизмов, которые активно участвуют в процессах оглеения с выносом элементов из минералов и их трансформацией. В основе биоорганического комплекса, используемого для выщелачивания металлов, лежит торф с различными добавками. Авторами установлено, что в отходах марганцево-рудного месторождения экстракция марганца осуществляется в основном гетеротрофными микроорганизмами, живущими за счет окисления и потребления органических веществ и специфическими возбудителями редукции марганца. В выщелаченных растворах отходов медно-колчеданных и полиметаллических руд доминирующими микроорганизмами являются плесневые грибы, масляно-кислые и редуцирующие серу и железо бактерии. Разработанная методика позволяет использовать полученные растворы при дальнейшей переработке для получения урана, рения, никеля, кобальта, титана, хрома, селена, кадмия, ниобия, гафния, стронция и др. Например, процент выноса урана из отходов медного производства после одноразового выщелачивания составляет 27%, вынос из отходов марганцевого производства – 30%. Экстракция селена их отходов медных руд достигает 47 %, а гафния – 77 %.

Во многих случаях целесообразно применение **комплексных искусственных барьеров**, когда спектр загрязнителей не позволяет защитить окружающую среду с помощью создания какого-либо одного вида барьеров. Для минимизации вредного влияния на окружающую среду отходов Карабашского медеплавильного комбината (Южный Урал) как один из способов был использован аналог природного материала - модифицированный торф с повышенным содержанием гуминовых кислот (Богущ, Трофимов, 2005).

Техногенные растворы Карабашского медеплавильного завода относятся к сульфатно-кальций-магниевому типу с минерализацией до 10 г/л. Торфогуминовый препарат (ЕАП) разработан на основе гуминовых веществ, которые образуют прочные соединения с ионами металлов, полученных кавитационной обработкой торфа (низинного типа, травяной группы) и имеет следующие основные характеристики: влажность 70 %; степень гумификации вещества 45%; рН - 12. В качестве дополнительного сорбента был добавлен мраморизованный известняк Салаирского рудного поля с примесью доломита. Результаты экспериментов приведены в табл. 1.7.

Таблица 1.7  
Сорбция препаратом ЕАП, мг/г сорбента  
(Богущ, Трофимов, 2005)

Сорбент	рН	Zn	Cd	Pb	Cu	Fe	Co	Ni	Al
<b>Раствор 1</b>	<b>2,7</b>	<b>60,0</b>	<b>0,38</b>	<b>0,1</b>	<b>20</b>	<b>1000</b>	<b>0,36</b>	<b>0,24</b>	<b>110</b>
Препарат ЕАП	5,3	1,6	0,014	-	0,94	39	0,0055	0,004	4,7
ЕАП + известняк	6,0	2,6	0,017	-	0,96	48	0,0085	0,0065	5,5
<b>Раствор 2</b>	<b>4,3</b>	<b>53,0</b>	<b>0,24</b>	<b>1,6</b>	<b>160</b>	<b>51</b>	<b>0,39</b>	<b>0,34</b>	<b>73</b>
Препарат ЕАП	9,6	2,4	0,011	0,073	3,8	1,3	0,016	0,01	3,5
ЕАП + известняк	8,1	2,7	0,012	0,073	6,8	2,5	0,018	0,014	3,6

При добавлении известняка происходит нейтрализация кислых растворов, наряду с гуматами образуются труднорастворимые карбонаты тяжелых металлов. Проведенные

эксперименты по десорбции показали, что практически все элементы не выходят в раствор (Богуш, Трофимов, 2005).

Создание барьера, при котором использованы природные защитные свойства среды и добавки пород (смешенный барьер), было применено при строительстве приповерхностного траншейного могильника для контейнера со слабо радиоактивными твердыми отходами (Санина и др., 2005). Изоляцию отходов предложено производить путем создания вокруг траншеи сплошной оболочки из бентонитовых глин, являющихся сорбентами для радионуклидов. Породы, расположенные на участке захоронения, насыщены глинистыми минералами (с емкостью катионного обмена до 50 мг/У/100 г вещества). Грунтовые воды разгружаются в торфяники болота Сушинский Калтус с емкостью катионного обмена, достигающей 900 мг/У/100 г вещества. Использование естественных условий площадки захоронения позволило практически исключить поступление радионуклидов в природную среду.

Таким образом, в практической деятельности для охраны окружающей среды все чаще применяются искусственные геохимические барьеры, причем некоторые авторы не используют понятие «геохимический барьер» при описании технологий. Рассмотрим некоторые методические основы создания таких барьеров.

## **2.2 Методические основы создания искусственных геохимических барьеров**

Основываясь на теории геохимических барьеров, можно сформулировать принцип стратегического подхода к защите окружающей среды от загрязнения. Для защиты окружающей среды от загрязнения наиболее оптимальными являются методы, основанные на ускорении естественной трансформации загрязняющих веществ в неопасные формы или их целенаправленной концентрации на определенных ограниченных в пространстве участках литосферы, т.е. создание искусственных геохимических барьеров.

Создание геохимических барьеров для охраны окружающей среды имеет ряд преимуществ перед традиционными мето-

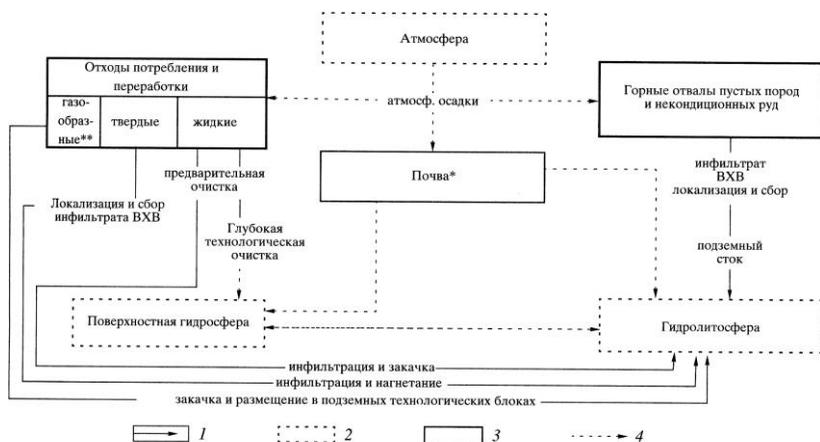
дами. Например, этот путь представляется наиболее естественным, т.к. воспроизводит геохимическую обстановку, близкую природной. В качестве материалов для создания барьеров в зависимости от состава загрязнителей могут применяться природные образования (почвы, горные породы и т.д.) или иные вещества, например, производственные отходы, что удешевляет затраты на природоохранные предприятия.

Широкое применение геохимических барьеров сдерживается отсутствием методологии, позволяющей перейти от учения о геохимических барьерах к их практическому использованию.

Частным случаем этого принципа может являться разработка методов, основанных на поиске естественных участков литосферы с подобными свойствами в отношении загрязняющих веществ (Sergeev et al, 1996; Н.В. Фисун, 2003 и др). В качестве материалов для создания геохимических барьеров служат почвы, грунтовые толщи, торф и др.

Н.В. Фисун (2003) предложил подход замкнутых техногенно-гидролитосферных циклов природопользования (рис. 1.16), в котором поверхностная гидросфера и гидролитосфера рассматриваются как единая система водопользования и водоотведения. На очистных станциях качество сточных вод доводится до определенного уровня (первая ступень очистки) в расчете на последующую фильтрацию в литосфере (гидролитосферное звено цикла очистки). При этом содержание веществ, не поддающихся очистке в гидролитосфере (например, взвешенные вещества, поверхностно-активные вещества), должно соответствовать санитарно-гигиеническим показателям (Фисун, 2003).

Такой подход особенно актуален для разработки систем локализации и очистки техногенных водных потоков, образующихся на отвалах горных пород, полигонов ТБО, хвостохранищах или при обосновании выбора места размещения различных отходов (Фисун, 2003). В этом случае гидролитосфера выступает первым, а часто – единственным звеном очистки.



\* без учета загрязнения при сельскохозяйственном использовании  
 \*\* без учета выбросов автотранспорта

Рис. 1.16. Схема формирования водных потоков вещества в техногенно-гидролитосферном цикле природопользования:

1 – водные потоки ВХВ; 2-сферы биосферы; 3-отходы ресурсного цикла; 4- потоки чистых вод (Фисун, 2003)

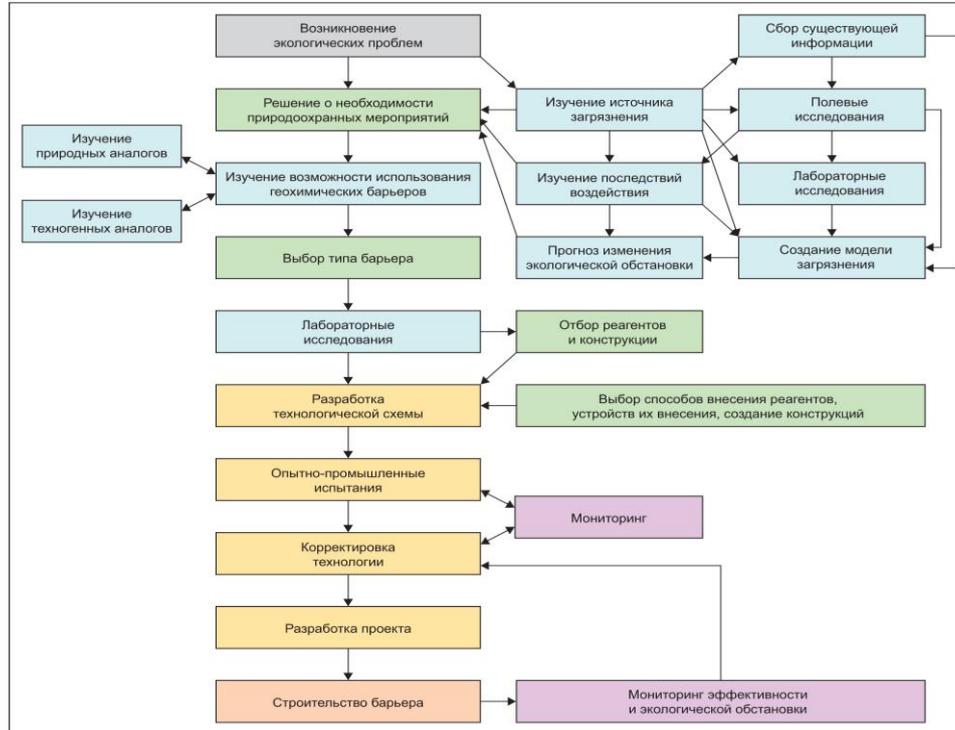
Создание искусственных геохимических барьеров для охраны окружающей среды включает в себя более широкий спектр исследований. Схематически они представлены на рис. 1.17.

При возникновении экологических проблем, связанных с миграцией загрязнителей, необходимо выявить и охарактеризовать источник загрязнения, изучить последствия и сделать прогноз изменения состояния окружающей среды. Для этого проводится сбор существующей информации и выполняются полевые и лабораторные исследования, на основании чего создается модель загрязнения.

Полученная информация позволяет оценить принципиальную возможность использования геохимических барьеров для решения возникших проблем. Полезную информацию при этом может дать изучение природных и техногенных аналогов геохимических барьеров. Для выбора типа барьера необходимо выполнить комплекс лабораторных исследований, которые позволят оценить естественные защитные свойства среды или выбрать необходимые реагенты.

После этого создается модель барьера и технологическая схема его создания: количество реагентов, способы их внесения, конструктивные особенности и т.д. В дальнейшем проводятся опытно-промышленные испытания, корректируется технология и разрабатывается проект создания барьера. В ходе эксплуатации барьера ведется мониторинг его эффективности, вносятся необходимые корректировки в технологию.

Данная схема или ее отдельные элементы были опробованы авторами на ряде объектов с различными видами техногенного воздействия. Опыт создания барьеров изложен в следующем разделе.



**Рис. 1.17** Схема методического обеспечения создания искусственных геохимических барьеров для охраны окружающей среды

### **3. ОПЫТ СОЗДАНИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОБСТАНОВКИ**

#### **3. РОССЫПНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Россыпные месторождения – важнейший и сравнительно легко доступный источник золота, алмазов, платины и др. Например, в России свыше 60% золота добывается из россыпей. Благодаря неглубокому залеганию (в среднем 15-30 м) и малой мощности (0,6-2,0 м) продуктивных пластов россыпные месторождения быстро вовлекаются в эксплуатацию и требуют для своего горнопромышленного освоения существенно меньше издержек, чем рудные.

##### **3.1. Экологические последствия разработки россыпных месторождений**

Разработка месторождений сопровождается нарушением значительных территорий, ухудшением качества водных и лесных ресурсов и весьма ощутимом ущербе ихтиофауне (Геоэкологическое обследование ..., 1992). Значительный ущерб окружающей среде оказывает сброс сточных вод с большим количеством взвешенных частиц. Технологический процесс извлечения ценных компонентов основан на максимальной дезинтеграции вещества залежи с использованием больших объемов воды. Образующиеся при промывке сточные воды содержат большое количество взвешенных частиц разного гранулометрического состава вплоть до коллоидных. Эти взвеси в большинстве случаев без глубокой очистки сбрасываются в ближайшие водотоки. Дезинтеграция вещества залежи в процессе добычи способствует переходу в сточные воды ионов макро- и микрокомпонентов.

Объемы сточных вод сопоставимы со стоком рек. Например, при разработке россыпей золота в Магаданской области ежегодно в промывочный сезон в водотоки области сбрасывается 1,0-1,2 млрд. м<sup>3</sup> производственных сточных вод только от промывки металлоносных песков (Геоэкологическое обследование ..., 1992). Аналогичное положение на многих реках Ура-

ла, Сибири, Дальнего Востока. Наблюдается резкое обострение экологической ситуации в реках бассейна р. Лены в результате интенсивной разработки россыпей (Петров , 1989; Соколова, Типтиргянов, 1989). Резкое ухудшение качества вод происходит из-за сильного загрязнения взвесями. В реках, затронутых разработкой россыпей на протяжении 10 и более лет, содержание взвешенных частиц достигает 10-15 кг/м<sup>3</sup>. Общая биомасса зоопланктона из-за повышенной мутности уменьшается в 1000 – 1500 раз, проявляются заморные и безрыбные зоны.

Исследования, проведенные на Урале А.А. Матвеевым и В.М. Волковой (1981), показали, что влияние взвешенного материала промстоков от дражных разработок россыпей оказывает на все звенья гидробиоценоза: кормовую базу рыб (фитопланктон, зоопланктон, бентос) и собственно ихтиофауну. Это приводит к ухудшению качества воды, нарушению нормального развития гидробионтов и структуры сообществ, а в итоге – к резкому обеднению видового состава и снижению репродукционных свойств водоемов. Процессы самоочищения водоемов замедлены, т.к. взвешенный материал сточных дренажных разработок сильно диспергирован. Основным классом крупности, почти не осаждающимся при отстаивании, является фракция – 0,0015 мм, содержание которой по мере прохождения каскада прудов – илоотстойников увеличивается во взвеси от 3,5 до 80%. Частицы классов крупности более 0,0015 мм в значительной мере улавливаются в отстойниках (Матвеев, Волкова, 1981).

### **3.2. Очистка сточных вод от взвешенных частиц**

Строительство очистных сооружений в районах добычи является сложной задачей, учитывая большие объемы сточных вод, отсутствие эффективных технологий, перемещения участков добычи (при дражной отработке месторождения). Использование коагулянтов для осветления промстоков возможно только в замкнутых системах, т.к. большинство реагентов оказывает вредное воздействие на жизнедеятельность водоемов. Для решения проблемы очистки сточных вод требуется разработка простых, экономически и экологически эффективных ме-

тодов, для чего могут создаваться искусственные механические геохимические барьеры.

**Природные аналоги искусственного механического барьера.** Аналогом искусственного механического барьера, который можно использовать для очистки сточных вод от взвешенных частиц, являются процессы кольматации. В результате кольматации происходит процесс заполнения порового пространства грунта более мелкими частицами, находящимися во взвешенном состоянии в фильтрующейся воде (Куприна, 1968). Кольматация происходит благодаря двум причинам (Банник, 1974) - простому механическому заполнению пор грунта и поверхностному взаимодействию частиц. Твердые взвешенные частицы суспензии могут механически задерживаться в порах грунтов, а также вступать в физико-химические взаимодействия со скелетом фильтрующегося грунта и друг с другом с образованием коагуляционных связей (Банник, 1974; Техническая мелиорация пород, 1981; Грунтоведение, 2005).

Процесс кольматации широко распространен в природе (Техническая мелиорация пород, 1981). Кольматация часто протекает под влиянием аллювиальных, делювиальных и пролювиальных процессов. Во время паводков фильтрация несущей большое количество взвешенных наносов воды в берега и дно рек и других водоемов приводит к кольматации рыхлых и скальных пород. Раскольматирование пород под влиянием обратных фильтрационных потоков не происходит, поскольку во время паводков фильтрация воды в берега и дно происходит при значительно больших градиентах, чем движение воды в реку при спаде паводков и в межень (Техническая мелиорация пород, 1981).

Кольматация песчаных грунтов широко развита, например, в Каракумах по границе песков с предгорной такырной равниной. Толща песков на дне селевого арыка имеет более сложное строение. С поверхности пески покрыты глинистой коркой, растрескавшейся в сухом состоянии на отдельные плитки. По составу это тяжелая глина, под которой лежит слой супеси, уплотненной и сцементированной глинистыми частицами. Переход супеси в нижележащий слой мелкозернистого песка

постепенный. Супесь, залегающая между мелкозернистым песком и покрывающей его глинистой коркой, есть не что иное, как слой закольматированного песка. Глинистые и пылеватые частицы, содержащиеся в селевых потоках, проникали в поверхностную толщу песка вместе с током фильтрующей их воды и закольматировали его. Это привело к снижению водопроницаемости и образованию на поверхности глинистой корки.

Кольматация отмечается также в каналах, водоемах, водохранилищах и других сооружениях. В каналах потери на фильтрацию резко снижаются, если воды, текущие по каналам, несут с собой взвешенные глинистые частицы. Это характерно для каналов, построенных в гравелисто-галечниковых и песчаных грунтах. Процесс кольматации активизируется в результате строительства плотин, способствующих осаждению взвешенных частиц (Техническая мелиорация пород, 1981).

**Принцип создания барьеров.** Механические геохимические барьеры играют существенную роль в формировании россыпных месторождений (Билибин, 1955). Общий случай механической миграции вещества при формировании и разработке россыпных месторождений показан на рис. 3.1. Нам представляется возможным использование аналогичных процессов аккумуляции твердого вещества для очистки поверхностных вод от взвешенных частиц. Создание искусственных барьеров возможно в непосредственной близости от источника загрязнения, что существенно сокращает зону влияния месторождения на окружающую среду.

Одним из возможных способов удаления взвешенных частиц могут быть искусственные, а в ряде случаев и естественные механические геохимические барьеры, предусматривающие пропускание сточных вод через фильтры из местных грунтов и отвалов.

Подобные механические геохимические барьеры применяются для очистки от взвешенных частиц вод, образующихся при угледобыче (Лесин, 1986). Исследования, проведенные Ю.В. Лесиным, показали, что наиболее простую конструкцию имеют фильтры, размещенные в естественных или искусственных выемках (оврагах, логах, старых горных выработках и т.п.).

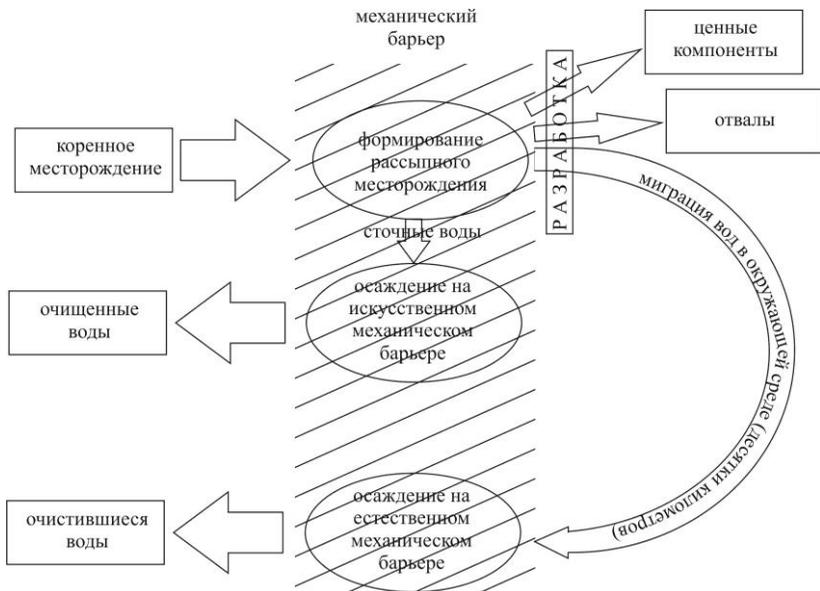


Рис. 3.1. Механическая миграция вещества при формировании и разработке россыпных месторождений

В этом случае фильтрующий массив по ширине ограничивается стенками выемок, а ниже его по выемке возводится водонепроницающая дамба для сбора осветленной воды (рис. 3.2).

Промышленная проверка эффективности работы фильтров показала, что даже при неблагоприятных условиях (в период таяния снега) качество воды после очистки по всем показателям удовлетворяет существующим требованиям.

Эффект частичной очистки стоков отмечался на Ленских россыпных месторождениях золота при возведении низконапорных дамб (рис. 3.3) (Ершов, 2005). На россыпях бульдозерным способом возводились низконапорные дамбы различной конфигурации. Отсыпка велась поэтапно. На первом этапе из вскрышных пород, обладающих достаточной водонепроницаемостью, сооружалась первоначальная дамба высотой до 2-2,5 м, подпор которой позволяет организовать обратное водоснабжение промывочной установки. В дальнейшем, в процессе отра-

ботки россыпи, путем разваловки эфельных хвостов происходит периодическое наращивание дамбы.

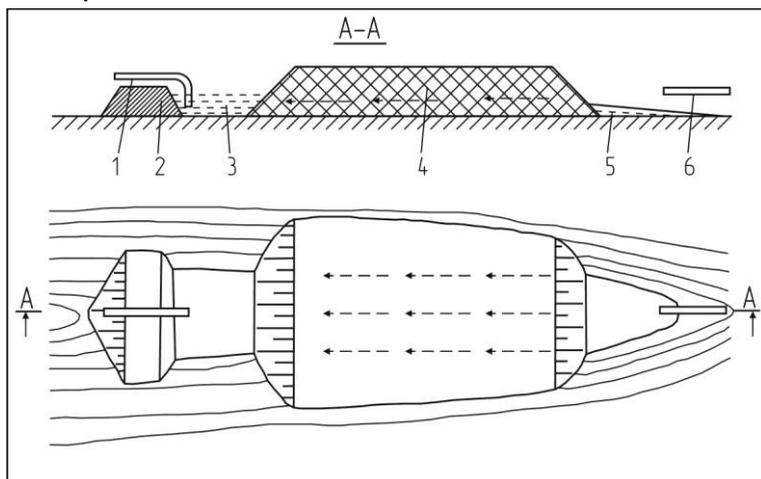


Рис. 3.2. Схема устройства фильтра:

1 — трубопровод для отвода очищенной воды; 2 — дамба; 3 — водосборник очищенной воды; 4 — фильтрующий массив; 5 — водоприемник; 6 — трубопровод для подвода загрязненной воды. Стрелками показано направление движения воды (Лесин, 1986).

Поэтапное возведение наращиваемой дамбы обвалования из отходов промывки, как и возведение первоначальной дамбы, осуществлялось различными способами в зависимости от наличия необходимого для отсыпки объема грунта и организации бульдозерных работ. Это же предопределяло и конфигурацию откосов (Ершов, 2005).

Возведение таких дамб гарантирует устойчивость их оснований и боковых поверхностей, а также способствует снижению фильтрационных потерь. Смещение оси наращиваемой дамбы при ее отсыпке способствует увеличению безопасности бульдозерных работ в результате оставления бермы вдоль гребня первоначальной дамбы и на 15—25% повышается эффектив-

ность осветления сточных вод за счет удлинения фильтрационного пути.

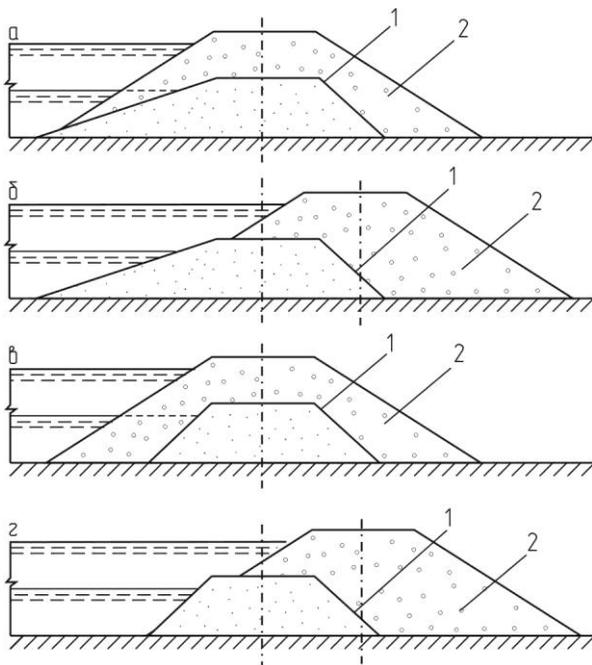


Рис. 3.3. Схемы возведения низконапорных дамб:

1 — первоначальная дамба; 2 — наращиваемая дамба обвалования (Ершов, 2005)

**Опытные работы** по созданию механических барьеров проводилась нами в бассейне р. Вишеры (Пермский край), где ведется добыча алмазов. До недавнего времени гидрэкосистема верхней Вишеры, удаленная от промышленных объектов, практически не испытывала техногенной нагрузки. Ее гидрохимические параметры формировались посредством природных факторов и могли рассматриваться в качестве эталонов экологического благополучия. Высокая чистота природных вод обусловила формирование в акватории р. Вишеры своеобразного и насыщенного в видовом отношении ихтиоценоза, в составе кото-

рого доминируют ценные промысловые виды рыбы – хариус, таймень, голец и др.

Бассейн р. Вишеры слагается отложениями рифея, венда, ордовика, силура, девона, карбона и перми. В районе проявляется современный и древний карст. Закарстованы трещиноватые карбонатные породы силура, девона, карбона и нижней перми общей мощностью до 4000 м. С перекрытым подаллювиальным и подфлювиогляциальным карстом связаны образовавшиеся на механических барьерах, погребенные месторождения алмазов в эрозионно-карстовых депрессиях (Максимович, Кропачев, 1969). Отложения, заполняющие депрессии, включают песчаник, кварцито-песчаник, кварц, кремль, известняк, доломит.

Разрабатываются месторождения дражным и гидромеханическим способами, для чего применяются драги и сезонные обогатительные фабрики. Драгами и фабриками извлекают часть тяжелой фракции, содержащей алмазы. В реки сбрасываются валунно-галечные и песчано-глинистые фракции, образующие отвалы высотой несколько метров. С целью поддержания необходимого уровня воды для плавучих драг на реках сооружаются плотины.

Экологические последствия горных работ обусловлены генетической связью россыпного месторождения с речной сетью и особенностями технологии добычных работ, заключающиеся в извлечении тяжелой фракции посредством промывки рыхлой вмещающей породы водой в месте ее залегания. Промывка россыпи – один из наиболее водоемких процессов горных работ.

По данным анализов водных вытяжек из грунтов, в отвалах наблюдается высокое содержание железа (до 9,9 мг/кг), нитритов (до 1,6 мг/кг), аммония (до 11 мг/кг). Содержание железа в водных вытяжках тем больше, чем моложе возраст отвала. Источником железа служат железосодержащие минералы отвалов, что подтверждается рентгеноструктурным анализом грунта, отобранного из отвалов драги в месте слияния рек Бол.Колчим и Чурочная. В составе тяжелой фракции присутствуют гетит (31%), гематит (35%) и магнетит (4%).

Донные отложения максимально загрязнены на участках рек, находящихся вблизи участков работы драг. Вниз по течению концентрация загрязняющих компонентов уменьшается. Так, для р.Колчим содержание железа в водной вытяжке донных отложений уменьшается в пять с лишним раз. Химический анализ пульпы драг и сезонной обогатительной фабрики указывает на повышенное содержание железа, в 6 - 12 раз превышающее ПДК. В реках ниже драг отмечается увеличение концентрации сульфатов, хлоридов, нитратов, нитритов, аммония, кремния. Содержание железа в воде до 25 раз превышает ПДК (Максимович, Макарова,1994).

Для очистки от взвешенных частиц сточных вод предложено использование грунтовых плотин – классического механического геохимического барьера. Исследования возможности очистки сбрасываемой воды от взвешенных веществ с помощью грунтовых плотин были проведены на участке сброса драги на р. Рассольной. Для плотин использовались дражные отвалы, находящиеся здесь же в долине реки (рис. 3.4). Концентрация взвешенных веществ в р. Рассольная в зоне влияния драги, в зависимости от количества атмосферных осадков, изменялась от 0,183 до 12 г/л, что во много раз превышает фоновые значения.

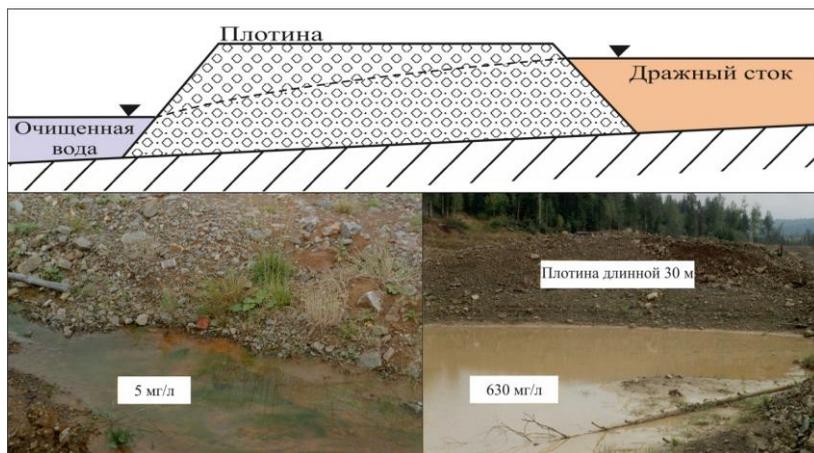


Рис. 3.4. Очистка дражных стоков от взвешенных веществ

Опытные работы показали, что, в зависимости от длины пути фильтрации и материала плотин, концентрация взвешенных веществ снижается в десятки и сотни раз (табл. 3.1). При уменьшении содержания взвешенных веществ следует ожидать снижения концентрации железа и других загрязняющих компонентов, поскольку их содержание, как было показано выше, находится в тесной зависимости от содержания взвешенных веществ.

Таблица 3.1

Снижение концентрации взвешенных веществ в стоках драги при фильтрации через грунтовые плотины

Длина плотины, м	Исходная концентрация, мг/л	Концентрация ниже грунтовых фильтров, мг/л	Снижение концентрации, раз
30	183	8	22,9
30	630	5	126
10	630	161	3,9
30	3220	286	112,6
5	12000	6750	1,7

Как показали эксперименты, проведенные Ю.В. Лесиним (1986), зависимость концентрации взвешенных частиц  $C_x$  от длины пути фильтрации  $x$  имеет вид

$$C_x = C_o * \exp(-\eta x),$$

где  $C_o$  — начальная концентрация взвесей;  $\eta$  — показатель фильтрования.

Показатель  $\eta$  характеризует интенсивность осаждения взвесей и определяется размерностью фракции грунтов, используемых в фильтрующей плотине и скоростью фильтрации воды.

По экспериментальным данным для плотин из пород дражных отвалов минимальное значение этого показателя составило 0,015, максимальное — 0,170. Расчеты оптимальной длины фильтрующей плотины производились по среднему значению показателя, которое составило 0,091.

Оптимальная длина фильтрующей плотины, позволяющая снизить более чем на 90% содержание взвешенных веществ, со-

ставляет около 30 м. При такой длине плотины расчетная очистка воды от взвешенных веществ при начальной концентрации менее 600 мг/л будет производиться до значений ниже ПДК.

Заиливание нижних слоев при эксплуатации фильтрующей плотины приводит к повышению уровня воды в верхнем бьефе, в результате включаются в работу верхние слои плотины. Расчеты срока эксплуатации плотины (время заполнения порового пространства взвешенными веществами на 75 %) показывают, что при условии среднего расхода реки он составляет ориентировочно 40 сут. На сезон добычи необходимо сооружение 4 таких плотин, что составляет около 3 тыс. м<sup>3</sup> перемещенного грунта.

В ряде случаев для очистки от взвешенных частиц возможно использование естественных механических барьеров. Сточные воды могут пропускаться, например, через закарстованные массивы, аллювиальные отложения определенного гранулометрического состава и др. При строительстве плотин может быть использован опыт, накопленный в гидротехническом строительстве (Петров и др., 1994). Учитывая низкую себестоимость и технологическую простоту создания, механические геохимические барьеры на основе грунтовых плотин могут использоваться в других отраслях промышленности, где требуется очистка вод от взвешенных частиц.

#### 4. УГОЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Добыча угля является важнейшим источником развития экономики многих стран. Общегеологические мировые ресурсы угля оцениваются в 14,8 трлн.т, разведанные – в 1,2 трлн.т (Максаковский, 1999). России занимает 3-е место по запасам угля. В энергетическом балансе уголь составляет 20-30%. В последние годы значение угля возрастает из-за высокой стоимости других энергетических ресурсов (Огородникова, Николаева, 2004). Согласно энергетической стратегии России (2009), рост добычи угля с 299 млн. т в 2005 г. увеличится до 430 млн. т в 2020 г. и до 520 млн. т в 2030 г. Предусматриваются более высокие темпы роста потребления угля по сравнению с другими видами органического топлива (Энергетическая стратегия России, 2009). Это приводит к нарастанию экологических проблем в угольных регионах и необходимости поиска новых эффективных и дешевых методов улучшения состояния окружающей среды. Такие технологии могут создаваться на основе геохимических барьеров (Максимович, 2001).

Среди отраслей горнодобывающей промышленности воздействие угольной промышленности на окружающую среду является одним из наиболее сложных и интенсивных (Диколенко, 2003). Экологические проблемы при разработке угольных месторождений связаны с извлечением на поверхность значительных объемов подземных вод, больших масс углесодержащих пород и с выделением газов из разрабатываемого массива.

При добыче каждой тысячи тонн угля шахтным способом на поверхность поступает в среднем 100-115 м<sup>3</sup> породы, а при карьерной добыче требуют размещения 3,6 тыс.м<sup>3</sup> вскрышных пород (Тютюнова, 1987). Доля угольной отрасли по выбросам загрязняющих веществ в атмосферу на 2004 г. составляет 4,5 % выбросов промышленности Российской Федерации в целом, по сбросу сточных вод в водные объекты – 7,5% и 55,5% образующихся отходов промышленности. При этом сброс сточных вод и образование отходов растут (табл. 4.1).

Таблица 4.1

**Воздействие угольной промышленности на окружающую среду (по данным Государственного доклада, 2006)**

Характер воздействия на окружающую среду	2002	2003	2004
Выброс загрязняющих веществ в атмосферный воздух, тыс.т.	819,5 (5,0%)*	763,9 (4,8%)	757,3 (4,5%)
Сброс загрязненных сточных вод в поверхностные водоемы, млн.м <sup>3</sup>	394,6 (6,3%)	371,5 (6,3%)	413,8 (7,3%)
Образование отходов, млн.т.	1053,7 (52,9%)	1243,4 (48,3%)	1442,9 (55,5%)

Примечание: в скобках показана доля от суммарного показателя для промышленности РФ в целом

В 2003 г. угольными предприятиями сброшено в водные объекты 371,5 млн.м<sup>3</sup> загрязненных сточных вод, из них 31% без очистки (Государственный доклад "О состоянии и охране окружающей среды Российской Федерации в 2003 году"). В 1998 г. в поверхностные водоемы поступило 4355,8 т органических соединений, 117,1 т нефтепродуктов, в целом по отрасли общая величина сухого остатка составила 660537,8 т, сброс общего железа – 4438,5 т. Максимальное количество железа (91%) поступило в водоемы Уральского региона (Каплунов и др., 2001).

#### **4.1. Геохимические особенности угленосных формаций и экология**

Угленосные формации занимают 15% территории суши. Специфика воздействия угледобычи на окружающую среду во многом определяется вещественным составом и состоянием разрабатываемой толщи, отражающих, в свою очередь, геохимические процессы седиментогенеза, катагенеза, гипергенеза (вторичного окисления), которыми подвергалась угленосная толща. Использование историко-геологического подхода в экологии (Максимович и др., 2000, 2002), включающее рассмотрение геохимических особенностей формирования угленосных формаций, позволяет понять особенности техногенных процессов, сопровождающих добычу угля, и определить стратегию разработки природоохранных мероприятий.

#### 4.1.1. Основные стадии и процессы формирования

В процессе формирования угленосной формации происходит существенное изменение окислительно-восстановительных, кислотно-щелочных условий, давления, температуры и др., что меняет подвижность и особенности концентрации элементов.

На этапе **седиментогенеза** углеобразование связано с возникновением и эволюцией растительности. Вещественный состав толщи определяется тектоническими и фаціальными условиями, составом пород сноса. Для платформенных формаций характерна хорошая сортировка по минеральному составу материала с мелкой и средней зернистостью, т.е. механические геохимические барьеры хорошо выражены. Геосинклинальные формации отличаются значительно худшей дифференциацией минерального и гранулометрического состава. Минеральный состав песчаных отложений определяется, главным образом, составом пород областей сноса. Для глинистых отложений эта зависимость выражена слабее. Здесь ведущую роль играют фаціальные условия. Для морских обстановок характерен гидрослюдистый и гидрочлоритовый первоначальный составы. Для лимнических обстановок типичны каолинитовые и каолин-гидрочлоритовые глины (Металлогения и геохимия ..., 1988).

В седиментационных бассейнах активно протекают геохимические и биогеохимические процессы. Например, растительные организмы-торфообразователи извлекают из растворов сульфат-ион, сера которого переходит в состав аминокислот, белков, цистеина и метионина. Так накапливается первичная конституционная сера, которая без изменения содержания переходит в состав бурого и каменного углей (Металлогения и геохимия ..., 1988; Штах и др., 1978).

Дальнейшие преобразования угленосной толщи (на этапе **диагенеза**) характеризуются следующими признаками (Металлогения и геохимия ..., 1987):

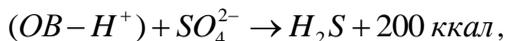
- восстановительной средой, высоким содержанием углекислого газа и органических кислот;
- формированием минеральных новообразований;

- высокой сорбционной активностью органического вещества;

- инфильтрационным привнесом в толщу элементов, подвижных в окислительной обстановке;

- развитием сульфатредукции.

Сульфат-редукция в бассейнах, содержащих сульфат-ионы, осуществляется по следующей схеме (Кизильштейн, 1975):



где OB - органическое вещество.

Следующая стадия углеобразования - **катагенез** характеризуется разнообразными геохимическими условиями и процессами. Преобразование осадков происходит преимущественно в нейтральных, реже слабокислой или слабощелочной среде. Высокая восстановительная емкость отложений обусловлена значительным содержанием закисного железа и органики. Восстановительная обстановка с высокой подвижностью двухвалентного железа приводит к его перераспределению в пластах - образуются сидеритизированные горизонты, вторичная пиритизация. Железо может выноситься за пределы угленосной толщи, что ведет к осветлению песчаных отложений и формированию осадочных железных руд на ее периферии.

Наблюдается каолинизация алюмосиликатов, возможны различные катагенетические процессы - оруденение, вследствие гидротермальной деятельности, монтмориллонитизация вулканогенно-осадочных пород. Появляется высокая подвижность кальция и вынос его из толщи в результате образования бикарбонатов, отмечается цементация пород осадочными карбонатами, кремнеземом, железом и их переход в минеральную форму. Снижается физико-химическая активность органической части углей, вследствие чего уменьшается содержание элементов, связанных с органической частью, происходит их вынос или переход в минеральную форму.

В зоне раннего **гипергенеза** при появлении сульфат-иона в поровых водах возможна его редукция до сероводорода. В

итоге появляются сульфиды железа - пирит, марказит, выполняющие трещины в угольных пластах и вмещающих породах.

Под влиянием положительных тектонических движений и эрозионных процессов угольные пласты могут попадать в зону аэрации и подвергаться воздействию вод, несущих окисляющие агенты, что приводит к развитию вторичных окислительных процессов. Метан и другие газы глубокозалегающих угольных формаций вследствие разрушения перекрывающих толщ начинают мигрировать и, в конечном счете, выносятся из угольной толщи. Угленосные отложения попадают в обстановку, резко отличную от условий их формирования.

Процессы окисления, которые можно рассматривать как начало гипергенных изменений толщи, сопровождаются выделением тепла, протекают самопроизвольно и приводят к уменьшению свободной энергии системы (Аммосов, 1965). Зона окисления в ряде случаев достигает глубин 100 м и более. Основными факторами, определяющими интенсивность процессов окисления, являются климат, скорость эрозионных процессов, условия залегания пород, стадия метаморфизма углей, их состав и трещиноватость.

Рассмотрим в качестве примера процессы окисления **сернокислотное выветривание**. В результате окисления пирита образуются сульфаты двухвалентного железа и серная кислота. При содержании пирита более 4 % и отсутствии минералов, способных нейтрализовать серную кислоту (например, карбонатов), воды приобретают кислую реакцию ( $\text{pH}=2-3$ ) и сульфатный состав. Высокое содержание сульфидной серы, увеличение водопритока, воздухообмена и объема пород, вовлеченных в геохимические процессы, провоцируют сернокислотное выветривание.

Возникающий сернокислотный процесс увеличивает подвижность многих элементов (железа, алюминия, меди и др.). При разгрузке сернокислых вод на поверхности земли образуются сульфаты калия, железа и алюминия в виде

минералов: ярозит  $KFe^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$ , алуноген  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$ , ромбоклаз  $HFe^{3+}(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  и др.

Разработка месторождений усиливает развитие окислительных процессов в угленосных толщах. Наибольшее влияние на формирование техногенно-геохимических обстановок оказывают элементы с высокими концентрациями в угольной толще.

#### **4.1.2. Основные химические элементы и формы их нахождения**

В углях и вмещающих породах содержание многих элементов превышает 1 %. К ним относятся углерод, водород, кислород, азот, кремний, алюминий, железо, кальций, магний, калий, натрий и сера. В углях установлено более 50 малых элементов, причем 12 из них имеют концентрации, в 10-1000 раз превышающих фоновые (Металлогения и геохимия ..., 1987, 1988; Введение в металлогению ..., 1997). Из перечисленных элементов наибольшую роль в техногенном преобразовании геологической среды играет сера, входящая в состав как органического, так и минерального вещества.

**Сера.** Содержание серы в угольном веществе достигает 20 %, среднее для месторождений территории бывшего СССР составляет 1,5 %, что в 50 раз выше ее кларка в земной коре и в 10 раз больше среднего содержания в осадочных породах. В бассейнах Европейской части среднее содержание серы составляет 3,8 %, Сибири - 2,7 %, Казахстана - 2,0 %, Приморья - 0,4 %. Сера находится в сульфидной, органической, сульфатной и элементарной формах.

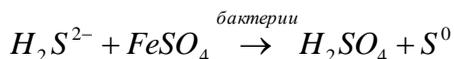
На долю сульфидной серы приходится около половины валового ее содержания. Наиболее распространены в углях сульфиды железа – пирит  $FeS_2$ , реже марказит  $FeS_2$  и тонкодисперсная метакolloидная разновидность этих минералов - мельниковит. Среди сульфидов встречаются сфалерит  $ZnS$ , галенит  $PbS$ , халькопирит  $CuFeS_2$ , пирротин  $FeS$  (Штах и др., 1978). Содержание сульфидов в углях

составляет 0,02-6,5 %. Происхождение сульфидной серы связывают с деятельностью сульфатвосстанавливающих бактерий (Кизильштейн, 1975; Юровский, 1960).

Органическая сера входит в состав меркаптановых, тиофановых и дисульфидных групп. Валовое ее содержание составляет 1,1-1,6 %.

Сульфатная сера находится в большинстве случаев в форме гипса, реже барита. Содержание ее в неокисленных углях - 0,1-0,5 %. В окисленных углях содержание сульфатной серы увеличивается и появляются новые формы: ярозит  $KFe^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$ , сульфаты железа и алюминия.

Элементарная сера установлена на отдельных месторождениях, например, в Донбассе и Кузбассе. Ее содержание составляет 0,03-0,2 % (Чесноков и др., 1987). Образование ее связано с деятельностью анаэробных бактерий (Кизильштейн, 1975):



Углерод, водород, азот и кислород входят в состав органического вещества углей и вмещающих пород.

**Углерод.** Содержание этого элемента в угле - 65-95 %. Основу составляют органические соединения и его элементарная форма (углерод, графит). Неорганические соединения с содержанием до 2 % углерода представлены в основном сидеритом ( $FeCO_3$ ) и кальцитом ( $CaCO_3$ ).

**Водород.** Содержание водорода в углях 0,8-6,2 % и снижается с увеличением степени метаморфизма. Этот элемент присутствует в органической части в виде воды, в сорбированном состоянии в виде метана.

**Азот.** В углях содержится 0,6-2,5 % азота, что значительно выше его кларка в земной коре (0,002 %). Азот связан с различными органическими соединениями.

**Кислород.** Концентрация кислорода, составляющая 1,2-2,5 %, увеличивается с повышением степени метаморфизации и при вторичном окислении угля. В органической части кислород находится в составе гидроксильных и карбонильных групп. В

минеральной части он связан в окислах, силикатах, алюмосиликатах, карбонатах, сульфатах и воде (Металлогения и геохимия ..., 1987).

Алюминий, кремний, железо, кальций, магний, калий и натрий представляют минеральную часть угленосных толщ.

**Алюминий.** Содержание глинозема в сухом угле достигает 0,5-10 %. Большая часть его связана с глинистыми минералами: иллит, галлуазит  $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8(H_2O)_4$ , нонтронит  $Fe_2^{3+}[(OH)_2 Al_{0,33}Si_{3,67} \times O_{10}]^{0,33} \cdot Na_{0,33}(H_2O)_4$ , монтмориллонит, среди которых типоморфным является каолинит  $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$ . На отдельных месторождениях встречаются гиббсит  $Al(OH_3)$ , диаспор  $AlO(OH)$ , мелилит  $(Ca, Na)_2(Al, Mg)(Si, Al)_2O_7$ , давсонит  $NaAl(CO_3)(OH)_2$  и другие минералы. В зонах окисления углей встречаются калиевые квасцы, алуноген  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$ .

**Кремний**, содержание которого в углях достигает 1,6-12 %, входит, в основном, в состав кварца  $SiO_2$  и его разновидностей. В меньшей степени кремнезем концентрируется в виде глинистых минералов.

**Железо** содержится в углях в количестве 0,6-3,8 % при среднем значении 1,5 %. Оно играет значительную роль в окислительно-восстановительных процессах, влияет на миграцию ряда элементов, является катализатором процессов преобразования органических веществ. Основная форма нахождения – пирит  $FeS_2$ , реже марказит  $FeS_2$ , сидерит  $FeCO_3$ , органические соединения. Пирит, как правило, приурочен к бассейнам с высокосернистыми углями, сидерит – к низко- и среднесернистым. В зонах окисления углей типичным железосодержащим минералом является ярозит  $KFe^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$ , встречаются и другие сульфаты, окислы и гидроокислы железа.

**Кальций, магний.** Содержание кальция в углях

составляет 0,2-3,8%, магния - 0,12-0,6%. В состав углей эти элементы входят в виде карбонатов – кальцита  $CaCO_3$ , доломита  $CaMg(CO_3)_2$ , анкерита  $CaFe(CO_3)_2$ , магнезита  $MgCO_3$ , которые имеют, как правило, вторичное происхождение. Сульфаты (гипс  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) встречаются реже. В бурых углях и в зонах вторичного окисления углей кальций содержится в виде гуматов.

**Натрий и калий.** Содержание этих элементов в углях равно соответственно 0,1-0,9 % и 0,04-3,0 %. Калий, в основном, связан алюмосиликатами. Натрий присутствует в минеральной и органической частях углей, причем на некоторых месторождениях отмечается содержание натрия до 15 %. Минерализация вод на таких месторождениях достигает 10 г/л. Натрий органической части углей находится в сорбированном состоянии в водорастворимых формах в виде галита  $NaCl$ , мирабилита  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  (Металлогения и геохимия ..., 1987; Штах и др., 1978).

В качестве микрокомпонентов в углях обнаружены почти все химические элементы, кроме инертных газов, металлов платиновой группы, некоторых радиоактивных и редкоземельных элементов. Общее содержание микрокомпонентов в углях, как правило, не превышает 0,1%. Есть месторождения, в которых содержание микрокомпонентов в сотни-тысячи раз выше, чем в их кларках в осадочных породах. Например, содержание лития, скандия в 550, 360 раз, а тантала и рубидия - в 900 раз выше кларковых. Такие элементы, как мышьяк, ртуть, фтор, свинец, молибден, хром и др. наиболее опасны для окружающей среды (Комплексное использование ..., 1988).

Преобладающую часть **минеральных включений** в углях составляют сульфиды (пирит  $FeS_2$ , марказит  $FeS_2$ ), окислы (гематит  $\alpha-Fe_2O_3$ , магнетит  $Fe_3O_4$ , кварц, рутил), карбонаты (кальцит, доломит, сидерит), силикаты и алюмокислоты (каолинит, монтмориллонит, иллит, гидрослюда, полевые шпаты), сульфаты (гипс, роценит и др.); в меньшей степени органи-

минеральные соединения (элементоорганические соединения, комплексные гуматы); хлориды (NaCl, KCl).

Например, для углей Экибастузского бассейна характерно присутствие алюмосиликатов (каолинит), кварца, сидерита, полевых шпатов (альбит, ортоклаз). Аналогичный состав характерен для углей Кизеловского бассейна, в которых отмечено значительное количество пирита (до 8,7%).

#### **4.2. Экологические проблемы добычи и использования угля**

Рассмотренные особенности образования угленосных толщ и их состав определяют основные экологические проблемы угольных бассейнов, поскольку извлекаемые из недр вещества и продукты их переработки, нередко, химически неустойчивы в условиях земной поверхности. Контрастность природных и техногенных геохимических условий приводит к интенсивной миграции вещества и развитию различных химических и физико-химических процессов, которые существенным образом могут повлиять на свойства пород, изменить состав подземных вод, воздействовать на инженерные сооружения (Воронкевич 1980, 1984; Горбунова и др., 1992; Максимович, Горбунова, 1990; Тютюнова и др., 1988; Matess. et al., 1988; Maximovich et al., 1994).

Рассмотрим основные источники загрязнения окружающей среды, образующиеся при добыче, обогащении и использовании угля.

**Твердые отходы.** Одним из основных источников загрязнения окружающей среды являются твердые отходы – отвалы, образующиеся при добыче и переработке угля. Породы, идущие в отвал, формируются за счет проходки выработок (52%), их ремонта и восстановления (48%), они складировются вблизи стволов шахт в виде терриконов высотой до 60-80 м и отвалов хребтовидной формы (92%), а также плоских отвалов (8%). Отвалы состоят из аргиллитов на 60-80 %, алевролитов 10-30%, песчаников 4-10%, известняков до 6%, пирита до 10%, угля 6-20%, содержат древесину, металлические предметы (трубы, провода и др.) (Айруни, 1979; Миронов, 1982). Породы неодно-

родны по гранулометрическому составу, имеют размер от глинистых частиц до глыб.

Извлечение горных пород на поверхность из зоны горного давления и кислородного дефицита сопровождается активизацией таких процессов, как физическое выветривание, окисление, растворение, гидролиз, гидратация и др. Это обуславливает возникновение растворимых и нерастворимых продуктов, негативно влияющих на окружающую среду и инженерные сооружения.

**Выветривание.** Перемещение горных пород из зоны кислородного дефицита, разгрузка их от горного давления создают условия, при которых осуществляется техногенное выветривание. В зоне выветривания техногенные грунты следует рассматривать как сложные системы, в которых образуются растворимые и нерастворимые продукты, влияющие на окружающую среду и инженерные сооружения.

Интенсивность выветривания техногенных грунтов значительно выше естественных. Кроме геохимического контраста это связано с неоднородным гранулометрическим составом, невысокой плотностью грунтов и, как следствие, высокой проницаемостью для воды и газа. Рассмотрим основные процессы, сопровождающие выветривание.

*Механическое выветривание.* Разрушение обломков пород происходит под влиянием нагрузки, вышележащих пород, замораживания, кристаллизации солей, горении. Высыхание – увлажнение также сопровождаются разрушением пород за счет давления, возникающего при набухании и усадке слоистых силикатов. В результате механического выветривания увеличивается удельная поверхность обломков, повышается плотность, снижается проницаемость.

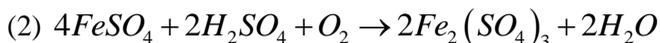
*Химическое выветривание.* В грунтах, под влиянием кислорода воздуха, атмосферных осадков и грунтовых вод осуществляются первичные геохимические процессы: окисление, растворение, выщелачивание, метасоматоз, гидролиз, гидратация. К вторичным процессам можно отнести горение, кислотное растворение.

**Окисление.** Общая направленность процессов преобразо-

вания пород отвалов определяется существенным изменением окислительно-восстановительного потенциала среды — сменой восстановительной обстановки, характерной для большей части угленосных отложений уже на небольшой глубине, окислительной при извлечении их на поверхность. Воздействие кислорода и воды приводит к интенсивному выветриванию пород. Продукты этого процесса транспортируются подземными и поверхностными водами на значительные расстояния (Баньковская, Максимович, 1989).

Окислению подвергаются сульфиды и другие минералы с закисными формами атомов.

Физико-химическая модель сернокислотного выветривания может быть представлена в следующем виде:



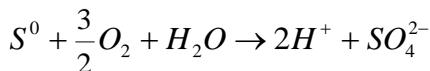
Скорость окисления пирита определяется второй стадией, которая зависит от скорости поступления в реакционную зону кислорода.

Реакция (1) осуществляется в основном чисто химическим путем. Реакция (2) протекает при участии микроорганизмов *Thiobacillus ferrooxidans*. Основная роль в микробиологическом окислении соединений серы до сульфатов принадлежит тионовым бактериям. Обладая мощным ферментативным аппаратом, они по своей окислительной активности могут превалировать над процессами химического окисления сульфидов металлов, элементарной серы, сульфата закиси железа (Головачева, 1984; Заварзин, 1972; Крамаренко, 1983; Максимович, Горбунова, 1990). Образующийся сульфат окиси железа действует на пирит ( $FeS_2$ ) как сильный окислитель. В процессе окисления образуется значительное количество серной кислоты, формируются сернокислые обстановки. Схема сернокислого внутривидового выветривания представлена на рис. 4.1.

Окисление сульфидов железа сопровождается гидролизом с образованием нерастворимого гетита и серной кислоты. Вы-

деляющаяся теплота повышает температуру по некоторым данным до уровня самовозгорания.

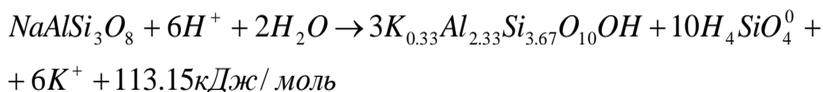
Серосодержащие органические соединения в процессе биохимического окисления дают серную кислоту (Тютюнова, 1987). Биохимическое окисление элементарной серы происходит при участии *Thiobacillus ferrooxidans* по схеме



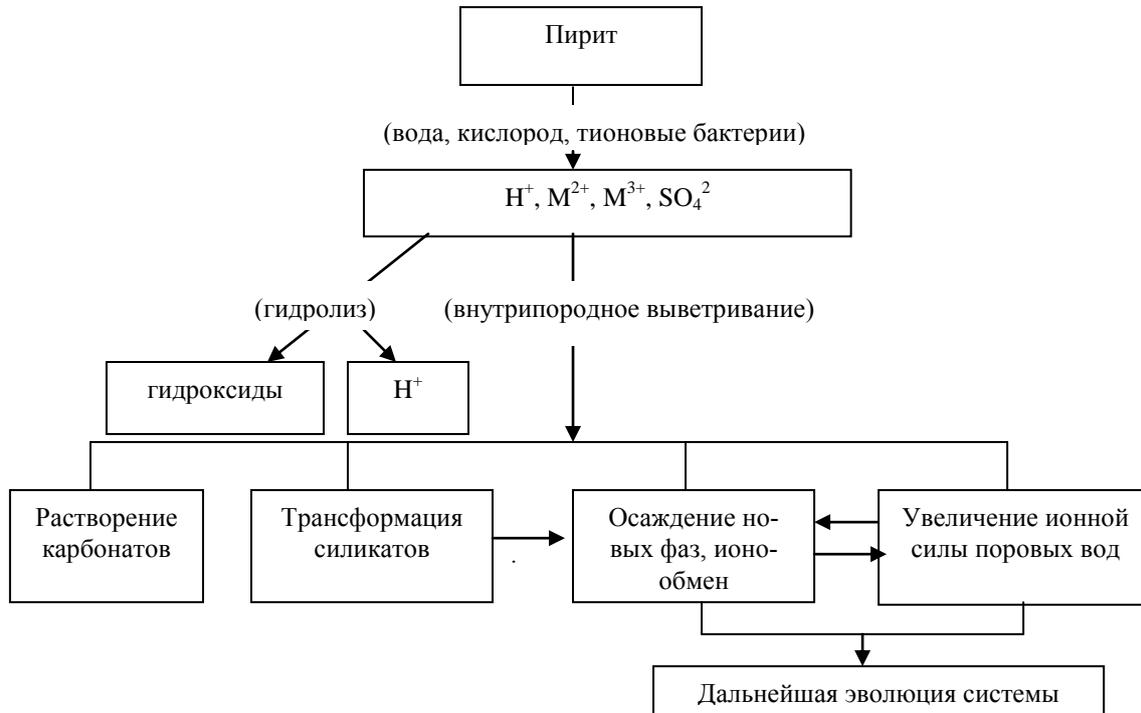
В результате указанных процессов среда подкисляется серной кислотой до pH 1,5-3,5. Наличие в грунтах  $CaCO_3$  снижает скорость окисления пирита.

**Гидролиз.** Основным источником ионов водорода, участвующих в этом процессе, служит серная кислота. Меньшая часть ионов  $H^+$  и  $OH^-$  образуется при диссоциации воды.

Техногенный гидролиз, как и естественный, протекает стадийно. Преобладающими являются экзотермические реакции с небольшим тепловым эффектом. В первую очередь, гидролизу подвергаются хлорит, альбит, анортит и иллит, в меньшей степени микроклин (Тютюнова, 1987). Например, гидролиз альбита идет по схеме

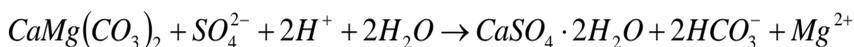
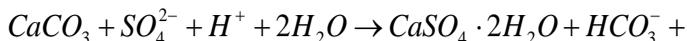


В процессе гидролиза образуются нерастворимые продукты и происходит экстрагирование растворимых соединений. Нерастворимые продукты реакции образуют на поверхности минерала буферный слой. От скорости диффузии  $H^+$  или  $OH^-$  через данный слой зависит скорость гидролиза, растворимые соединения мигрируют за пределы техногенных грунтов.

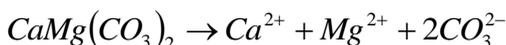


**Рис. 4.1.** Схема сернокислотного выветривания (по Воронкевичу, 2005)

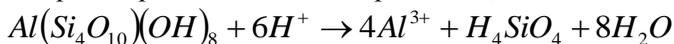
**Метасоматоз.** Метасоматические замещения минералов осуществляются в процессе образования нерастворимых продуктов окисления, гидролиза, гидратации, например, пирит замещается гетитом, ортоклаз - каолинитом. Метасоматоз возможен при воздействии растворимых продуктов выветривания на минералы грунтов. По Ф.И.Тютюновой (1987) в техногенных грунтах преобладают анионное замещение:



**Растворение.** На первом этапе выветривания под влиянием атмосферных осадков растворяются хлориды и некоторые сульфаты. При pH 5–6 растворяются и карбонаты по схеме:



**Кислотное растворение.** Появление кислых продуктов выветривания и снижение водородного показателя до 3 является причиной растворения не только карбонатов, но и силикатов:



**Выщелачивание.** Извлечение из кристаллической решетки атомов без ее разрушения приводит к изменению свойств минералов. Например, при выщелачивании калия иллит приобретает способность к набуханию. Из хлоритов при pH 5–6 выщелачивается  $Mg^{2+}$ , и они превращаются в смектиты.

Породы шахтных отвалов в результате процессов выветривания приобретают зональное строение. Виггеринг (Wiggering, 1986) установил зональность в распределении продуктов механического выветривания в отвалах Рура. Продукты замерзания-оттаивания через 3 года образуют горизонт мощностью 20 см, высыхания-увлажнения – до нескольких сантиметров.

Грюнер Д.Б. и Худ В.С. (Gruner, Hood, 1981) для угольных отвалов в шахте Иллинойс (США) выделил три зоны грунтов по характерным реакциям: верхняя – зона преобладания реакций окисления и гидролиза сульфатов, силикатов; средняя – зона

вторичных реакций, таких как кислотное растворение глинистых минералов; нижняя - зона реакций нейтрализации серной кислоты карбонатом кальция подстилающих пород.

Реакции окисления идут с выделением тепла и сопровождаются самовозгоранием отвалов, обжигом, переплавлением пород, фумарольными процессами.

При горении выделяются сернистый газ, окислы азота, оксид углерода, сероводород и др. Концентрация диоксида углерода и оксидов серы на расстоянии 300 м от горящего отвала могут достигать  $125 \text{ мг/м}^3$  и  $1,65 \text{ мг/м}^3$  соответственно. Максимальный уровень загрязнения отмечен в радиусе до 500 м. Твердая фаза газового дыма представлена сажой, коксом, силикатными шариками, кристаллами гипса и органическими остатками, осаждающимися на поверхность.

Можно выделить **механическую, водную, воздушную и биологическую** миграцию вещества отвалов. К механической миграции относится оползание склонов отвалов, развевание пород, перенос частиц временными и постоянными потоками (при отсыпке на пойму и в русло), перенос вещества осуществляется в виде твердых частиц. Часть компонентов отвала переносится водными агентами. При фильтрации через отвалы атмосферные, поверхностные и подземные воды обогащаются ионами и коллоидами, которые переносятся на значительные расстояния. Часть их, например, гидроокислы железа, могут осаждаться и мигрировать механически.

К воздушным мигрантам относятся газы, выделяющиеся из отвалов, особенно при их горении. Причиной горения отвалов во многих случаях являются реакции окисления органической серы и пирита в сульфаты и с образованием серной кислоты. Дальнейшее окисление сопровождается выделением тепла и самовозгоранием отвалов. Терриконы и хребтовидные отвалы, в которых обеспечивается необходимый для горения приток воздуха, более подвержены самовозгоранию, чем плоские отвалы. На участках горения температура может достигать  $1000 \text{ C}^0$ .

Средний горящий отвал в течение года выделяет от 620 до 1280 т  $\text{SO}_2$ , 3000-5000 т  $\text{CO}$ , 230-290 т  $\text{H}_2\text{S}$ , 11-30 т  $\text{NO}_x$ , 14400 т  $\text{CO}_2$  (Айруни, 1979). Окислы серы, взаимодействуя с атмосфер-

ной влагой, образуют серную кислоту, которая выпадает с осадками на земную поверхность. Горение отвалов может продолжаться годами, а иногда и десятилетиями.

При горении отвалов происходит вторичное минералообразование. При изучении минералогии горелых угольных отвалов Челябинского угольного бассейна Б. В. Чесноков с соавторами (1991) выделял следующие процессы минералообразования:

- переплавление пород и образование минералов классов силикатов, сульфидов и карбонатов, характерных для магматических пород;
- интенсивное абиогенное окисление и формирование минералов класса оксидов;
- дегидратация водных минералов и образование пневматолитов, гидротерм и минералов из класса сульфатов, хлоридов и фторидов;
- обжиг и перекристаллизация минералов;
- возгонка угольного (органического) вещества.

При дефиците кислорода происходит восстановление оксидов и кристаллизация безводных силикатов, сульфидов и других минералов. Образуются базальтоподобные породы, состоящие из основного плагиоклаза, моноклинного пироксена, оливина с примесью пирротина, троилита, магнетита  $Fe_3O_4$ , самородного железа и других.

Тугоплавкие породы в очаге горения и низкоплавкие в прилегающей к нему зоне подвергаются обжигу (термальному метаморфизму); в процессе обжига происходит дегидратация, перекристаллизация, выделение летучих компонентов.

Аргиллиты, состоящие из каолинита, иллита, хлорита, карбонатов, кварца и углеродистого вещества вблизи очага преобразуются в кирпично-красную породу, состоящую из андалузита, шпинели, гематита, магнетита и кварца; при более низкой температуре они становятся вишнево-красными и представлены кордиеритом, муллитом, гематитом и магнетитом.

Сульфиды железа химически окисляются и превращаются в магнетит, гематит с выделением сернистого газа (пневматоли-

та). Уголь и углистые породы в этой зоне превращаются в «черные блоки», состоящие из шунгита, графита и сульфидов. Термальный метаморфизм известняков заканчивается образованием портландита, вторичного кальцита; при метаморфизме доломита образуются периклаз, портландит, брусит, вторичный кальцит.

Компоненты отвалов участвуют в биологическом круговороте химических элементов. Существенную роль играют микробиологические процессы при выветривании пород отвалов. Можно говорить об активной биологической миграции элементов при самопроизвольном зарастании и рекультивации отвалов.

### **Сточные воды**

В бывшем СССР на долю шахтных вод, откачиваемых на поверхность (около 1400 млн. м<sup>3</sup>/год) приходилось примерно половина общего сброса промышленных вод. Около 90% приходилось на воды, дренируемые шахтами, 10% - технологические воды, используемые в процессе добычи угля – при бурении шпуров, пылеподавлении, гидротранспорте (Айруни, 1979).

Для сточных вод основными загрязняющими веществами являются органические соединения, взвешенные вещества, нефтепродукты, минеральные соли, в том числе, тяжелых металлов. При очистке в прудах-отстойниках, прудах-осветителях скапливаются взвешенные частицы и компоненты, осаждающиеся из раствора. Неочищенные и частично очищенные воды сбрасываются в гидросеть, фильтруются в подземные воды и, таким образом, являются важным фактором миграции вещества в угледобывающих районах.

Сточные воды могут оказывать негативное влияние на окружающую среду и после прекращения разработок угля. Исследования на территории угольных бассейнов показывают, что закрытие шахт в ряде случаев вызывает ухудшение экологической обстановки в результате неконтролируемого поступления загрязненных подземных вод на поверхность. В Великобритании, например, на территории Йоркшерского месторождения угля за 300 лет откачки подземных вод из шахт был обезвожен пласт на глубине от 150 до 600 м (Younger, 1993). После прекращения добычи угля, в настоящее время, с

самоизливами поступает на поверхность свыше 100 л/с шахтных вод, которые содержат до 100 мг/л общего железа и органические вещества (Burrell, Whitworth, 2000).

В Японии на о. Кюсю после закрытия угольного бассейна 60 лет назад разливы шахтных вод на поверхность существенно ухудшают качество поверхностных водотоков. Содержание общего железа в них достигает 119 мг/л, а  $\text{SO}_4^{2-}$  - 1430 мг/л (Okamoto M. et al., 2006).

Рассмотрим особенности формирования экологической обстановки и путей ее улучшения на примере Кизеловского угольного бассейна – наиболее неблагоприятного в России с точки зрения состояния окружающей среды.

### **4.3. Пути решения экологических проблем (на примере Кизеловского угольного бассейна)**

#### **4.3.1. Характеристика бассейна**

Кизеловский угольный бассейн площадью 200 км<sup>2</sup> находится в Восточной части Пермского края. Угленосные отложения протянулись узкой полосой 5-20 км вдоль западного склона Урала на расстоянии около 150 км. Для бассейна характерно сложное складчато-надвиговое строение. Уголь залегают среди терригенных отложений визейского яруса нижнего карбона, сложенного в основном песчаниками, алевролитами и аргиллитами. Средняя суммарная мощность линзовидных рабочих пластов составляет 2,6 м. Угленосная толща интенсивно дислоцирована.

Угли гумусовые, плотные, преимущественно дюреновые, обладают повышенной зольностью (28-36%), сернистостью (до 10%) и выходом летучих компонентов (36-47%).

Условия разработки осложнены интенсивной нарушенностью толщ, больших глубин (до 1020 м), интенсивных водопритоков, связанных с закарстованностью перекрывающих карбонатных отложений.

Добыча угля была начата в 1797 г. и достигла максимума (12 млн. т) в 1959 г., после чего постепенно пошла на убыль (Сафин, 2002). На 1984 г. запасы угля оценивались в 464 млн.т. Угледобывающая и углеперерабатывающая промышленность

сформировали неблагоприятную экологическую ситуацию в районе. После ликвидации угольных шахт в период с 1993 г. по 2000 г. влияние угледобывающих предприятий на окружающую среду не прекратилось. Территория Кизеловского угольного бассейна является экологически наиболее неблагоприятной в России.

Как было отмечено выше (см. раздел 4.1.1), специфика воздействия угледобычи на окружающую среду во многом определяется геохимическими особенностями угленосной толщи. Знание закономерностей формирования геолого-геохимических условий территории в значительной степени позволяет прогнозировать развитие неблагоприятных с экологической точки зрения процессов и явлений как при разработке месторождения, так и после его закрытия. Историко-геологический подход (Максимович и др., 2000) был использован при анализе складывающейся экологической ситуации на территории Кизеловского угольного бассейна.

**Геологические условия.** Кизеловский каменноугольный бассейн расположен в пределах Западно-Уральской зоны складчатости, прилегающей к Предуральскому краевому прогибу (рис. 4.2). Преобладающими формами тектоники района являются складки меридионального и близкого к нему простирания, иногда вытянутые на десятки километров. Складки осложнены многочисленными разрывными нарушениями, которые в большинстве случаев имеют простирание, согласное с простиранием складчатости.

Занятая бассейном область земной коры, является западной краевой частью Уральской геосинклинали, стабилизировавшейся к началу мезозоя. На протяжении очень длительного времени (от силура до перми) часть литосферы, соответствующая современным контурам бассейна, погружалась под уровень моря и почти непрерывно заполнялась карбонатными и обломочными осадками, достигшими мощности 4000 м. Опускание бассейна продолжалось почти в течение всего палеозоя. Складчатость проявилась в первой половине пермского периода (Геология месторождений угля, 1967).



развитием прибрежно-морских, дельтовых, речных и болотных фаций, т. е. созданием континентальной угленосной формации в огромном по мощности, преимущественно морском, осадочном комплексе среднего и верхнего палеозоя.

Накопление осадочного материала будущей угленосной толщи (песка, глины, торфа) происходило в условиях огромной плоской и широкой речной дельты огромной палеореки, текущей в мелководное море. Торфяники возникали в низинных плоских болотах; жаркий и влажный субтропический климат, господствовавший в то время, благоприятствовал зарастанию их преимущественно древесной болотной растительностью. Каменный уголь произошел, главным образом, из спорового и стеблевого материала наземных растений. В спорадически возникавших мелководных, застойных водоемах происходило отложение сапропелей.

Существенным моментом в восстановлении условий накопления угленосных отложений Кизеловского бассейна является определение местоположения суши, служившей в угленосное время областью сноса. По этому вопросу существует ряд мнений. А.П. Карпинский (1919) считал, что в каменноугольный период Урал представлял собой цепь островов среди открытого моря. Острова и отмели неоднократно меняли свое положение, обуславливая разнообразие одновременных отложений. В прибрежных частях такого моря в это время происходило накопление угленосных отложений.

Д.В. Наливкин (1942) предполагал, что угленосные отложения Кизеловского бассейна являются дельтовыми отложениями большой реки, стекающей с Сибирского материка, который в нижнекаменноугольную эпоху существовал на месте Западно-Сибирской низменности и Сибирской платформы. Этому же мнению придерживается П. В. Васильев.

Н.С. Городецкая, Г.А. Смирнов (1956), И.В. Пахомов (1957), О.А. Щербаков (1964) считают, что снос обломочного материала происходил с запада и северо-запада, со стороны Русской платформы. В.В. Еремеев (1972) указывает, что основными источниками сноса терригенного материала угленосной формации были главным образом девонские песчаные породы,

развитые западнее Кизеловского угольного бассейна. Дополнительным источником при накоплении верхней части формации послужили сильно выветрелые выступы пород фундамента, сложенные гранитами и гранито-гнейсами, а также додевонские песчаники ниже- и верхнебавлинской и ашинской серий.

Под влиянием колебательного погружения местности и соответствующего перемещения береговой линии мелководного моря в пределах дельты происходило последовательное смещение фаций, от которых остались соответствующие литологические отложения.

Накопление осадков всей этой континентальной толщи в целом произошло под влиянием одного основного, наиболее крупного колебательного движения — поднятия и опускания области накопления по отношению к базису эрозии. Это движение поверхности имело общие для бассейна характер и масштаб и заключалось в выходе на дневную поверхность дна турнейского моря, накоплении песчано-глинистой угленосной толщи при компенсационном поддержании поверхности суши на уровне, близком к морскому, в последующем погружении площади под уровень моря и перекрытии угленосных отложений морскими осадками поздневизейское время.

В результате такого главного полного осадочного цикла накопилась вся толща, а в ее средней части — основная (VI центральная угольсодержащая свита с двумя основными для бассейна рабочими пластами угля 13 и 11 и перекрывающая эту свиту мощная наиболее выдержанная в бассейне маркирующая VII свита «кровельных» кварцевых песчаников. Этот процесс главного цикла осадконакопления был сложным и состоял, в свою очередь, из более мелких периодических движений на фоне общего длительного опускания местности.

Стратиграфический разрез угленосных отложений, наиболее полный в центральных частях дельты (Кизеловский район), к краевым частям теряет свою четкость. При этом вместе с уменьшением мощности угленосных отложений происходят фациальные ее изменения. Эти изменения состоят в постепенном переходе надводных дельтовых отложений в подводные, а затем в морские отложения.

После континентального периода накопления нижнекарбоневой песчано-глинистой угленосной толщи, в средневизейское время, снова наступает длительный непрерывный морской режим, продолжавшийся до артинского времени. За период от визе до позднего карбона и сакмарского века включительно накопилась толща известняков. Только на сравнительно короткий промежуток времени в среднем карбоне море сильно мелело и его дно подступало близко к дневной поверхности. Это нашло свое отражение в накоплении 40-метровой толщи известково-глинисто-песчанистых осадков с морской фауной, залегающих среди известняков московского яруса. В то время нижнекарбоневая угленосная толща была погружена на глубину около 1,5 км, претерпевая соответствующие геотемпературные изменения (Геология месторождений угля, 1967).

На рубеже между сакмарским и артинским веками спокойный эпейрогенный колебательный режим сменяется резкими и повсеместными изменениями, вызвавшими размыв ранее образовавшихся осадков и отложение артинской толщи, сложной по литологическому составу со своеобразной фауной.

К концу артинского века угольные пласты были погребены под двухкилометровой толщиной карбоневых известняков и нижнепермских песчаников. Дальнейшее накопление верхнепермских морских отложений (кунгурский, казанский и татарский ярусы) происходило в условиях продолжавшихся герцинских тектонических движений, при одновременном прогибании поверхности. Это привело к еще большему погружению нижнекарбоневой продуктивной толщи до глубины 3–5 км, судя по достаточно высокой стадии метаморфизма кизеловских углей (в диапазоне от длиннопламенных до жирных).

Заключительные фазы герцинского орогенеза на границе палеозоя и мезозоя завершили создание всех основных структурных форм бассейна. Последующая длительная денудация при общем поднятии Урала удалила мощный покров вышележащих отложений карбона и перми (возможно, и мезозоя) и вывела продуктивный нижний карбон на дневную поверхность, обнажив угольные пласты в крыльях и замках современных

складок.

Под влиянием очень продолжительного воздействия атмосферных агентов и подземных вод, продолжавшегося параллельно с денудацией со времени кайнозоя, а возможно, и с конца мезозоя угольные пласты и вмещающие их горные породы претерпели существенные изменения на выходах в зоне окисления, опускающейся до глубины нескольких десятков метров, а иногда до 100 и более метров от дневной поверхности.

Таким образом, особенности состава угленосной толщи обусловлены фациальными условиями образования угленосной формации. Высокое содержание серы обусловлено широким развитием биохимических процессов сульфатредукции, наиболее благоприятные условия для которого существуют при торфонакоплении в прибрежно-морской зоне. Именно сера является одним из главных активных элементов угленосной толщи, который в значительной мере предопределяет рН и окислительно-восстановительные условия накопления и изменения осадков, концентрацию элементов на сероводородном барьере и их выщелачивание в зоне окисления.

Высокое содержание в угленосных отложениях железа (прежде всего в форме пирита) обусловлено источником формирования обломочного материала, которым выступали коры выветривания на осадочных породах и выступах кристаллического фундамента (Еремеев, 1972). В условиях гумидного осадконакопления железо мигрирует в виде золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3^{3+}$  и в виде коллоидов железоорганических соединений. После захоронения в осадках за счет существования процессов сульфатредукции, формирующихся при разложении органического вещества, происходило осаждение железа на сероводородном геохимическом барьере.

Пирит в угленосных отложениях представлен двумя генерациями. Пирит первой генерации присутствует в виде таблитчатых кристаллов и микроконкреций, приуроченных к поровым и базальным участкам среди глинистого вещества, и развивается по органическим остаткам. Пирит второй генерации развивается по глинистому цементу и заполняет поровые промежутки и участки цемента базального типа (Еремеев, 1972).

В постседиментационных преобразованиях песчано-алевритовых угленосных отложений по особенностям преобразования терригенного и глинистого материала выделяются ряд этапов: диагенез – начальный эпигенез; глубинный эпигенез; начальный метагенез (Еремеев, 1972).

Процессы диагенеза – начального эпигенеза проявились главным образом в преобразовании глинистых минералов. В морских условиях шли процессы дегидратации каолинита, в условиях застойных озер и болот гидрослюды стадийно переходили в каолинит. Происходили также процессы гидратации слюдистых минералов и формирование пирита первой генерации по растительным остаткам, карбонатов (анкерита) и сульфатов (гипса).

Процессы глубинного эпигенеза в угленосных отложениях Кизеловского угольного бассейна, наиболее широко развитые в песчаных породах различного генезиса, выразились в конформации и регенерации обломков кварца, что привело к исчезновению первичных обломочных структур и возникновению несвойственных осадочным породам псевдогранобластовых структур. В ходе глубинного эпигенеза существенные изменения претерпело и глинистое вещество цемента: в условиях всестороннего сжатия происходили процессы перекристаллизации каолинита глинистого цемента в диккит. С более поздними стадиями глубинного эпигенеза связаны процессы формирования значительных количеств пирита (второй генерации), кальцита, сидерита и гипса. Благоприятными условиями для выделения пирита и сидерита были свободные поровые промежутки и участки неизмененного глинистого цемента базального типа.

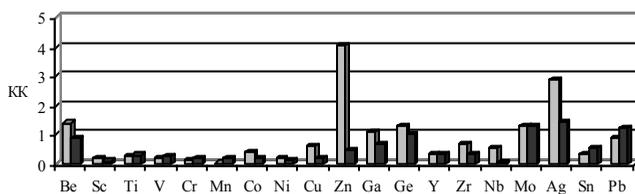
Процессы метагенеза – результат раннекаменноугольных складкообразовательных движений – имеют локальное развитие и проявляются в самой ранней его стадии. Они выразились в бластической перекристаллизации участков зерен и дальнейшем усложнении конформно-регенерационных структур. Таким образом, наиболее существенные преобразования минерального вещества угленосных отложений Кизеловского бассейна происходили на стадии глубинного эпигенеза.

В районе распространения угленосной формации развиты

породы палеозойского – от среднедевонского до позднепермского – возраста, представленные песчаниками, аргиллитами, алевролитами, сланцами, известняками, доломитами, мергелями, углем и другими, общей мощностью до 3-4 км. Карбонатные породы интенсивно закарстованы, особенно в верхней части разреза. Четвертичные отложения представлены в основном песками, суглинками, глинами, часто с большим содержанием гравия и гальки (Гидрогеология СССР, 1972).

Все литологические разновидности пород угольной толщи включают пирит и органическую серу, что играет важнейшую роль в формировании кислых шахтных вод. Содержание сульфидной и органической серы достигает 12-15%, при среднем уровне 5-8% (Металлогения ..., 1988; Металлогения ..., 1987). Основной формой нахождения серы является пирит, который неустойчив в окислительных условиях.

Среднее содержание многих микроэлементов в углях превышает средние концентрации по угольным месторождениям бывшего СССР (рис. 4.3). В результате этого на территории Кизеловского угольного бассейна происходит интенсивное загрязнение окружающей среды микроэлементами.



□ КК элементов в углях Кизеловского угольного бассейна ■ КК элементов среднее в углях бывшего СССР

**Рис. 4.3.** Коэффициенты концентраций (КК) тяжелых металлов в углях Кизеловского бассейна и углях месторождений бывшего СССР (по данным Металлогения, 1988)

Кизеловский каменноугольный бассейн расположен на площади распространения подземных вод зон трещиноватости в породах верхнего и среднего палеозоя Западно-Уральской зоны

складчатости (Гидрогеология ..., 1972). Роль водоупоров играют терригенно-карбонатные отложения нижней части московского яруса среднего карбона мощностью 45-150 м и угленосные отложения, разделяющие карбонатные породы на три водоносные толщи (Гидрогеология ..., 1972): верхнюю - водоносный комплекс зон трещиноватости отложений среднего карбона – артинского яруса нижней перми; среднюю – водоносный комплекс зон трещиноватости отложений визейского – башкирского ярусов; нижнюю – водоносный комплекс зон трещиноватости отложений среднего девона – турнейского яруса нижнего карбона.

Главной специфической особенностью гидрогеологии Кизеловского угольного бассейна является наличие над угленосным горизонтом двух карбонатных сильно обводненных толщ: средней и верхней. Высокая скорость водообмена в средней и нижней карбонатной толще обуславливает низкую минерализацию подземных вод 0,08-0,55 г/л и 0,09-0,8 г/л (соответственно), гидрокарбонатный кальциевый и гидрокарбонатный кальциево-магниевого состав.

Большая обводненность надугольных карбонатных толщ связана с их сильной закарстованностью. Карст региона относится к голому и покрытому типам, что является одним из факторов зависимости режима карстовых вод зоны активной циркуляции от режима атмосферной циркуляции осадков (Горбунова и др., 1992).

Режим поверхностных водотоков зависит в значительной степени от режима атмосферных осадков. В полной мере это относится к относительно крупным водотокам, поскольку сформировавшийся в их долинах аллювий изолирует воды от трещиноватого цоколя. Валунно-галечниковый аллювий с песчано-глинистым заполнителем и слоями песчанистой глины (до 4,0 м) в кровле и подошве является надежным экраном. В условиях искусственного понижения уровня подземных вод, реки оказываются подвешенными, изолированными от подземных вод. Малые реки, протекающие по территории распространения закарстованных пород, отличаются сменой поверхностного стока на подземный и наоборот. Карстовые потоки со смешанным

атмосферным и подземным питанием, разгрузкой в виде источников в крупные реки, являются важным звеном в гидродинамической системе карстового массива, в частности, и в экологической системе региона в целом. Естественный состав поверхностных вод характеризуется  $HCO_3 - Ca - Na$  гидрохимической фацией, и невысокой минерализацией – 0,1-0,3 г/л.

В естественных условиях гидрохимический и гидрологический режимы поверхностных вод во многом определялись их взаимосвязью с водоносным комплексом карстующихся отложений нижней перми-среднего карбона (верхней карбонатной обводненной толщи). Значительная закарстованность территории обуславливает понижение уровня подземных вод по отношению к руслам мелких боковых притоков, что привело к поглощению поверхностного стока и образованию суходолов на реках.

**Формирование кислых шахтных вод.** Шахты Кизеловского бассейна в период эксплуатации были одними из самых обводненных в стране. В силу особенностей геологических условий территории и интенсивной закарстованности они имели значительные водопритоки. В период эксплуатации шахты ежегодно сбрасывали в реки практически без очистки около 100 млн. м<sup>3</sup> загрязненных шахтных вод, содержащих большое количество сульфатов, железа, алюминия, тяжелых металлов. Средний суммарный водоприток в шахты в период их работы составлял 12-14 тыс. м<sup>3</sup>/ч главную роль в формировании шахтных водопритоков играли карстовые воды визейского водоносного комплекса, которые поступали по техногенным трещинам, из зон крупных тектонических нарушений, по выработкам, вскрывшим водоносные горизонты.

Природные подземные воды на территории Кизеловского бассейна обладают высоким окислительным потенциалом и нейтральной реакцией среды (pH=7,3-7,5), гидрокарбонатно-кальциевым составом и минерализацией 0,06-1,5 г/л. В горных выработках они взаимодействуют с богатыми сульфидной и органической серой углем и горными породами, и преобразуются в сульфатные железо-алюминиевые натриево-кальциевые воды

с минерализацией 2,5-19 г/л (табл. 4.6). В ходе эксплуатации минерализация может возрастать до 35 г/л (Максимович и др., 2006).

В кислой шахтной воде по сравнению с природной на несколько порядков повышается содержание свинца, меди, цинка, серебра, никеля, кобальта и др. (табл. 4.7).

Благодаря указанным особенностям шахтные воды при откачке их на поверхность приводили к активным геохимическим процессам, взаимодействуя с породами, поверхностными и подземными водами.

Постоянное и интенсивное поступление шахтных вод без очистки в местную гидросеть привело к тому, что химический состав рек в период эксплуатации шахт приблизился к химическому составу шахтных вод. Ниже по течению стока шахтных вод они приобретают сульфатный железисто-алюминиевый состав при минерализации от 0,64 до 6,0 г/л и более. Содержание сульфатов составляет до 3,7, железа - до 0,9, алюминия - до 0,16 г/л при pH 2,5-2,9.

Ликвидация шахт в 1990-х гг. не решила экологических проблем. Откачка кислых шахтных вод сменилась их изливом на поверхность. Шахтные воды затопленных горных выработок смешиваются с подземными водами и формируют техногенные водоносные горизонты мощностью 25-30 м (Имайкин и др., 2002). После восстановления уровня подземных вод в течение нескольких лет сформировался самопроизвольный излив шахтных вод. Величина самоизлива из затопленных шахт составляет от 20 до 80% объема шахтных вод во время эксплуатации. В ряде случаев максимальные отметки затопления горных выработок могут оказаться выше статического уровня подземных вод, вследствие этого на участках гидравлической связи между шахтными и подземными водами будет происходить движение шахтных вод из горных выработок в водоносные горизонты, загрязняя последние.

Формирование самоизливов вызывает ухудшение экологической ситуации в регионе. Это связано с изменением состава шахтных вод и значительным увеличением концентрации загрязнителей.

Таблица 4.6

Химический состав подземных и шахтных вод Кизеловского бассейна, мг/л (Металлогения, 1988)

Воды	$HCO_3^-$	$SO_4^{2-}$	$Cl^-$	$Na^+ + K^+$	$Ca^{2+}$	$Fe_{i\dot{u}}$	$Al^{3+}$	$Mg^{2+}$	$pH$	Минерализация
Подземные	12-280	2-99	2-44	0,5-10	4-148	нет	нет	0,5-24	7,3-7,5	60-1500
Шахтные	-	644-6177	7-74	115-629	40-243	131-3727	29-494	17-115	2,2-3,1	2500-19000

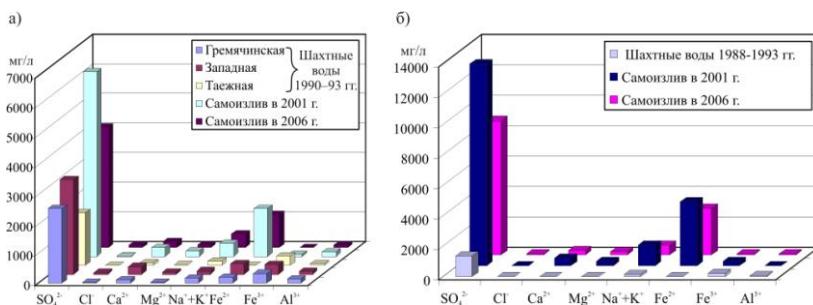
Таблица 4.7

Содержание микроэлементов в подземных и шахтных водах Кизеловского бассейна, мг/л (Металлогения, 1988)

Воды	$Pb$	$Cu$	$Zn$	$Ag$	$Ni$	$Co$
Подземные	0,0017	0,003	0,0079	0,00052	0,0071	0,00064
Шахтные	0,003-0,022	0,043-0,56	0,64-1,10	0,010-0,027	0,036-3,89	0,067-2,88

В настоящее время существует более 12 участков самоизлива шахтных вод на поверхность. Их суммарный среднегодовой расход составляет около 2,5 тыс. м<sup>3</sup>/ч, что в несколько раз меньше, чем в период работы бассейна. Однако значительно увеличилась их минерализация – до 25 г/л и более, химический состав изменился в худшую с экологической точки зрения сторону (рис. 4.4). Произошло резкое увеличение концентрации сульфатов (до 13 г/л) и двухвалентного железа (до 5 г/л).

При смешении с речными водами и увеличением pH, Fe<sup>2+</sup> больше, чем Fe<sup>3+</sup>, преобразуется в осадок, что приводит к загрязнению рек на протяжении десятков километров вплоть до самых устьев. Этого не наблюдалось при работе шахт. Шахтные воды поступают в 19 рек, 15 из которых практически выведены из водопользования. На природном геохимическом барьере ежесуточно формируются десятки тонн техногенных донных осадков. Выполненные исследования (Максимович и др., 1998; Максимович и др., 1999) показали, что на участках рек, расположенных ниже по течению от самоизливов, изменяется минеральный состав алевроито-глинистых и песчано-гравийных отложений.



**Рис. 4.4.** Состав шахтных вод до и после закрытия шахт Кизеловского угольного бассейна: (а) шахты г. Гремязинска, (б) шахты им. Калинина

По сравнению с фоновыми участками наблюдается снижение содержания основных минералов естественной мине-

ральной ассоциации, за счет увеличения содержания вторичных минералов, рентгеноаморфного вещества (для алеврито-глинистых отложений) и техногенных включений песчано-гравийной размерности (Осовецкий, Меньшикова, 2006). Для алеврито-глинистых отложений содержание кварца снижается с 52-77 % до 4-34 %, полевых шпатов – с 4-23 % до 0-12 %. Увеличивается содержание, либо появляются новые вторичные минералы техногенного происхождения. Содержание гетита  $\alpha - FeOOH$ , которое на фоновых участках составляет около 1 %, может возрасти до 15 %. Появляются лепидокрокит  $FeOOH$  – до 4 % и ярозит  $KFe^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$  – до 11 % и даже 45 %. Обнаружены базалуминит  $Al_4[(OH)_{10}SO_4] \cdot 3,3 - 5H_2O$  (8 %) и копиапит  $Fe^{2+}Fe^{3+}(SO_4)_2(OH)_2 \cdot 20H_2O$  (2 %).

Отложения имеют ярко-оранжевый и ржавый цвет, накапливаются на плесовых участках. На перекатах они покрывают ржавым налетом грубообломочные отложения.

Содержание рентгеноаморфного вещества увеличивается с 0-18 % (фон) до 31-91 % на загрязненных участках, при среднем содержании 75 %. Рентгеноаморфное вещество представлено гидроксидами железа и алюминия, в основном – ферригидритом  $FeO(OH)$  (65 %).

**Влияние пород шахтных отвалов.** За время работы бассейна в более чем 70 отвалах накоплено свыше 35 млн. м<sup>3</sup> пород (Красавин, Сафин, 2005). Возраст отвалов варьируется от 4 до 127 лет. Породы отвалов неоднородны, что определяется литологией угленосной толщи, технологией добычи и складирования, возрастом отвалов.

Породные отвалы состоят из обломков аргиллита, песчаника, известняка с включениями угля. Установлено около 60 минералов, среди которых выделены первичные, характерные для угленосной толщи и вмещающих пород: каолинит, иллит, серицит, монтмориллонит, мусковит, кварц, хлорит, пирит, марказит, кальцит, сидерит, олигоклаз, ортоклаз, арагонит, муассанит, циркон, ставролит, гиперстен, рутил, эпидот, цоизит, гра-

нат, турмалин, анатаз, корунд, хромшпинелид, барит, магнетит, ксенотим.

Водные вытяжки из грунтов шахтных отвалов имеют в основном сильноокислую реакцию среды pH – 1,8-4,3, в отвалах, содержащих карбонаты, водородный показатель увеличивается до 5,2-7,8. Содержание сульфат-иона достигает 91 г/л,  $Fe^{2+}$  – 1 г/л,  $Fe^{3+}$  – 6 г/л;  $Al^{3+}$  – 11 г/л. Химические анализы водных вытяжек из негорелых грунтов отвалов показывают высокое содержание сульфат-иона (78,89%), железа двухвалентного (4,43%), трехвалентного (8,89%) железа, кальция (3,03%), натрия с калием (2,43%); минерализация – 5699 г/кг, pH среды – 2,8. В составе водных вытяжек из горелых грунтов отвалов преобладают сульфат-ион – 75,81%, кальций – 6,27%, натрия и калий – 5,91%, алюминий – 5,54%, железо трехвалентное – 2,54%, железо двухвалентное – 1,95%, магний – 0,99%.

Таким образом, в горелых грунтах отвалов повышается содержание растворимых соединений Al в 15 раз, Na+K в 2 раза, Ca в 2 раза; уменьшается содержание  $Fe^{2+}$  в 2 раза,  $Fe^{3+}$  – в 3 раза.

Увеличение содержания алюминия, по-видимому, связано с его высвобождением из алюмосиликатов в процессе горения и образованием растворимых сульфатов (алунит  $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ , алуноген  $Al_2(SO_4)_3 \times 17H_2O$ , к-квасцы  $KAl(SO_4)_2 \times 12H_2O$  и др.). Увеличение содержания кальция, возможно, связано с обжигом известняков и образованием окиси кальция (CaO), не устойчивой к воздействию воды. Снижение концентрации железа в водных вытяжках из пород горелых отвалов, скорее всего, связано с образованием в процессе горения значительного количества гематита  $Fe_2O_3$  – минерала, устойчивого при взаимодействии с водой.

Атмосферные осадки, взаимодействуя с породными отвалами, обогащаются растворимыми соединениями. Стоки с отвалов характеризуются сильноокислой реакцией среды (pH 1-3), высокой концентрацией сульфат-иона (до 30 г/л), железа (до 8 г/л), тяжелых металлов и минерализацией свыше 40 г/л (табл. 4.8).

Таблица 4.8

## Химический состав стоков с отвалов шахт Кизеловского угольного бассейна

Место отбора	pH	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Минерализация
1989-1991												
ш. Ключевская	2,77	2065,3	117,3	-	160,3	60,8	497,5			217,0	40,0	3157,9
ш. Центральная	2,35	9905,6	17,7	-	248,5	253,3	-	-	-	0,0	874,9	11280,0
ш. Серова	1,79	29971,2	106,4	-	200,4	151,9	4203,5		-	302,0	7348,0	42283,4
2006												
ш. Таежная	2,75	3430,8	35,4	0,0	300,6	91,1	175,3	353,1	10,0	0,0	237,3	4635,6
ш. Гремячинская	2,44	2039,9	46,1	0,0	300,6	60,7	0,0	200,4	1,2	0,0	209,4	2862,1
ш. Усьва-3	3,62	57,64	25,5	0,6	14,03	3,6	-	15,1	0,0	0,6	0,2	117,7
ш. им. 40 лет Октября	2,20	9968,3	140,3	0,0	460,9	182,9	364,2	575,8	3,2	27,9	1870,9	13600,5
ш. Шумихинская	1,99	26427,5	69,4	0,0	340,6	279,5	2091,0	615,2	5,6	1745,3	3351,0	34935,5
ш. Нагорная	2,70	12981,7	93,6	0,0	460,9	413,1	13335,5	959,8	12,6	97,7	363,0	16720,1
ш. Центральная	2,87	2781,9	99,2	0,0	140,2	85,0	267,1	234,9	5,1	0,0	96,3	3711,4
ш. Широковская	2,90	500,9	35,4	0,0	95,1	15,1	9,4	30,3	2,8	0,0	30,7	721,3
ш. Коспашская	2,39	5099,9	53,8	0,0	260,5	72,9	202,3	399,5	5,0	363,0	586,4	7047,7

В отвалах 50-летнего возраста по сравнению с 5-летними содержание сульфат-иона в стоках уменьшается примерно в 500 раз, а pH увеличивается в 2 раза (до 3,5) (Никифорова, Солнцева, 1986). Стоки с отвалов служат источником загрязнения поверхностных и подземных вод. Их инфильтрация в зону аэрации отражается на химическом составе подземных вод, физико-механических и фильтрационных свойствах грунтов. Воды приобретают агрессивность к бетону. С извлечением пород на поверхность многие элементы из-за своей неустойчивости в условиях земной поверхности переходят в подвижные формы и легко мигрируют в водных растворах.

При складировании отвалов по берегам рек значительная часть грубообломочных техногенных продуктов поступает в донные отложения за счет непосредственного размыва пород отвалов. В песчано-гравийной фракции донных отложений исследованных рек ниже участков складирования содержится значительное количество угольно-породных частиц (до 22%), шлаков (до 6,5%), магнитных сферул (до 1%) (Максимович и др., 1998; Максимович и др., 1999).

При смыве в реки бассейна Камы данные вещества являются вторичным источником загрязнения рек, что представляет угрозу для питьевого водоснабжения. Уже в настоящее время фиксируются превышения ПДК по концентрации Fe на водозаборах, расположенных на значительном расстоянии ниже по течению от мест поступления шахтной воды и стоков с шахтных отвалов.

В результате поступления породных стоков и шахтных вод в гидросеть даже для крупных рек, таких как р. Косьва и р. Вильва, постоянно наблюдаются высокий и экстремально-высокий уровень загрязнения поверхностных вод. Так, в р. Вильве из 12 отобранных проб в 2005 г. в 11 случаях зафиксированы концентрации железа на уровне экстремально высокого загрязнения в пределах 65–648 ПДК, среднегодовое содержание марганца составило 36 ПДК. В р. Северной Вильве среднегодовое содержание железа составило 57 ПДК, марганца – 56 ПДК. Вода рек Вильвы и Северной Вильвы характеризуется как “очень грязная”, р. Косьвы – “грязная”

(Государственный доклад, 2005).

#### **4.3.2. Способы нейтрализации кислых вод самоизливов и стоков с породных отвалов**

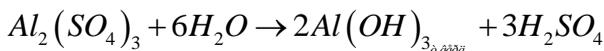
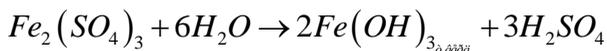
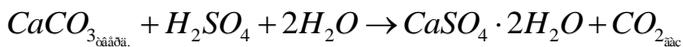
**Очистка кислых шахтных вод.** В настоящее время ведется поиск методов улучшения экологической ситуации Кизеловского угольного бассейна. Одним из наиболее эффективных методов решения целого комплекса экологических проблем, опробованных на территории Кизеловского бассейна, является создание искусственных геохимических барьеров.

В основу метода были положены процессы, встречающиеся в природе, когда нейтрализация кислых потоков вод происходит при взаимодействии с карбонатными породами (Перельман, 1989). Например, при окислении сульфидов туфолаковой формации Карпат резко возрастает минерализация вод (до 50 г/л), рН снижается до 1,0 и ниже, в водах растет содержание железа, алюминия, свинца, меди и других металлов. По периферии участков, на контакте карбонатных пород с сернокислыми водами, на щелочных геохимических барьерах образуются вторичные рудопроявления сульфатов железа – ярозит  $KFe^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$ , свинца - англезит  $Pb(SO_4)$  и других металлов (Щербаков, 1968).

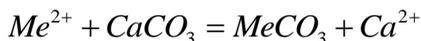
Проявление сернокислотных процессов и их нейтрализация в природных условиях Нижнего Поволжья рассмотрены Ю.В. Ваньшиным (2002), где на поверхности пиритсодержащие юрские глинистые породы контактируют с карбонатами. Атмосферные осадки, фильтруясь через глинистые породы, изменяют химический состав и кислотность за счет окисления сульфидов при участии тионовых бактерий. Взаимодействие кислых сульфатных вод, содержащих аномальные концентрации Al и Si с карбонатами, приводит к формированию гетит-аллофан-гиббситовой минеральной ассоциации.

Нейтрализация избытков серы с последующим гидролизом основных солей железа и алюминия в обстановке щелочного геохимического барьера, сопровождающаяся образованием в качестве вторичных продуктов гипса, ярозита, гидроксидов же-

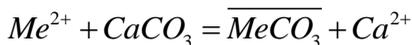
леза и алюминия, выглядит следующим образом (Воронкевич, 2005):



Кроме того, тяжелые металлы (Cu, Zn, Pb, Cd и др.) образуют труднорастворимые карбонаты, производство растворимости которых значительно ниже по сравнению с карбонатом кальция – одним из наиболее распространенных в природе минералов. Вследствие этого при взаимодействии растворенных форм тяжелых металлов с карбонатными породами происходит осаждение на карбонатном геохимическом барьере (Сергеев и др., 2000):



где  $Me^{2+} = Cu, Zn, Pb, Cd$ , а также хемосорбционное удаление из раствора в форме поверхностных комплексов



Взаимодействие кислых шахтных вод с карбонатными породами было изучено на примере изменения химических характеристик р. Берестянки на территории Кизеловского угольного бассейна (см. гл. 1). Однако естественные щелочные геохимические барьеры не могут полностью решить проблему очистки шахтных вод ввиду их малой емкости.

Известны примеры создания подобных искусственных геохимических барьеров с использованием карбонатных пород. Для предотвращения выноса загрязняющих веществ и поступления кислорода в сульфидосодержащие хвостохранилища на медно-цинковом месторождении на севере Швеции проводилось затопление с известкованием водной среды (MiMi-Mitigation..., 1989, Щербакова и др., 2004). Взаимодействие извести и растворенной в воде углекислоты приводит к образованию кальцита и гипса. Резкое повышение

pH водной среды до 9-12 приводит к образованию и осаждению гидроксидов железа и марганца. Образующийся в результате указанных реакций кальцит, гипс, гидроксиды железа и марганца являются минеральной фазой, активно захватывающей растворенные в воде металлы. Осаждение новообразующейся минеральной фазы обуславливает значительное снижение концентраций металлов в воде и их захоронение в донных отложениях (Щербакова и др., 2004).

Использование карбонатных пород для иммобилизации тяжелых металлов было применено В. И. Сергеевым и др. (2000, 2002) для очистки сточных вод с высоким содержанием растворенного органического вещества, с которым тяжелые металлы образуют прочные комплексы, что снижает сорбционную активность тяжелых металлов. В качестве природного карбонатного материала ими использовался белый и желтый калькаринит, содержащий большое количество кальцита и доломита. Эксперименты показали, что калькаринит способен интенсивно извлекать Cu, Zn, Pb и Cd из водных растворов, включая растворы с высоким содержанием органического вещества.

### **Нейтрализация кислых шахтных вод отходами содового производства**

В конце 1980-х гг. Н.Г. Максимовичем было предложено использовать в качестве реагента для очистки шахтных вод щелочные отходы содового производства, миллионы тонн которых накопились и продолжали поступать в шламонакопитель ОАО «Березниковский содовый завод» (БСЗ) (рис. 4.5). Проведенные в те годы лабораторные эксперименты показали высокую эффективность этого реагента, который можно использовать без специфической подготовки. Утилизация этих отходов (так называемых «белых морей») уже в то время представляла серьезную проблему.

Отходами производства кальцинированной соды аммиачным способом является дистиллятная суспензия, образующаяся в количестве 8-10 м<sup>3</sup> на 1 т соды. Эта суспензия представляет собой дисперсную систему с соотношением жидкой и твердой фаз 85:15. Жидкая фаза суспензии – раствор хлоридов кальция и

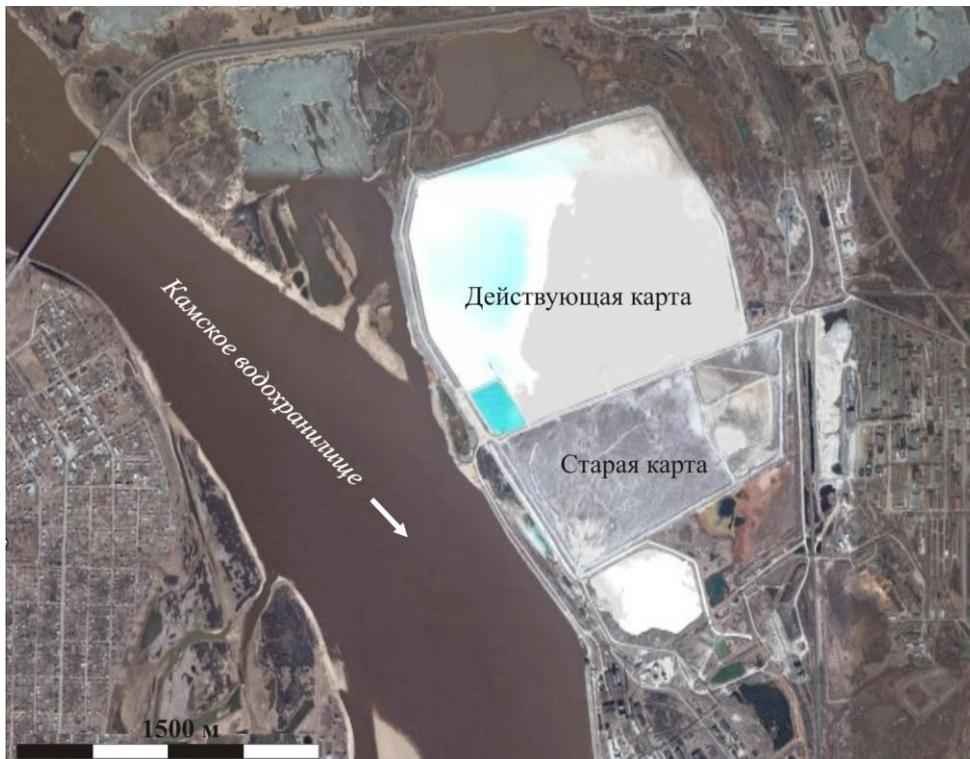


Рис. 4.5. Шламонакопитель ОАО «Березниковский содовый завод»

натрия, гидроксида и сульфата кальция с общей минерализацией около 180 г/л (Минерально-сырьевые ресурсы ..., 2006).

После размещения дистиллярной жидкости в шламонакопитель из нее осаждается твердая фаза, состоящая из кристаллического и скрытокристаллического кальцита, с примесью кварца, калиевых полевых шпатов. Кроме кальцита в шламе в небольших количествах присутствуют карбонаты - арагонит и доломит, которые могут принять участие в нейтрализации кислых вод (табл. 4.8).

Отходы БСЗ относятся к 5-му классу опасности. Оптимальными для нейтрализации составом и свойствами обладает промытый атмосферными осадками шлам верхнего 1,5 м слоя старой карты шламонакопителя (рис. 4.6). Он более чем на 90% состоит из тонкодисперсного карбоната кальция. Водородный показатель вытяжки составляет 9-12.

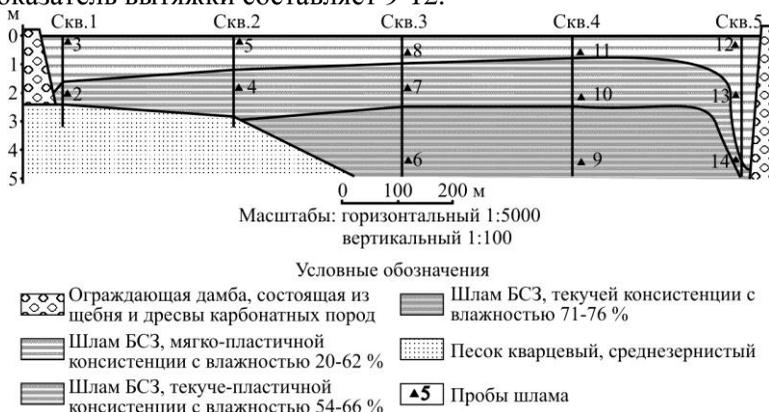


Рис. 4.6. Разрез старой карты шламонакопителя Березниковского содового завода

Содержание водорастворимых хлоридов, сульфатов, натрия в этом слое в 37-54 раза ниже, чем в отходах действующей карты. Содержание микроэлементов не превышает ПДК валового содержания в почвах (табл. 4.9). Вредных органических примесей в шламе не обнаружено. Объем шлама, готового к использованию в качестве реагента для очистки шахтных вод без какой-либо подготовки, превышает 1 млн. м<sup>3</sup>.

Таблица 4.8

## Минеральный состав отходов шламонакопителя БСЗ, %

№ пробы	Интервал отбора, м	Кальцит	Арагонит	Доломит	Портландит	Эттрингит	Таумасит	Кварц	Кристобалит	Калиевые полевые шпаты	Иллит	Амфибол	Рентгено-аморфные вещества	
													всего	в т.ч. кальцит
1	0	50-58 (91-93)*	-	-	-	-	-	0,4-1,3	-	-	-	-	-	33-43
3	0,0-1,5	32 (97)	2	-	-	-	-	<1	-	-	-	-	65	63
2	1,6-2,4	26 (85)	1	-	-	-	-	6	<1	<1	-	-	66	59
5**	0,0-1,0	30 (98)	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	68	68
4	1,0-1,6	28 (94)	1	-	-	2	1	1	-	<1	-	-	66	66
8	0,0-1,0	29 (96)	2	-	-	1	<1	<1	<1	-	-	-	67	67
7	1,0-2,5	27 (88)	1	-	-	<1	1	2	<1	-	-	-	68	61
6	3,5-4,8	26 (91)	<1	-	-	-	3	<1	<1	-	-	2	68	65
11	0,0-1,5	28 (97)	1	-	-	<<1	<<1	<1	-	-	-	<1	69	69
10	1,5-2,5	26 (96)	1	-	-	1	2	<1	-	-	-	<1	70	70
9	4,0-4,8	22 (83)	-	-	-	2	5	1	-	-	-	1	69	61
12	0,0-1,5	37 (79)	-	-	2	<1	<1	6	-	-	-	-	54	42
13	2,5-3,2	24 (32)	-	-	27	2	3	7	2	1	1	-	33	8
14	3,5-4,8	19 (32)	-	1	12	2	3	8	1	1	-	-	53	13

Пр и м е ч а н и я: \* - в скобках указано общее количество кальцита, включая рентгеноаморфный;

\*\* - не исключается примесь водного карбоната со структурой пироаурита.

Таблица 4.9

## Валовое содержание микроэлементов в отходах из старой карты шламонакопителя БСЗ, мг/кг

N пробы	Глуб., м	pH	Ni	Co	Cr	Mn	V	Sc	Ye	Cu	Zn	Pb	Ba	Sr	Be	Zr	Y	La	Li	Nb
1	0		7	3	10	500	10	3	н.о.	20	70	10	5	500	н.о.	50	20	15	15	н.о.
3	0	8,8	10	5	30	700	10	н.о.	н.о.	15	50	4	200	500	<1	30	40	н.о.	н.о.	н.о.
2	1,6-	11,8	9	4	30	500	10	3	н.о.	18	н.о.	7	300	400	1	30	30	н.о.	н.о.	7
5	0	8,7	7	3	18	1000	10	3	н.о.	15	н.о.	7	200	400	н.о.	20	40	н.о.	н.о.	н.о.
4	1,0-	11,8	6	3	15	400	10	н.о.	н.о.	10	н.о.	30	200	300	1,5	20	30	н.о.	н.о.	7
8	0	9,9	6	3	30	700	10	н.о.	н.о.	10	н.о.	7	200	300	1	20	40	н.о.	н.о.	н.о.
7	1,0-	11,4	9	3	30	700	10	н.о.	н.о.	10	н.о.	70	200	300	1	50	40	н.о.	н.о.	н.о.
6	3,5-	11,8	10	3	40	1500	10	3	н.о.	20	50	180	200	400	1	20	40	н.о.	н.о.	7
11	0	9,2	7	3	30	1000	10	н.о.	н.о.	10	н.о.	20	200	300	н.о.	20	40	н.о.	н.о.	н.о.
10	1,5-	11,5	9	3	50	1000	10	3	н.о.	20	н.о.	180	200	300	15	20	50	н.о.	н.о.	н.о.
9	4,0-	11,6	9	3	70	1000	10	4	н.о.	18	н.о.	180	1500	500	1	30	50	н.о.	н.о.	н.о.
12	0	12,3	5	н.о.	15	1000	10	3	н.о.	18	н.о.	15	200	200	1	20	15	н.о.	н.о.	н.о.
13	2,5-	124	7	3	30	700	10	3	1	18	н.о.	100	200	200	15	40	18	н.о.	н.о.	н.о.
14	3,5-	124	9	3	30	900	10	3	н.о.	20	50	150	200	300	1	40	18	н.о.	н.о.	н.о.
<i>ПДК*</i>			<i>50</i>	<i>50</i>	<i>100</i>	<i>1500</i>	<i>150</i>			<i>55</i>	<i>100</i>	<i>32</i>								

Примечания: ПДК\* - ПДК валового содержания в почвах;

P, Ge, As, Sb, Cd, Bi, W, Se, Tl, Ta, Hf, Sn, Be, Nb, Ag, Mo, – спектральным анализом не обнаружены;

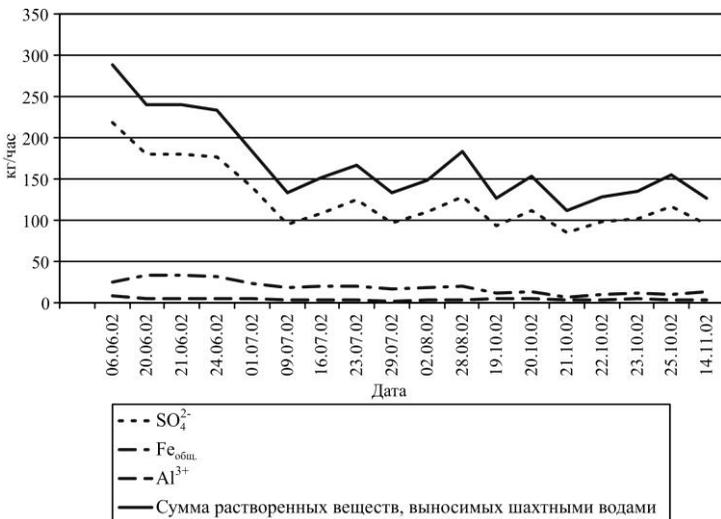
н.о. – не обнаружено.

Для проведения опытно-промышленных работ по нейтрализации шахтной воды с применением отходов БСЗ был выбран – самоизлив из штольни шахты «Им. 40 лет Октября» на восточном склоне увала Рудянский Спой, в междуречье р. Косьвы и р. Усьвы.

**Характеристика шахтных вод.** В меженные периоды года расход шахтных вод составляет 180-220 м<sup>3</sup>/ч, в период дождевых паводков – 300-400 м<sup>3</sup>/ч. Вода самоизлива за весь период наблюдений имеет сильнокислые значения pH – 2,6-2,9. Минерализация изменяется от 385 до 875 мг/л. Состав воды сульфатно-железисто-кальциевый. Содержание сульфатов изменяется в пределах 292-660 мг/л, железа трехвалентного – 22-109 мг/л, алюминия – 8-23 мг/л. Содержание двухвалентного железа может достигать 11 мг/л. В течение года минерализация воды самоизлива меняется. В летнюю межень минерализация составляет 750-875 мг/л, содержание сульфатов – 520-660, железа (суммарно) – 97-117, алюминия – 13-23 мг/л. В период осеннего дождевого паводка минерализация снижается до 385-600, сульфаты – до 292-450, железо – до 22-56 и алюминий до 10-14 мг/л. Наибольшее количество растворимых веществ, выносимых шахтными водами исследуемого самоизлива в окружающую среду (рис. 4.7), поступает после весеннего снеготаяния в начале лета – 230-290 кг/ч. В летнюю межень и период осеннего паводка количество выносимых веществ снижается до 130-180 кг/ч.

В микроэлементном составе шахтной воды бериллий и марганец в десятки, а литий, никель, кадмий, кобальт и барий в несколько раз превышают ПДК<sub>в</sub>.

Вода поступает в Рахматульский водоем техногенно-карстового происхождения. Он образовался в начале 1970-х гг. за счет закупорки осадком карстовой воронки. Осадок образуется при смешении природных и кислых шахтных вод. Кроме самоизлива из штольни шахты «им. 40 лет Октября» в водоем поступают шахтные воды из фонтанирующей скважины. Водородный показатель воды в начале июня составлял 3,2, в середине ноября – 5,2.



**Рис. 4.7.** Количество растворенных веществ, выносимое водами самоизлива шахты «им. 40 лет Октября»

Минерализация воды в среднем в 4-6 раз превышает минерализацию самоизлива из штольни и составляет 3000-3240 мг/л. Содержание некоторых компонентов значительно превышает ПДКв (мг/л): сульфаты – в 4 раза (2050-2260); железо – в 1500-1600 раз (447-476). В микроэлементном составе воды из скважины марганец и бериллий в сотни, а никель, кобальт, барий, литий, свинец и титан в несколько раз превышают ПДКв.

Вода руч. Рахматулка, впадающего в водоем, имеет значения pH, близкие к нейтральному (pH-7,1). Значение сухого остатка составляет 70 мг/л, при содержании сульфатов – 9 мг/л, общего железа – 0,2 мг/л.

В результате взаимодействия с карбонатными породами и смешивания кислых шахтных вод с нейтральными природными происходит осаждение большинства элементов на дне Рахматульского водоема на щелочном геохимическом барьере, вызывая расслоение воды по химическому составу на различных глубинах. На поверхности водоема минерализация воды имеет значения 490-670 мг/л. Содержание железа составляет 17-25 мг/л, алюминия – 2-12 мг/л, сульфатов – 340-470 мг/л. В придонном

слое минерализация увеличивается до 4400-12000 мг/л, при содержании железа – 1050-3200 мг/л, алюминия – 30-100 мг/л, сульфатов 2900-7900 мг/л. В микроэлементном составе воды придонного слоя Рахматульского водоема бериллий и марганец в сотни, медь, цинк и кадмий в десятки, а никель, кобальт, барий, литий, титан и свинец в несколько раз превышают ПДКв.

Для донных отложений Рахматульского водоема характерны кислая реакция среды – рН-2,9 и высокое содержание водорастворимых солей – 8,2 г/кг. В составе вытяжки преобладают сульфаты – 5368 мг/кг, двухвалентное железо – 2094 мг/кг, трехвалентное железо – 251 мг/кг, алюминий – 30 мг/кг.

Образование осадка вызвало закупорку карстовых каналов и формирование водоема протяженностью около 1,7 км при ширине 50-250 м. В настоящее время, на северо-западном окончании водоема, избыток воды переливается из него (рис. 4.8) и течет по дну карстового лога в направлении р. Косьвы. Через 1,2 км вода поглощается воронкой мощной карстовой системы Ладейного Лога (рис. 4.8) и на протяжении более 10 км осуществляется подземный сток. Разгрузка вод карстовой системы, в свою очередь, происходит в р. Косьву.

Для очистки шахтных вод была предложена и реализована простая технологическая схема. Отходы БСЗ добавлялись в поток шахтной воды, вытекающей из водоотлива, а образующийся осадок собирался в каскаде отстойников. Н.Г. Максимовичем, А.Б. Холостовым и В.Н. Басовым разработана специальная установка, позволяющая готовить пульпу определенной консистенции из отходов БСЗ и шахтной воды и выливать ее непосредственно в канал стока самоизлива в рассчитанных количествах в зависимости от расхода и состава воды (рис. 4.9) (Патент на изобретение № 2293063, 2007).

**Лабораторные исследования.** Количество реагента, необходимого для очистки шахтных вод, рассчитывалось на основании лабораторных исследований. Вода для лабораторных экспериментов была отобрана из штольни шахты «Им. 40 лет Октября» в летнюю межень. В этот период для нее характерны максимальные значения минерализации и концентрации загрязнителей.

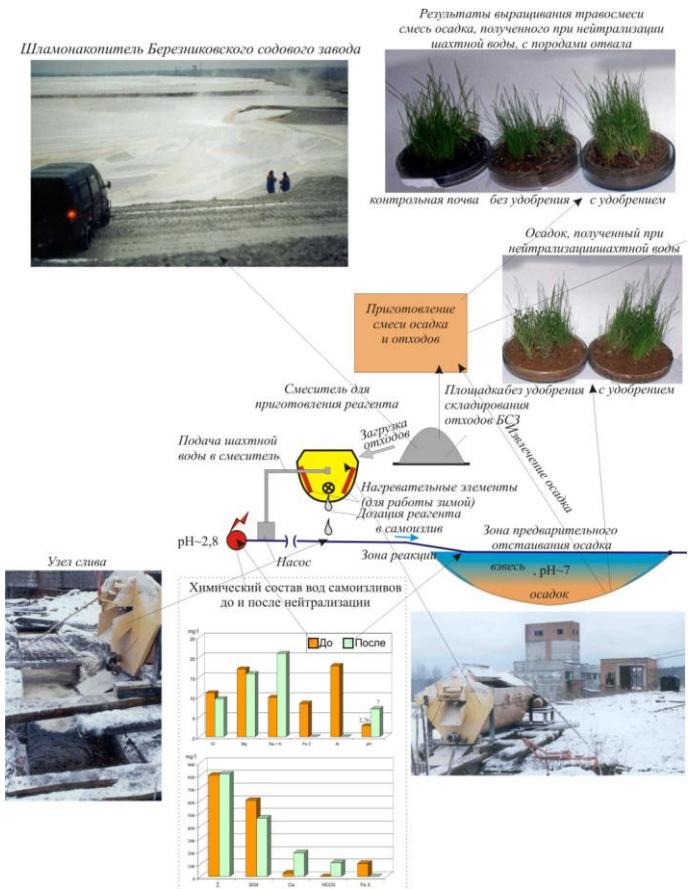
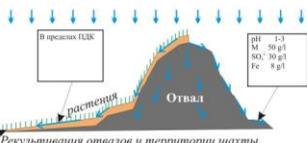


Рис. 4.8. Общая технологическая схема очистки кислых шахтных вод Кизеловского угольного бассейна отходами ОАО «Березниковский содовый завод» на примере шахты «им. 40 лет Октября»



Рекультивация отвалов и территории шахты

Техногенный осадок образовавшийся в Рахматульском водоеме



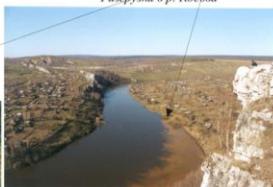
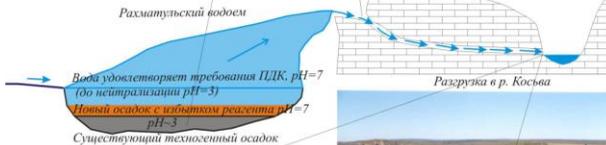
без удобрений с удобрениями



Поглощение стока карстовой воронкой

Подземный сток 10 км

Рахматульский водоем



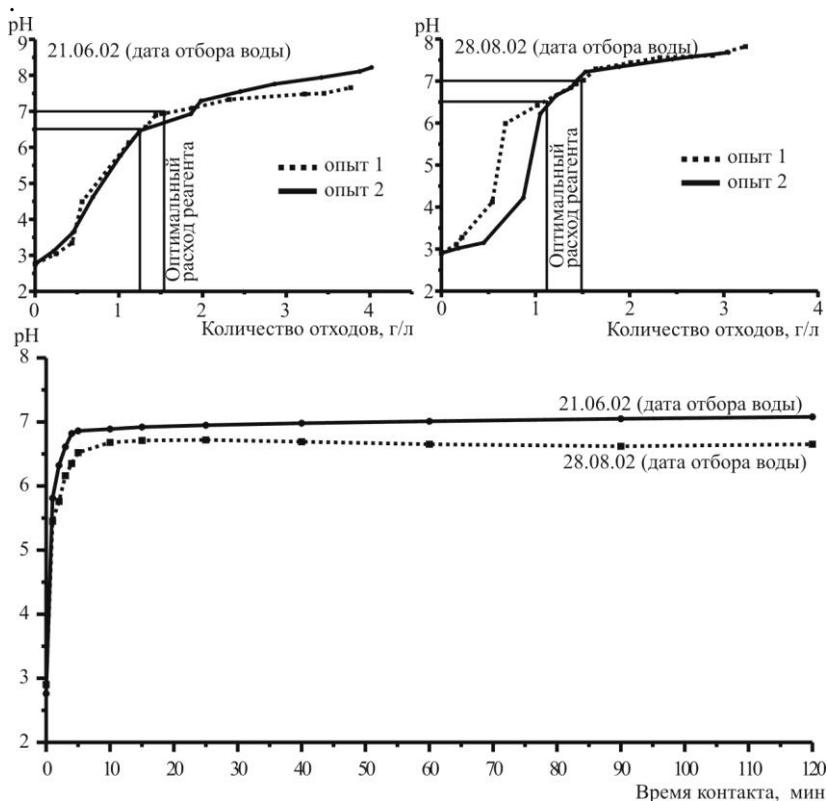


Рис. 4.9. Изменение рН воды самоизлива шахты «40 лет Октября»: (а, б) при добавлении различного количества реагента, (в) при добавлении оптимального количества реагента (1,35 г/л) в зависимости от времени

Исследования включали серии опытов по определению оптимального количества расхода реагента и времени, требующегося для нейтрализации шахтной воды. Эксперимент по определению оптимального количества реагента имитировал условия нейтрализации, которые по данным предварительного обследования будут существовать в реальном самоизливе. Для этого к 0,5 л шахтной воды добавлялась определенная навеска отходов БСЗ и интенсивно перемешивалась в течение 5 мин.

После чего вода отстаивалась в течение 20 мин и производилось измерение рН. Проведены две серии опытов с шахтной водой. Результаты эксперимента представлены на рис. 4.16. Установлено, что оптимальное количество отходов БСЗ для повышения рН шахтной воды до значений 6,5-7,0 составляет 1,2-1,5 г/л. Более 90 % повышения рН наблюдается в первые 20 мин проведения опыта.

Минерализация воды до нейтрализации составляла 801-867 мг/л, водородный показатель – 2,8-2,9. Содержание сульфатов превышало ПДК<sub>в</sub> в 1,2 раза, железа – в 326-372 раза, алюминия – в 36-37 раз. В результате нейтрализации произошло повышение рН до 6,4-7,0. Содержание железа и алюминия находится в пределах ПДК<sub>в</sub>. Повышение содержания сульфатов, хлоридов, соединений азота не наблюдается, либо было незначительно.

Таким образом, проведение лабораторных экспериментов показало, что для нейтрализации 1 м<sup>3</sup> шахтной воды необходимо 1,2-1,5 кг отхода, при этом происходит повышение рН до нейтральных значений, очистка воды от железа и алюминия.

**Результаты опытно-промышленных испытаний.** Проведенные работы показали, что рН шахтной воды повышается с 2,6-2,9 до нейтральных значений. В ходе испытаний суммарное содержание железа с 30-40 снизилось до 0,2-0,3 мг/л, что не превышает ПДК. После нейтрализации алюминия в шахтной воде не обнаружено, тогда как до нейтрализации его содержание составляло 10-14 мг/л. Содержание бериллия, лития, никеля, кадмия, кобальта и титана, которые в шахтных водах превышали нормативные концентрации, снижается до значений, не превышающих ПДК. Нейтрализованная вода после отстаивания удовлетворяет требованиям ПДК (рис. 4.8).

При смешивании шахтной воды со шламами БСЗ происходит повышение рН за счет взаимодействия с карбонатом и гидроксидом кальция, которые являются основными компонентами отходов БСЗ. При этом происходит частичная очистка воды от ряда загрязнителей, которые хорошо мигрируют в кислой среде и малоподвижны в нейтральной и щелочной. К ним относятся большинство катионогенных металлов, таких как Fe, Al,

Mn, Co, Zn, Cu, Ni, Pb, Cd, Ti и др. При повышении pH растворов, в которых присутствуют ионы этих металлов, происходит их осаждение в виде гидроксидов.

Для каждого из металлов характерны определенные значения pH среды, выше которых начинается осаждение их гидроксидов. В табл. 4.10 приведены pH начала осаждения гидроксидов металлов, концентрации которых в шахтных водах Кизеловского бассейна превышают ПДК. Приведенные данные показывают, что при повышении pH шахтной воды, в первую очередь, в осадок выпадают гидроксиды титана, трехвалентного железа и алюминия.  $Fe^{3+}$  и  $Al^{3+}$  являются основными загрязнителями шахтной воды, изливающейся из штольни шахты «Им. 40 лет Октября». При дальнейшем повышении pH из раствора последовательно осаждаются гидроксиды Zn, Cr, Cu, Fe, Be, Pb, Ni и Co.

Существенные коррективы в очистку шахтной воды могут вносить процессы сорбции. Значительная часть образующегося при нейтрализации осадка представлена гелем гидроксида железа. Коллоиды  $Fe(OH)_3$  обладают высокими сорбционными свойствами, что может приводить к совместному осаждению с гидроксидами железа других элементов.

В ряде случаев, когда исходная минерализация шахтных вод достаточно велика, ее состав при нейтрализации может регулироваться способностью к растворению веществ, ионы которых находятся в растворе.

Шахтная вода может содержать значительное количество сульфат-ионов, в некоторых случаях до 17 г/л. При нейтрализации шахтных вод в раствор поступают ионы кальция. Водный сульфат кальция или гипс ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) относится к малорастворимым соединениям. Его растворимость в воде составляет около 2 г/л. При отсутствии в нейтрализованной шахтной воде значительного количества каких-либо других ионов, совместное нахождение сульфатов и ионов кальция будет регулироваться растворимостью сульфата кальция. Избыточные ионы  $SO_4^{2-}$  и  $Ca^{2+}$  будут выпадать в осадок в виде гипса. Это подтверждается рентгеноструктурными исследованиями осадка.

Таблица 4.10

Значения рН начала осаждения гидроксидов из разбавленных растворов солей и  
произведение растворимости (ПР) гидроксидов при 25 °С (по А.И. Перельману)

Показатель	Ti(OH) <sub>4</sub>	Fe(OH) <sub>3</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>	Zn(OH) <sub>2</sub>	Cr(OH) <sub>3</sub>	Cu(OH) <sub>2</sub>	Fe(OH) <sub>2</sub>	Be(OH) <sub>2</sub>	Pb(OH) <sub>2</sub>	Ni(OH) <sub>2</sub>	Co(OH) <sub>2</sub>	Mn(OH) <sub>2</sub>
рН	1,4-1,6	2,48	4,1	5,2	5,3	5,4	5,5	5,7	6,0	6,7	6,8	9,0
ПР	$1 \cdot 10^{-30}$	$4 \cdot 10^{-38}$	$1,9 \cdot 10^{-42}$	$4,5 \cdot 10^{-17}$	$7 \cdot 10^{-31}$	$1,6 \cdot 10^{-19}$	$4,8 \cdot 10^{-16}$	$1 \cdot 10^{-20}$	$7 \cdot 10^{-16}$	$8,7 \cdot 10^{-19}$	$1,3 \cdot 10^{-15}$	$4,1 \cdot 10^{-14}$

Таким образом, при определенных условиях происходит частичная очистка шахтной воды от  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Образующийся осадок представляет смесь тонкодисперсных частиц гидроксидов железа и гипса, частично не прореагировавшего карбоната кальция. Он имеет нейтральную реакцию среды. Подвижных форм железа, алюминия, марганца, свинца и др. практически не обнаружено, т.е. он не является источником вторичного загрязнения водных объектов (рис. 4.8).

Эксперименты с образующимся в результате нейтрализации осадком (В.И. Каменщикова и др.) показали, что он зарастает многолетними травами (тимофеевка, овсяница, пырей, люцерна) практически также, как и контрольные образцы почвы. Осадок предполагается использовать для рекультивации шахтных отвалов. Для этого осадок из отстойников без какой-либо подготовки наносится на поверхность отвалов и засаживается специально подобранными травосмесями. При этом уменьшается их развеивание, выделение парниковых газов, снижается инфильтрация атмосферных осадков и стоки с них.

Дополнительным плюсом данного метода является использование для очистки шахтных вод отходов содового производства, утилизация которых представляет серьезную проблему.

Таким образом, проведение опытно-экспериментальных работ еще раз показало перспективу использования геохимических барьеров для решения экологических проблем в угольной промышленности. Представленный метод позволяет комплексно решить ряд экологических проблем региона к которым относятся: очистка кислых шахтных вод, рекультивация отвалов угольных шахт и снижение загрязнения приповерхностной гидросферы, снижение выделения парниковых газов, утилизация отходов содового производства.

Следует отметить, что во многих случаях при реализации природоохранных технологий по охране окружающей среды оказывается негативное влияние. Образуются новые отходы, производятся выбросы в атмосферу и сбросы в гидросферу, создаются шум.ю вибрация электромагнитные и тепловые поля.

Предлагается технология практически лишённая этих недостатков. Кроме того электрозатраты на ее реализацию

минимальны, что так же является положительным моментом с точки зрения охраны окружающей среды.

### **Очистка кислых стоков породных отвалов**

Искусственные щелочные геохимические барьеры нашли применение для очистки кислых стоков в районах складирования отвалов угледобычи Кизеловского угольного бассейна (Максимович, 2006), характеристика которых дана выше.

Для оценки возможности применения карбонатных пород в условиях Кизеловского угольного бассейна был выполнен комплекс лабораторных и полевых исследований. Опытные работы проводились на участке, расположенном вблизи отвала шахты 4 ниже по потоку подземных вод.

Для создания щелочного барьера в качестве реагента использовались отсева, образующиеся при добыче известняка. Карбонатные породы в пределах главной Кизеловской антиклинали и других геоструктур бассейна имеют достаточно широкое распространение. На территории региона имеется ряд крупных карьеров разрабатывающих известняк, поэтому использование отходов, образующихся при его добыче, обходится относительно дешево.

Подземные воды распространены в желтых и светло-серых суглинках с включениями дресвы и щебня кварцевого алевролита на глубине 0,3-0,4 м. Под данным режимных наблюдений вода на участке до начала опытных работ имела сульфатно-железисто-натриевый состав, содержание сульфатов достигало 19,7 г/л, железа - 5,3 г/л. Минерализация изменялась от 17 до 28 г/л, рН находится в пределах 1,7-2,1.

Для очистки подземных вод известняк укладывался в траншею, пройденную до водоупора, которым является черная плотная глина, залегающая на глубине 1,0-1,2 м. Выше и ниже по потоку от канавы проходились шурфы для наблюдения за составом подземных вод (рис. 4.10).

В результате применения метода на опытном участке водородный показатель подземных вод повысился с 1,8 до 6,8 и сохранял близкие значения в течение года наблюдений. Химический состав воды сменился на сульфатно-гидрокарбонатный кальциевый. Существенно снизилась минерализация воды - с 28

до 3,5 г/л, а также содержание основных загрязняющих компонентов (рис. 4.10).

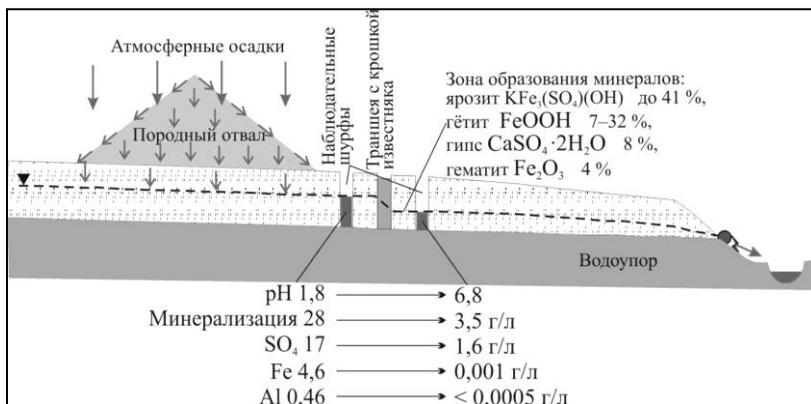


Рис. 4.10. Схема проведения и результаты опытных работ по очистке стоков с породного отвала

По данным рентгеноструктурного анализа в составе суглинков приконтактной зоны обнаружены: гетит 7-32 %, ярозит - до 41 %, гипс - до 8 %, гематит - до 4 %. Образующийся осадок заполняет поровое пространство, что затрудняет фильтрацию и цементирует грунты. В результате этого изменились также деформационные свойства суглинков. По данным компрессионных испытаний модуль деформации грунтов увеличился в два и более раз.

Реализованная технологическая схема проста в исполнении и практически не требует эксплуатационных затрат.

#### 4.4. Снижение содержания сульфатов в технических водах месторождения бурого угля (Бурятия)

Для снижения содержания сульфатов в технических водах на Холбольджинском разрезе Гусиноозерского месторождения бурого угля в Бурятии также был применен сульфатный барьер.

Климат территории резко континентальный. Следствием этого является небольшое количество осадков, большая величина испарения при высоких летних температурах, малая мощ-

ность снежного покрова. Все эти факторы отрицательно сказываются на пополнении запасов подземных и поверхностных вод, поэтому актуальной является проблема очистки сточных вод с помощью дешевых и эффективных методов.

Территория Забайкалья представляет собой гетерогенную складчатую область догерцинской и послегерцинской консолидации, интенсивно активизированную в мезозое, слабее – в кайнозое. На ней развиты допалеозойские и палеозойские метаморфические и магматические породы, которые слагают возвышенные части рельефа, а также служат ложем вулканогенным, осадочным безугольным и гленостным формациям мезозоя и кайнозоя, выполняющим разобщенные депрессии, совпадающие с долинными впадинами современных рек (Геология СССР, 1964).

Угольные пласты Хольбоджинского разреза мощностью 2-20 м залегают под углом 25-30<sup>0</sup> в направлении от оз. Гусиного к Моностойскому хребту. В процессе угледобычи производится вскрытие угленосных пластов, отсыпка породных отвалов в береговой зоне оз. Гусиного, входящего в водоохранную зону оз. Байкал. Разработка угля ведется с 1963 г. Общий объем добычи составлял около 3 млн. т угля в год. Пласты вскрываются и отрабатываются несколькими траншеями максимальной глубиной до 110 м.

Средний элементарный состав углей Хольбоджинского разреза, не затронутых процессами выветривания, колеблется: углерода – от 69,3 до 73%, , водорода – от 4,9 до 5,4 %, сумма кислорода и азота – от 22,0 до 25,8 %. По содержанию серы угли характеризуются как малосернистые: по отдельным пластам содержание серы изменяется от 0,3 % до 0,7 % при среднем значении 0,5 %.

Горные выработки дренируются в основном подземными водами продуктивных угленосных отложений (песчаники, угли, алевролиты, аргиллиты). Водообильность угленосных отложений изменяется в широких пределах. Коэффициент фильтрации составляет 0,14-9,5 м/сут. Глубина залегания уровня подземных вод в естественных (до начала отработки угля) условиях составляла 0-40 м, в среднем 15-17 м от поверхности земли.

Поскольку атмосферные осадки весьма незначительны (260-320 мм/год), динамические притоки воды в бассейне составляют небольшую часть массы подземных вод (8-10 %). Основная часть запаса подземных вод относится к разряду статических, накопленных за длительный период существования бассейна. Это определяет химический состав подземных вод. Общая минерализация изменяется от 1 до 2,5 г/л, содержание сульфатов – от 346 до 1194 мг/л. Преобладают гидрокарбонатно-сульфатные и сульфатно-гидрокарбонатные типы вод. По своему химическому составу подземные воды не пригодны для хозяйственно-питьевого использования.

При изучении влияния разработки угля на гидросферу комплекс методов исследования включал: исследование геолого-гидрогеологических условий, методом естественного поля для выявления участков сосредоточенной фильтрации по положительным аномалиям, термо- и резистивиметрию, определение направления и скорости грунтового потока методом заряженного тела в скважинах; гидрохимическое опробование грунтовых вод; геохимическое исследование породных отвалов, участвующих в загрязнении, с изучением минерального состава (рентгеноструктурный анализ) и состава водной вытяжки.

Комплексные исследования техногенного воздействия угольного разреза на оз. Гусином показало, что происходит изменение гидродинамического и гидрохимического режимов подземных и поверхностных вод (рис. 4.11) (Максимович, Блинов, 2001).

В результате эксплуатации разреза уровни (напоры) подземных вод понизились на 2-56 м в зависимости от расстояния до центра дренажа. Изменилось направление движения и разгрузки подземного потока. В ненарушенных условиях разгрузка подземных вод происходила в оз. Гусиное. В настоящее время, областью разгрузки являются действующие горные выработки разреза, где формируются карьерные водоемы. Карьерные воды собираются в выработанном пространстве пластов и по мере накопления перекачиваются в главный водосборник. Величина среднегодового водопритока в целом по разрезу составляет 300 м<sup>3</sup>/ч.

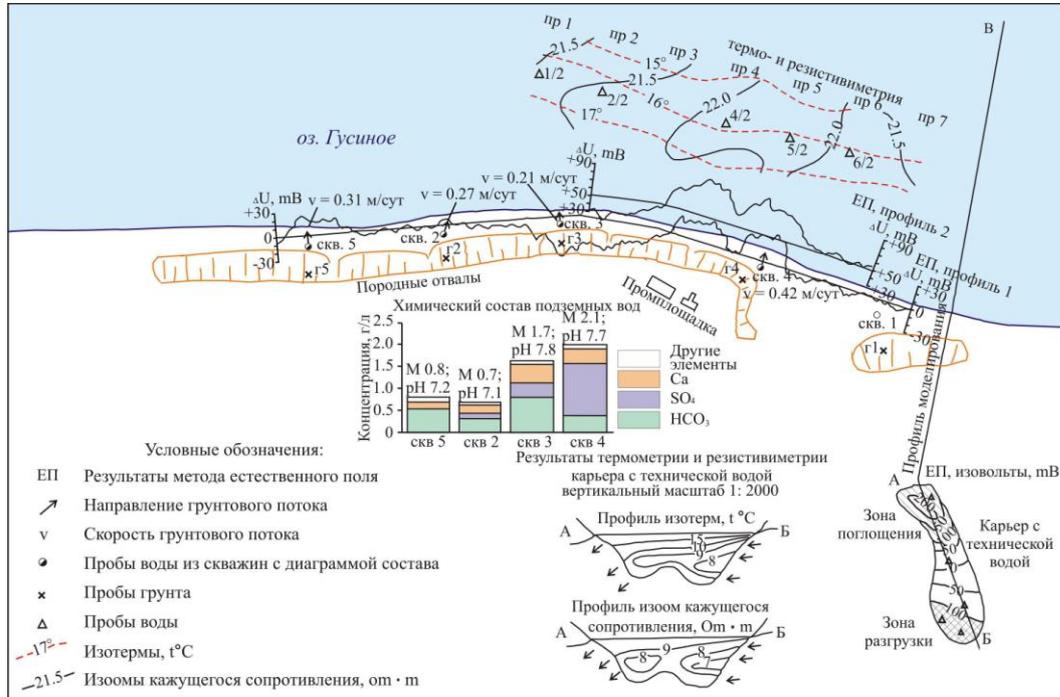


Рис. 4.11. Техногенное воздействие угольного разреза Хольбодзинский на гидросферу

Гусиноозерский угленосный район представляет собой артезианский бассейн местного значения с этажным расположением водоносных горизонтов, приуроченных к пескам, песчаникам и пластам угля. Водоносные горизонты находятся в тесной гидравлической связи друг с другом, образуя водоносные зоны. В бассейне выделяются грунтовые, порово-пластовые воды четвертичных отложений; порово-пластовые и трещинно-пластовые напорные воды мезозойских угленосных отложений, а также напорные трещинные воды кристаллических пород фундамента и горного обрамления впадин. Все типы вод относятся к разряду инфильтрационных, и запасы их возобновляются и поддерживаются за счет атмосферных осадков.

Карьерные воды, формирующиеся в основном за счет подземных вод угольных отложений, имеют такой же солевой состав, что и подземные воды (табл. 4.11). В формировании карьерных вод участвуют и воды с поверхностного стока с отвалов. Карьерные воды, пре перекачке, свободно стекают по бортам траншей, увеличивая содержание взвешенных частиц, а также сульфат-ионов, нефтепродуктов, фенолов, нитритов.

Таблица 4.11

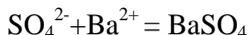
Химический состав подземных, карьерных и озерных вод Холбольджинского угольного месторождения, мг/л

Показатель	Карьерные воды	Подземные воды	Воды оз. Гусиное
pH	6,5-8,9	6,9-8,5	7,4-9,1
$\text{HCO}_3^-$	31-622	265-719	128-171
$\text{SO}_4^-$	72-1200	156-693	8,6-232
Cl <sup>-</sup>	3-61,2	4-288	3,8-25,2
$\text{K}^+ + \text{Na}^+$	3,3-349,8	96-457	22,6-42
$\text{Ca}^{2+}$	14 -272	18-160	22,4-51
$\text{Mg}^{2+}$	3-144	5-173	2-11
Взвешенные вещества	3-193	9-773	<3-18
Минерализация	167-2505	793-1920	254-300

Использование для полива технической воды, большие запасы которой сосредоточены в выработанном карьере, затруднено повышенным содержанием в ней сульфатов - до 1200 мг/л. Учитывая крайне высокую потрелность в водах для

орошения была проведена оценка возможности снижения содержания сульфатов.

Для этого был предложен способ внесения растворимых солей бария, которые в водной среде при взаимодействии с сульфат-ионом образуют сульфат-бария (барит), практически нерастворимое (произведение растворимости  $1,1 \cdot 10^{-10}$ ), химически устойчивое соединение в соответствии со следующей реакцией:



**Природные аналоги процессов осаждения.** Барит – устойчивый в гипергенных условиях минерал, обычно бесцветен или снежно-белый. Его химический состав: BaO – 65,7 %, SO<sub>3</sub> – 34,3 %. Характерна относительно высокая плотность – 4300-4500 кг/м<sup>3</sup> (Бетехтин, 1950).

Низкое произведение растворимости показывает, что совместное нахождение в растворе ионов бария и сульфат-ионов практически невозможно. Эта особенность используется в аналитической химии для качественной реакции на нахождение сульфат-иона в растворе. При добавлении раствора бария мгновенно выпадает белый осадок сульфата бария и происходит помутнение раствора.

По данным исследователей, изучавших закономерности формирования барита (Учаменшвили Н.Е. и др., 1980), существует несколько принципиальных схем его образования.

- Смешение вод, несущих отдельно Ba<sup>2+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>;
- Раствор, содержащий Ba<sup>2+</sup>, воздействует на сульфатные породы;
- Раствор, содержащий SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, воздействует на барийсодержащие породы;
- Раствор, содержащий Ba<sup>2+</sup> и S<sup>2-</sup>, подвергается окислению с последующим осаждением барита.

В больших количествах (1-5 г/л) барий содержится в глубинных высокоминерализованных водах хлоридно-кальциевого состава. Известны минеральные источники с концентрацией BaCl<sub>2</sub>, достигающей 0,31 г/л. На острове Челекен глубокими скважинами вскрыты теплые рассолы (40-

92<sup>0</sup>С) с концентрацией Ва<sup>2+</sup> 8-50 мг/л (Учаменшвили и др., 1980).

Образование барита происходит в различных геологических обстановках. Основные его залежи сформировались в гидротермальных условиях – на больших глубинах, в области высоких температур и давлений (Малинин и др., 1982; Тянь и др., 1986). Больше половины массы бария сосредоточено в метаморфических породах гранитно-гнейсового слоя – 64,08%. В верхней части континентальной коры до 72% всего бария сконцентрировано в виде барита (Григорьев, 2006).

Большой интерес представляет образование барита в приповерхностных условиях. В осадочных породах барит встречается, главным образом, в виде конкреций в глинистых и песчаных отложениях прибрежных зон морей. Растворимые соли бария приносятся с суши с поверхностными водами и при встрече с ионами сульфатов морской воды образуют практически нерастворимый сульфат бария. Желваки барита обнаруживаются среди илов и в современных осадках.

Барит может возникать при химическом выветривании пород. В зоне окисления сульфидных месторождений могут образовываться так называемые «баритовые сыпучки» в результате реакции солей бария с растворенными сульфатами или серной кислотой (Петров, Делицин, 1986; Кравченко и др., 1986).

Известен случай отложения барита при смешении вод минерального источника Ляутенталь в Гарце, содержащего Ва<sup>2+</sup>, с сульфатными водами зоны окисления сульфидных жил. Барит может образовываться также в нефтяных скважинах (Бэтсон, Саратога – США) при окислении поверхностными водами растворенного сульфида бария (Бетехтин, 1950).

Формирование барита может происходить на месторождениях серы (Сребродольский, 1986). В условиях низких температур воздействие серной кислоты на ранее образовавшийся витерит ВаСО<sub>3</sub> приводит к его замещению баритом (Петров, Делицин, 1986). Процесс образования

вторичного барита протекает также при воздействии растворов, содержащих барий на ангидрит  $\text{CaSO}_4$  (Малинин и др., 1986).

В подземных водах, залегающих на небольших глубинах,  $\text{Ba}^{2+}$  практически отсутствует из-за наличия в них того или иного количества сульфатов. Очень редко незначительные концентрации  $\text{Ba}^{2+}$  (6-8 мг/л) отмечаются в хлоридных и гидрокарбонатно-хлоридных водах.

Таким образом, анализ природных условий образования барита указывает на необратимость процессов взаимодействия  $\text{Ba}^{2+}$  и сульфат-ионов.

Барит, как трудно растворимая соль сильной кислоты, практически нерастворим в кислотах. Влияние кислотности среды на процесс осаждения сульфатов выражено слабо. Из кислых растворов выпадает более крупнокристаллический осадок (Алексеев, 1963).

Для осаждения сульфат-ионов выбраны гидроокись и хлорид бария (табл. 4.12). Названные соединения бария имеют различную растворимость, что позволяет варьировать скорость действия нейтрализующего реагента.

Таблица 4.12

Растворимость солей и гидроокисей бария

Название	Формула	Растворимость в г на 100 г воды	Температура, °С
зотнокислый	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	9.00	20
гидроокись	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	1.65	0
		101,4	80
гидроокись	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	5,60	15
окись	$\text{BaO}$	1.50	0
сернокислый (барит)	$\text{BaSO}_4$	0.000222	18
		0.000413	100
углекислый	$\left. \begin{matrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \end{matrix} \right\} \text{BaCO}_3$	0.0020	
		0.0022	18
		0.0022	18
хлористый	$\text{BaCl}_2$	31.20	0
		57.10	100
	$\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	38.40	20
	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	42.80	20

В лабораторных условиях было подобрано оптимальное количество реагентов для снижения содержания сульфатов до 500 мг/л согласно требованию к качеству воды для орошения в

этом регионе. Хорошо растворимый хлорид бария быстрее осаждает сульфат-ионы. В случае необходимости замедления процесса осаждения рекомендуется гидроксид бария (баритовая вода).

**Опытно-промышленные испытания.** Опыты по снижению сульфатов соединениями бария были проведены в естественных условиях на территории Холбольджинского угольного разреза.

Площадка проведения работ была выбрана на пологом (10-15°) восточном склоне карьера IX пласта, который использовался в качестве резервуара технических вод. Обессульфачивание воды проводилось согласно технологической схеме, приведенной на рис. 4.12. Для проведения опыта были вырыты два искусственных водоема в виде канав.

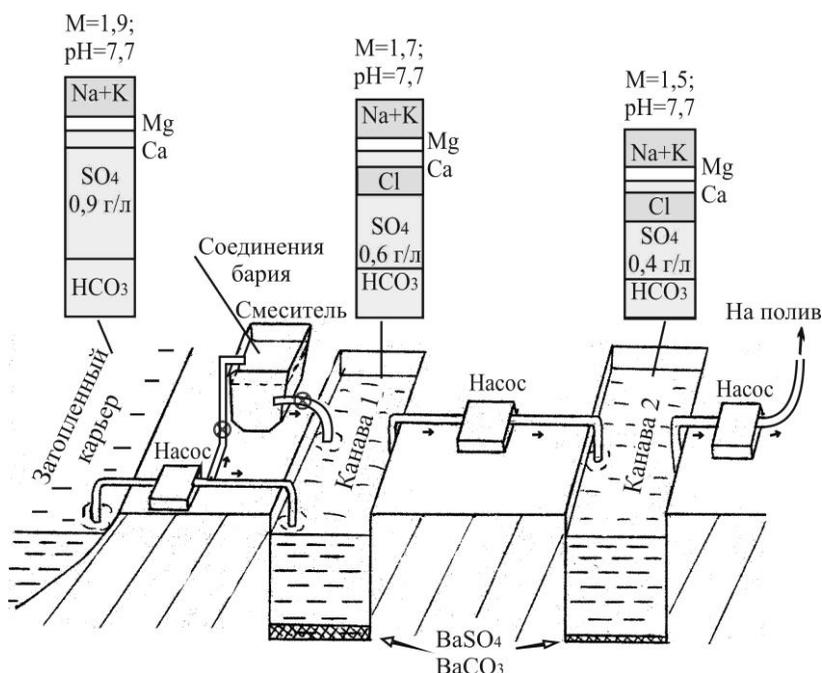


Рис. 4.12. Схема снижения концентрации сульфатов в технической воде отработанного карьера разреза Холбольджинский

Расстояние между ними составило около 10 м. Для уменьшения фильтрации донная часть канав и частично борта были выложены полиэтиленовой пленкой. Объем каждой канавы составил 40 м<sup>3</sup>. Приготовление раствора проводилось порциями в смесителе объемом 1,4 м<sup>3</sup>.

После заполнения водой из затопленного карьера в канаву 1 последовательно было сброшено 36 кг растворенного ВаСl<sub>2</sub> и 20 кг Ва(ОН)<sub>2</sub>. В канаву 2 было засыпано 24 кг Ва(ОН)<sub>2</sub>, затем 45 кг ВаСl<sub>2</sub>·2Н<sub>2</sub>О. Концентрации рассчитаны по результатам предвательно проведенных лабораторных работ. Из канав до и после опытных работ были отобраны пробы воды.

В результате опытных натуральных работ содержание сульфатов снизилось до 400 мг (при максимально допустимой для полива концентрации 500 мг/л). Содержание остальных компонентов не превышало нормативных значений (рис. 4.12). Анализ образовавшегося на дне белого осадка показал, что он состоит из барита ВаSO<sub>4</sub> и виверита ВаСО<sub>3</sub>.

Таким образом, приведенные примеры показывают, что с помощью создания геохимического барьера могут быть решены ряд задач связанных с наиболее острыми экологическими проблемами угольной отрасли – очисткой сточных вод и снижение негативного влияния отвалов.

## 5. НЕФТЯНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

В России добыча нефти с газовым конденсатом за 2006 г составила 480,02 млн. тонн. В условиях оптимистического и благоприятного вариантов социально-экономического развития добыча нефти в России может возрасти до 520 млн. т к 2020 г. (рис. 5.1) (Энергетическая стратегия России, 2003). При этом существенно увеличивается география добычи. Основной прирост добычи приходится на районы Сибири и Дальнего Востока.

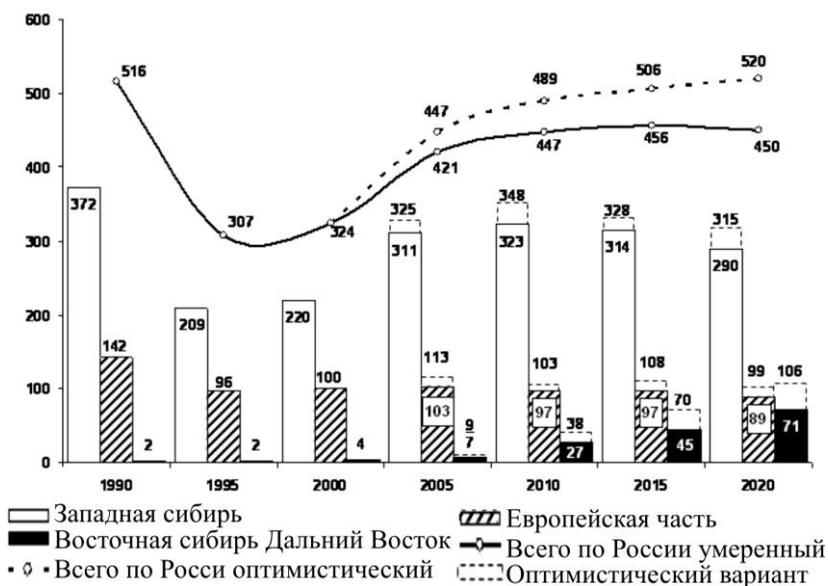


Рис. 5.1. Добыча нефти в России, млн.т.  
(Энергетическая стратегия России, 2003)

Вместе с увеличением добычи обостряются экологические проблемы. Воздействие нефтяной промышленности на окружающую среду является одним из наиболее сложных и интенсивных. Изменение природной среды начинается на этапе разведки месторождений и обустройства нефтепромыслов, связанных с механическим нарушением рельефа и растительности, пе-

ремешиванием пород. Специфическим фактором воздействия являются буровые растворы и шламы, содержащие цемент, нефтепродукты, соли, кислоты, щелочи и другие вещества. При дальнейшей разработке месторождения к буровым растворам добавляются пластовые воды, что приводит к формированию техногенных водных потоков на поверхности, обогащенных химически активными веществами: хлоридами, карбонатами, сульфатами щелочных и щелочноземельных металлов, а также углеводородов (Солнцева, 1998; Бузмаков, Костарев 2003).

В ходе эксплуатации нефтяных месторождений в атмосферу поступают сажа, канцерогенные углеводороды. Для предприятий по добыче сырой нефти и попутного газа в 2005 г. зафиксирован наибольший суммарный объем выбросов в атмосферу – 4,1 млн. т, пятая часть общего выброса от стационарных источников по России в целом (Доклад ..., 2006). Например, в Ханты-Мансийском автономном округе, где основными источниками загрязнения являются предприятия нефтяной промышленности, уровень выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух является самым высоким среди субъектов Федерации в результате интенсификации нефтедобычи и неудовлетворительной утилизации попутного газа.

Основное поступление нефти и нефтепродуктов в окружающую среду происходит в результате разливов и утечек нефти и нефтепродуктов, и как показывает практика, они неизбежны при их добыче, переработке, хранении и транспортировке. Большое количество аварийных ситуаций регистрируются на предприятиях нефтедобывающей промышленности и трубопроводного транспорта. Причинами аварий, главным образом, являются прорывы нефтепроводов и резервуаров. В России ежегодно происходит от 50 до 60 тыс. случаев прорыва трубопроводов. В 300 из них в почву и водоемы попадает более 10 тыс. т нефти. В отличие от локально расположенных предприятий, на них практически невозможно предусмотреть меры по защите окружающей среды на всей протяженности, достигающей многие тысячи километров.

Поведение нефти и нефтепродуктов при их попадании в ландшафты сложно и очень длительно (рис. 5.2). С течением

времени происходит внутрипочвенная деструкция поступившего загрязнителя, включающая физико-химическое и микробиологическое разрушение нефти, сорбцию-десорбцию составляющих нефть компонентов, их растворение, деградацию, образование и разрушение эмульсий и т.д. (Солнцева, 1998).

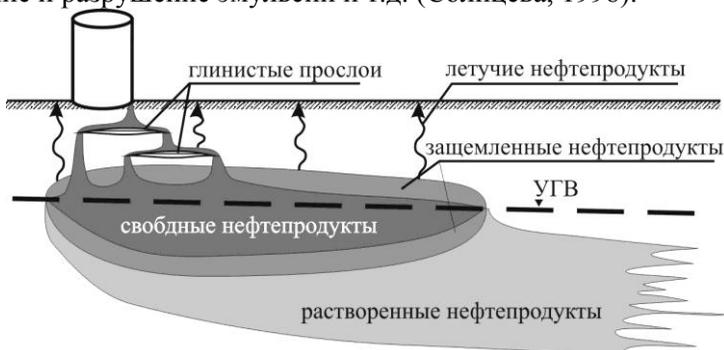


Рис. 5.2. Схема распространения различных форм нефтяного загрязнения в грунтовых водах (по В.М. Шестакову, 2001)

На первом этапе деградации нефти в ландшафтах происходит ее физико-химическое разрушение, дегазация, ультрафиолетовая деструкция, особенно в первые месяцы. В этот период содержание нефти в верхних почвенных горизонтах уменьшается в половину (Пиковский, 1993). В результате этих процессов меняется состав нефти, возрастает доля смолистых веществ и асфальтеновых фракций, деятельность микроорганизмов подавлена.

Второй этап, продолжающийся в среднем 3-4 года, характеризуется высокой микробиологической активностью. Количество нефти на единицу объема почвенной массы уменьшается, но увеличивается концентрация наиболее устойчивых высокомолекулярных соединений. В дальнейшем продолжается микробиологическая деструкция нефти, количество ее в почвах сокращается. Время деструкции нефти зависит от концентрации ее в почвах и может составлять годы и десятилетия.

В результате процессов миграции нефти и ее метаболитов происходит загрязнение грунтовых вод. Скорость разложения нефтепродуктов в анаэробных условиях и в отсутствии ультра-

фиолетового облучения чрезвычайно мала, поэтому данный вид загрязнения отличается высокой устойчивостью. Это повышает актуальность исследований по деструкции нефтяного загрязнения грунтовых вод.

В районах нефтедобычи и крупных промышленных центров Америки и стран Западной Европы концентрация нефтепродуктов в воде, в результате аварий и утечек во время добычи, в 20-100 раз превосходят установленные ПДК (Шетчер, Сёвер, 1973). Средняя скорость самоочищения пресных вод умеренной зоны от нефти составляет  $2,0 - 1,5 \times 10^3 \text{л/км}^2$  в сутки (Батоян, 1981), при этом для естественного самоочищения поверхности водоема необходимо от 1 до 1,5 месяца.

Нефтяное загрязнение, обусловленное авариями, отличается от многих других техногенных воздействий тем, что оно дает не постепенную, а, как правило, залповую нагрузку на среду, вызывая быструю ответную реакцию. Кроме того, объем поступления загрязняющих компонентов в поверхностные воды может зависеть от сезона. Поверхностные и фильтрующиеся воды стекают по загрязненной территории вниз по рельефу и попадают в гидросеть, где содержание нефтепродуктов достигает максимальных концентраций в весенний и осенний периоды, резко снижаясь зимой (Пикунов, Бортников, 2005).

Для ликвидации аварий, связанных с разливами нефтепродуктов, необходимы эффективные и легко реализуемые методы, позволяющие быстро развернуть работы в различных природно-техногенных условиях. Используемые при этом реагенты и технические приемы не должны наносить вред окружающей среде. Наиболее полно таким условиям отвечает применение различного ряда сорбентов.

### **5.1. Ликвидация разливов нефти**

Для удаления нефтяного загрязнения используются различные виды сорбентов: органические (углеродные и неуглеродные), целлюлозосодержащие (лигнин, опилки), на основе торфа и сапропеля, сырья растительного (лузга гречки и подсолнечника, солома) и животного происхождения (хитин), син-

тетические (каучуки, нитрон) и биосорбенты (Каменщиков, Богомольный, 2005).

Наиболее широко применяются в качестве сорбентов активные угли. Они состоят из множества беспорядочно расположенных микрокристаллов графита, образующихся при нагреве углеродосодержащего сырья. Основой вещества активных углей является углерод (до 96%). Активный уголь имеет большую площадь поверхности на единицу массы (580-1400 м<sup>2</sup>/г) и соответствующую пористую структуру (Доусон, Мерсер, 1996). Такие характеристики дают возможность эффективного использования углей для очистки жидких сред от широкого спектра примесей (от мелких, соизмеримых с молекулами йода, до молекул жиров, масел, хлорорганических соединений и нефтепродуктов). Тонкодисперсные отходы производства активных углей используют для извлечения из воды тонкодисперсных органических примесей (Каменщиков, Богомольный, 2005).

Опытные работы по разработке технологий на основе использования в качестве сорбентов активных углей приводились в связи с аварией на участке нефтепровода Сургут-Полоцк (Пермский край) (Шумилова, Максимович, 1999). Здесь зимой вылилось около 100 м<sup>3</sup> нефти на площади 0,6 га. Место аварии расположено на приводораздельной части левобережья р. Койвы (бассейн р. Кама), в 1,2 км от нее. В результате мероприятий по ликвидации аварии была проведена локализация разлившейся нефти в специально вырытый котлован и закачка части собранной нефти в нефтепровод. Остатки нефти были срезаны с поверхностным слоем грунта и складированы в котлован, расположенный в естественном понижении недалеко от нефтепровода и обвалованы. Объем грунта, перемешанного с нефтью и снегом, составил около 600 м<sup>3</sup>. Разлив значительного количества нефтепродуктов, имеющих положительную температуру, вызвал таяние снега и частичное оттаивание грунта.

Верхняя часть разреза участка разлива нефти представлена четвертичными элювиально-делювиальными суглинками, с дресвой и щебнем сланца и кварца, мощностью от 1,5 до 3,5 м. Коренные породы представлены протерозойско-кембрийскими сланцами с прослоями песчаников и известняков.

В районе аварии было проведено опробование загрязненного грунта, воды из шурфов, пройденных на участке складирования (табл. 5.1), а также снега, воды в р. Койве и незагрязненных грунтов для определения фоновых характеристик (табл. 5.2).

Таблица 5.1  
Содержание нефтепродуктов в пробах с места аварии после оттаивания

Проба	Содержание нефтепродуктов	
	общее, г/кг грунта	растворенных в воде, г/л
1	79,4	0,237
2	22,7	0,168
3	48,7	0,138
4	27,4	0,286
5	151,4	0,126
6	41,1	0,149
<b>Среднее</b>	<b>61,8</b>	<b>0,184</b>

По данным выполненных химических анализов, снег в районе аварии имеет гидрокарбонатно-сульфатный кальциевый состав, с минерализацией 0,04 г/л (табл. 5.2). Содержание нефтепродуктов составляет 0,12 мг/л. Химический состав воды в р. Койве гидрокарбонатно-кальциевый, минерализация 0,25 г/л. Содержание нефтепродуктов составляет 0,18 мг/л (табл. 5.2). Пробы отбирались ниже очистных сооружений пос. Теплая Гора. Фоновое содержание нефтепродуктов в суглинистых элювиально-делювиальных грунтах составило 0,069-0,078 г/кг.

Таблица 5.2  
Химический состав воды и снега в районе аварии, мг/л

Место отбора	HCO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	Cl	NO <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	Ca	Mg	Na	NH <sub>4</sub>	Fe общ.	Ми-нер.	Нефте-прод.	pH
р.Койва	140,3	37,0	4,3	2,3	0,03	31,1	6,7	25,9	0,0	0,02	247,6	0,18	7,72
Снег	12,2	9,1	4,3	3,2	0,04	1,0	0,6	9,9	0,5	0,10	40,9	0,12	6,72

По данным опробования среднее содержание грунта, воды и нефтепродуктов в смеси составляет соответственно 64, 30 и 6 весовых процента. По ориентировочным расчетам в смеси грунта, снега и нефти содержится 48 тонн нефтепродуктов. Опробование воды из шурфов, пройденных в загрязненном грунте, показало, что содержание нефтепродуктов в ней составляет 1,88-5,30 г/л, подавляющая часть которых представлена пленкой на поверхности воды.

При разработке методов удаления нефтепродуктов были проведены эксперименты в лабораторных условиях с сорбентами, изготовленными из отходов, образующихся при производстве активного угля на одном из предприятий г. Перми. Для исследований был использован образец воды, отобранный на месте аварии, с максимальным содержанием нефтепродуктов (табл. 5.1).

С целью обеспечения комплексности и полноты очистки был разработан и изготовлен образец многокомпонентного сорбента, состоящий из частиц активного угля с положительной (А) и отрицательной (Б) плавучестью (Максимович, 2006). Такой сорбент позволяет удалять нефтепродукты как с поверхности, так из объема воды. Сорбент засыпался в емкости с нефтезагрязненной водой. После отстаивания в течение суток сорбент полностью разделился на два слоя: осадок на дне кюветы и плавающий слой. Плавающий слой сорбента удалялся с поверхности воды. После сбора сорбента нефтяной пленки на поверхности воды не наблюдалось, после отстаивания воды в течение суток поверхностная пленка вновь не образовывалась. Вода содержала нефтепродукты ниже ПДК. Таким образом, проведенные лабораторные испытания показали, что при применении многокомпонентного сорбента обеспечивается разрушение водно-нефтяной эмульсии и удаление нефти, как в объеме, так и с поверхности воды.

На рис. 5.3 приведена одна из возможных принципиальных схем применения предлагаемого способа. В загрязненном грунте проходятся траншеи, которые заполняются сорбентом. Глубина траншей определяется фильтрационными и физико-механическими свойствами грунтов, условиями залегания грун-

товых вод в районе аварии. Траншеи с течением времени заполняются нефтепродуктами, водой (атмосферные осадки, таяние снега, верховодка). В траншее засыпается многокомпонентный сорбент. Загрязненная вода, дренированная траншеями, очищается сорбентом Б. Часть сорбента после осаждения образует сорбирующий слой на дне, который при фильтрации воды в грунт будет работать по принципу намывного фильтра. Нефтяная пленка удаляется плавающим сорбентом А.

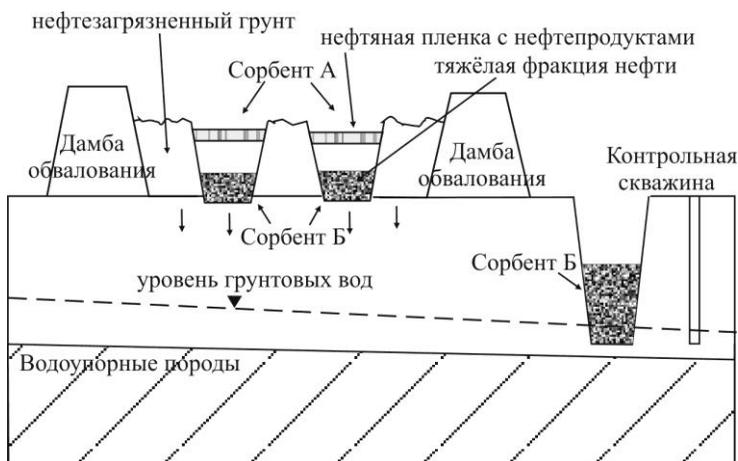


Рис. 5.3. Схема очистки участка от нефтяного загрязнения с помощью сорбентов

Для предотвращения возможного загрязнения грунтовых вод за пределами обваловки, вследствие просачивания нефтепродуктов сквозь тело дамбы и инфильтрации в грунтовые воды с участка складирования рекомендуется по направлению движения подземных вод выкопать траншею и заполнить ее сорбентом Б. Для контроля эффективности ниже по потоку необходимо предусмотреть контрольные скважины. После очистки сорбент удаляется и утилизируется, например, путем сжигания в топках или может оставаться на месте, а на участке складирования проводится техническая и биологическая рекультивация.

Таким образом, все нефтепродукты локализируются на ограниченном участке, предотвращается их распространение по-

верхностными и подземными водами. К сожалению, для ликвидации последствий данной аварии предложенный метод по разным причинам не был реализован. Однако, учитывая то, что метод сравнительно прост в применении и экономичен, поскольку для его реализации используются отходы производства активного угля, он может применяться для локализации аварийных разливов нефти. Кроме того, сорбент, учитывая его низкую стоимость, может использоваться в виде экранов, укладываемых в местах с высокой вероятностью разлива технологических продуктов на нефтедобывающих, нефтеперерабатывающих и нефтетранспортных предприятиях, при загрязнении поверхностных вод и в ряде других случаев.

## **5.2. Снижение загрязнения гидросферы в районе месторождения нефти**

Использование барьеров для охраны окружающей среды основывается на концентрации загрязняющих веществ на определенных участках и снижения тем самым их нежелательной миграции. Однако при разработке природоохранных технологий возникает и обратная задача – разрушение геохимического барьера для снижения концентрации веществ на загрязненных участках. С таким случаем авторы столкнулись на Полазненском месторождении нефти, где в подземных водах на гидродинамическом барьере накопилось значительное количество нефтепродуктов. Для их ликвидации разработана специальная технология, направленная на разрушение геохимического барьера.

С начала 70-х годов в пределах Полазнинского нефтяного месторождения (Пермский край) стали отмечаться поверхностные нефтепроявления, приводящие к загрязнению Камского водохранилища. Проведенными исследованиями установлено, что на левобережной части месторождения на поверхности подземных вод сформировалась линза нефтепродуктов мощностью около 2 м и наблюдается их разгрузка в Камское водохранилище. Одним из основных природных факторов, приведших к формированию линзы, явилась интенсивная закарстованность территории (Максимович, Казакевич, 2004; Максимович и др., 2005).

Данная территория относится к Полазнинскому участку

Полазнинского карстового района преимущественно гипсового и карбонатно-гипсового карста (Максимович, Болотов, 1982; Горбунова и др., 1992). Он занимает левобережье Камского водохранилища в окрестностях пос. Полазна. Мощность гипсово-ангидритовой толщи иренского горизонта достигает 100 м и более, а покровные отложения либо отсутствуют, либо имеют незначительную толщину (рис. 5.4). Карст типично сульфатный. На участке также встречаются карры, карстовые рвы, котловины, овраги, сухие речки и озера. Выявлены карстовые депрессии, заполненные брекчией (Бутырина, 1968; Горбунова и др., 1992). Отличительная черта участка – высокая закарстованность. Средняя плотность составляет 60 карстовых форм/км<sup>2</sup>, а на некоторых микроплощадках она достигает 500–1000 (рис. 5.5). На площади 28,1 км<sup>2</sup> закартирована 1691 карстовая форма, причем 97% их приходится на воронки.

На развитие карстовых процессов района повлияло образование Камского водохранилища в 1954 г., которое вызвало подъем уровня воды на 20 – 22 м. Наполнение весной до проектной отметки и сработка уровня зимой на 6 – 8 м обусловили изменение гидродинамической зональности карстовых вод и периодическое поступление в массив слабоминерализованных вод. Поскольку зона горизонтальной циркуляции увеличивается на 20 м, то естественно, что и процессы растворения и выщелачивания возобновятся с новой силой. Особенно интенсивно они происходят в интервале сливной призмы, т. е. в верхней 6 - 8-метровой толще карстовых вод. Происходит омоложение старых и возникновение новых карстовых форм.

Активизация карстовых процессов происходит не только в береговых обрывах, но распространяется на значительные расстояния в сторону водоразделов. Об этом можно судить по участившимся провалам на побережье и разрушению имеющихся пещерных гротов.

Вследствие интенсивной поверхностной закарстованности территории практически все атмосферные осадки, а также проливы, разливы, в т.ч. нефти, практически беспрепятственно поглощаются трещинами пород, воронками, котловинами и другими карстовыми формами. Любые технологические или

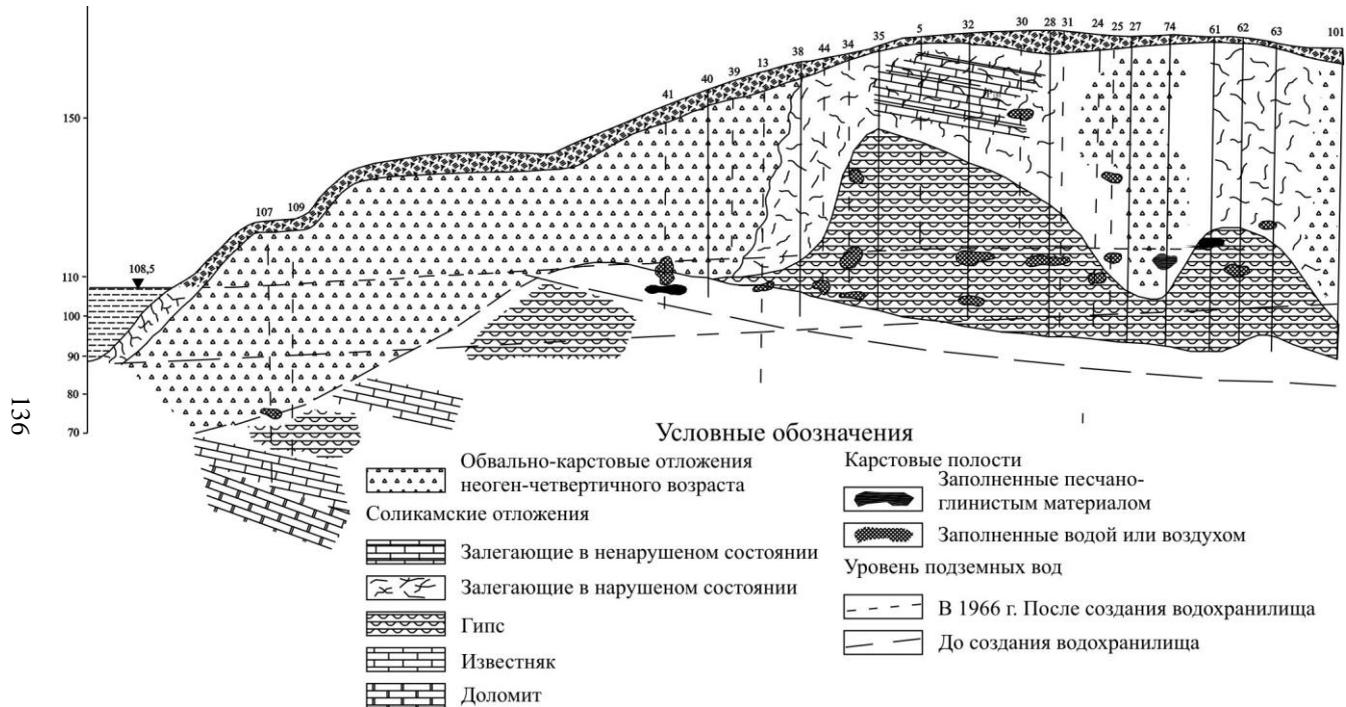


Рис. 5.4. Геологический разрез закарстованного массива в районе Полазненского месторождения (по Печеркину, 1969)

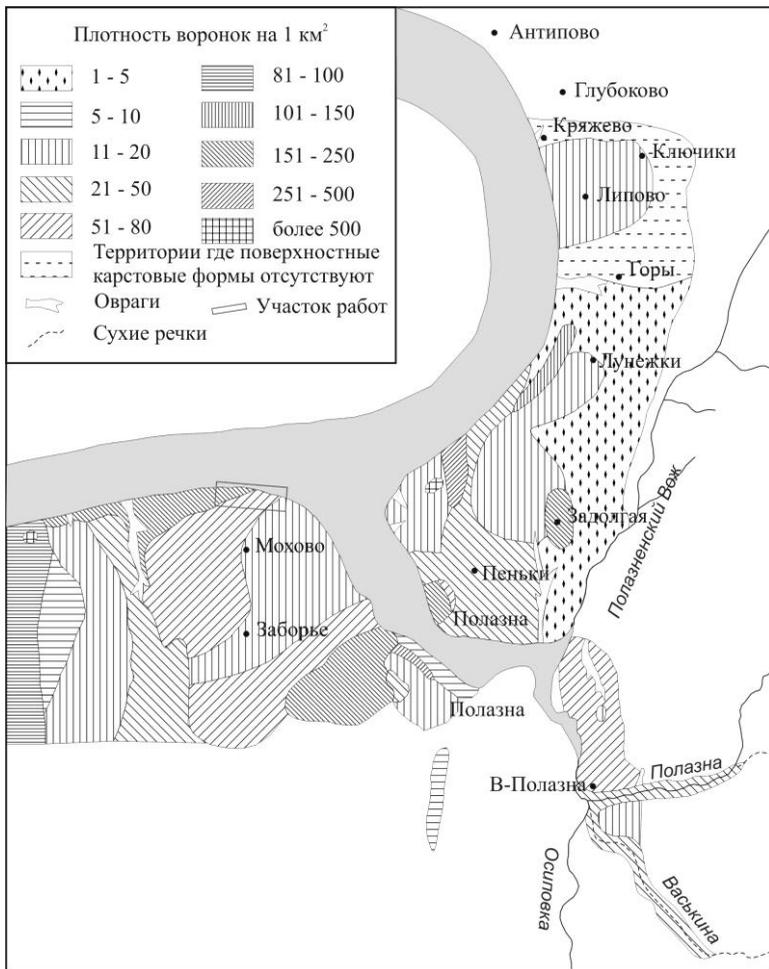


Рис. 5.5. Плотность карстовых форм на Полазненском месторождении (Бутырина, 1968)

непреднамеренные сбросы и утечки нефти за очень короткое время попадают в водоносный горизонт. Это отличает данное месторождение от других, где проливы и разливы нефти, в первую очередь, загрязняют поверхностные воды, почвы, грунты зоны аэрации и затем подземные воды.

Карст создает существенную фильтрационную неоднородность массива. Значительная часть карстовых полостей находится в пределах зоны сезонного колебания трещинно-карстовых вод, которая определяется режимом работы водохранилища и достигает 4-5 м. Создание Камского водохранилища, как отмечалось выше, активизировало карстовые процессы. Это создало еще более благоприятные условия для фильтрации загрязнителей в карстовые воды.

Результаты режимных наблюдений показали, что уровень жидкости в скважинах находится практически на одном уровне с Камским водохранилищем. Это свидетельствует об их тесной гидравлической связи, обусловленной карстом (рис. 5.6).

Подземные воды имеют сульфатный гидрокарбонатно-кальциевый состав и минерализацию от 2,3 до 3,2 г/л, pH 6,68-7,38. Такой состав является типичным для районов развития преимущественно гипсового карста (Горбунова и др. 1992) (рис. 5.7, 5.8).

С целью изучения условий разгрузки загрязненных нефтепродуктами подземных вод в Камское водохранилище были выполнены терморезистивиметрические исследования. Это позволило выявить участки Камского водохранилища с аномальными значениями кажущегося сопротивления и температуры воды. В результате данных исследований выявлено три аномальных зоны с пониженными значениями кажущегося сопротивления воды (рис. 5.8). Здесь происходит субаквальная разгрузка нефтезагрязненных подземных вод, что подтвердил химический анализ проб воды.

Минерализация придонной воды в аномальных зонах достигает 0,5-3,5 г/л, тогда как на участках вне зоны сосредоточенной разгрузки в различные сезоны года она составляет 0,1-0,4 г/л. Рост минерализации в аномальных зонах обусловлен в основном увеличением концентрации сульфатов,

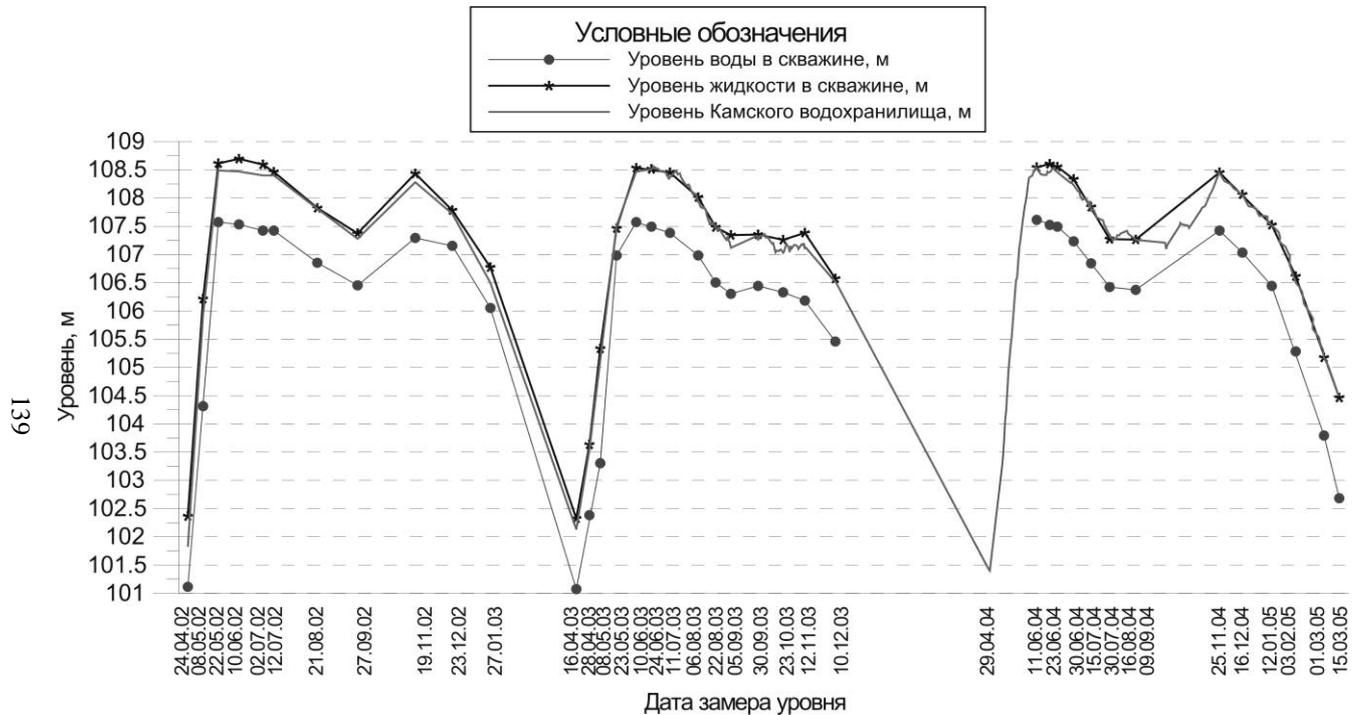


Рис. 5.6. Изменение уровня воды и нефти в наблюдательной скважине СС-3.

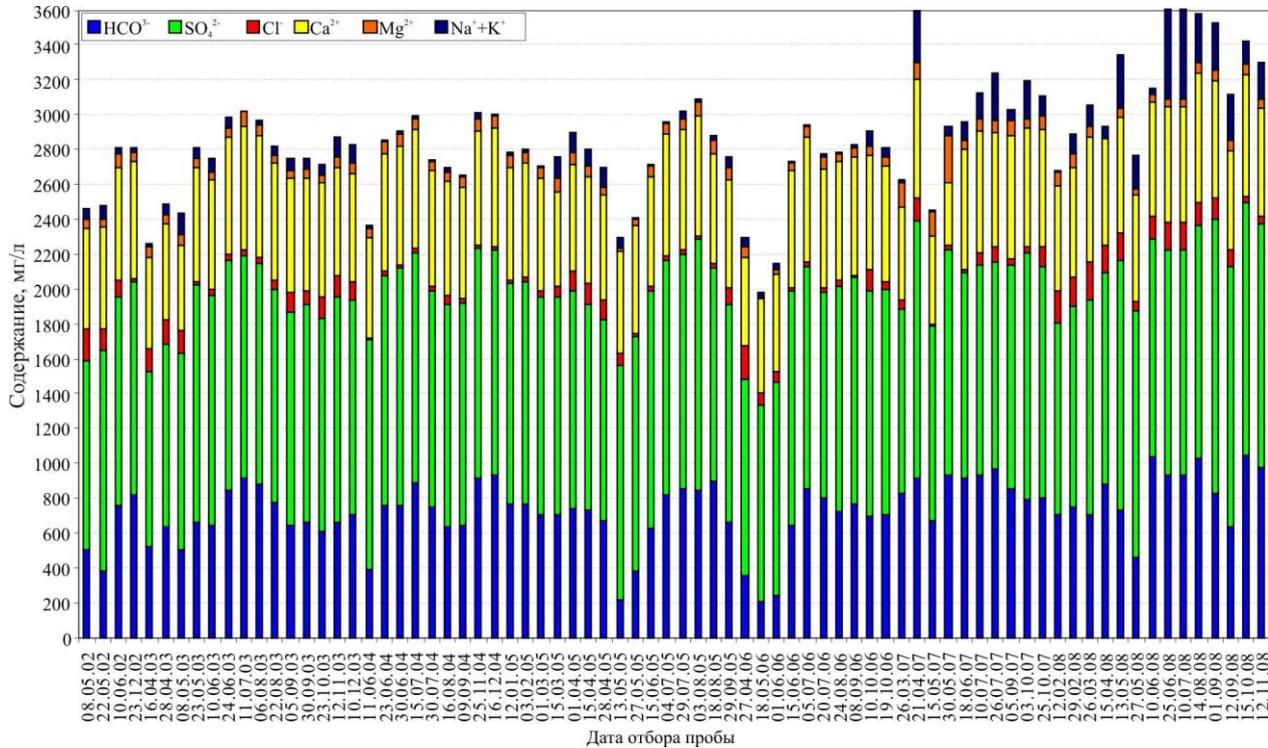


Рис. 5.7. Химический состав трещинно-карстовых вод

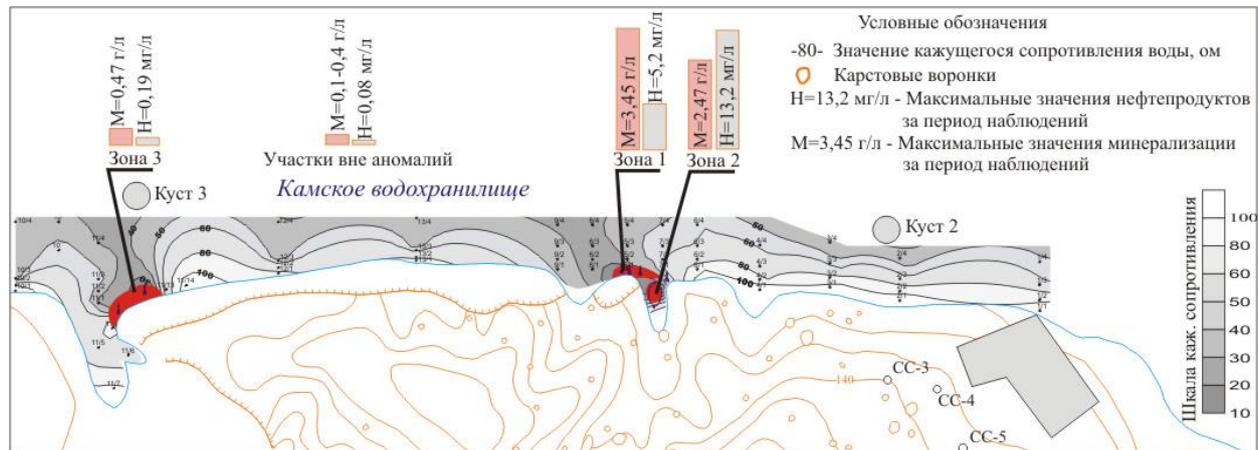


Рис. 5.8. Зоны сосредоточенной субаквальной разгрузки трещинно-карстовых вод, содержащих нефтепродукты

гидрокарбонатов и кальция. Вода в придонной части аномальных зон по величине минерализации и составу соответствует трещинно-карстовым водам кунгурского яруса.

В период максимальной зимней межени в зоне 2 разгрузка вод происходит в виде родников. Вода в роднике прозрачная, опалесцирует, имеет резкий характерный запах. Выпадение нефтепродуктов начинается после ее смешения с водами водохранилища. Таким образом, на данном участке наблюдается как субаквальная, так и поверхностная разгрузка трещинно-карстовых вод (Горбунова, Максимович, 1981).

Анализ проб воды на нефтепродукты показал, что вне зон сосредоточенной разгрузки подземных вод их содержание составляет 0,04-0,08 мг/л, что не превышает ПДК в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового обслуживания и незначительно превышает ПДК в воде водных объектов, используемых для рыбохозяйственных целей. Для выявленных аномальных зон содержание нефтепродуктов значительно выше. Для зоны 1 оно достигает 5,2 мг/л, для зоны 2 – 13,2 мг/л, для зоны 3 – 0,19 мг/л (рис. 5.8).

В ходе выполнения работ было проведено сравнительное исследование характеристик нефти, разрабатываемых башкирской и яснополянской залежей и техногенных нефтепроявлений. Установлено, что нефть из линзы, несмотря на некоторое их различие, является нефтью этих залежей. Нефть из линзы частично утратила бензиновые фракции и высокомолекулярные парафиновые углеводороды.

Для выявления источников загрязнения было выполнено обследование территории месторождения. В ходе обследования обнаружены карстовые воронки, в которые в 70-80-е гг. прошлого века сливалась нефть, что явилось причиной загрязнения подземных вод. Длительное существование линзы нефти на поверхности подземных вод связано с формированием своеобразного гидродинамического барьера (рис. 5.9).

Препятствием для свободной разгрузки нефти в водохранилище являются менее проницаемые делювиальные и донные отложения, затампонируемые нефтепродуктами, и крайне низкие гидравлические градиенты, связанные с высокой

проницаемостью закарстованного массива (Максимович, Мещерякова, 2009).

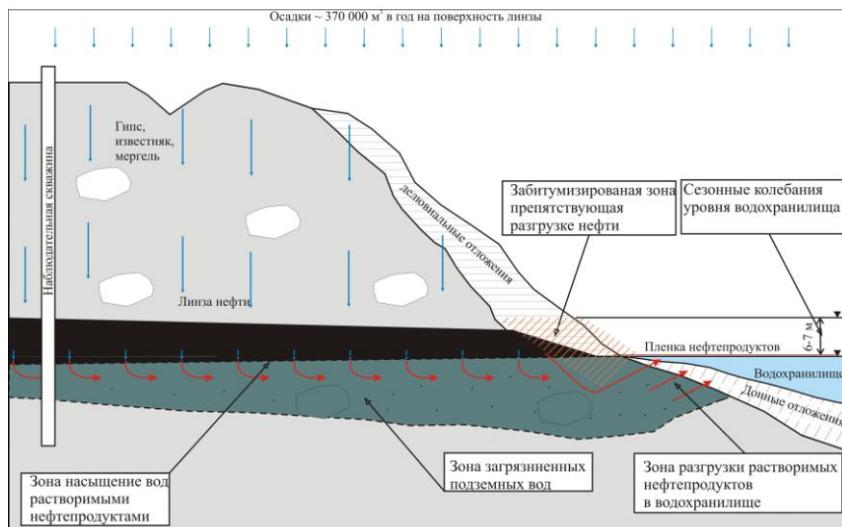


Рис. 5.9. Формирование гидродинамического барьера в зоне разгрузки линзы нефти на поверхности подземных вод в водохранилище

Выполненные исследования и анализ известных способов показали, что наиболее перспективными методами ликвидации нефтяного загрязнения являются разрушение сформировавшегося гидродинамического барьера путем откачки нефти из линзы и затем удаление остаточной нефти, растворенной в воде и сорбированной породами в зоне сезонного колебания подземных вод с помощью микроорганизмов. Для откачки нефти была разработана специальная технология, необходимость которой обусловлена тесной гидравлической связью подземных вод и водохранилища, не позволяющей создать депрессионную воронку. Насосное оборудование (рис. 5.10) было сконструировано таким образом, что позволило откачивать только нефть из линзы, не захватывая воду. Откаченная нефть возвращается в производственный цикл.



Рис. 5.10. Установка для откачки нефти с поверхности трещино-карстовых вод

Это создаст определенное преимущество перед существующими методиками, которые предполагают откачку воды на поверхность (рис. 5.11).

Предлагаемый способ не требует создания комплекса очистных и иных сооружений, имеющих существенную стоимость и являющихся, в свою очередь, источником негативного воздействия на окружающую среду.

**Микробиологическая очистка подземных вод.** Нефтяные углеводороды (парафины, циклопарафины, ароматические) являются наиболее распространенными загрязнителями окружающей среды. Их чувствительность к химическим и биологическим агентам различна. Парафины устойчивы к химическим воздействиям, но легко поддаются ферментативному окислению. Циклопарафины и ароматические углеводороды, напротив, более чувствительны к химическому окислению, нежели к биологическому. Ферменты, способные вводить атом кислорода в  $\text{CH}_3$ - или  $\text{CH}_2$ -группу, распространены в живой природе достаточно широко. Однако только в микромире имеются формы, способные существовать за счет одних лишь углеводов. Эти микроорганизмы не являются узкоспециализированными и используют и другие органические вещества, присутствуя в незагрязненных водах, грунтах и почвах (Оборин, Стадник, 1996).

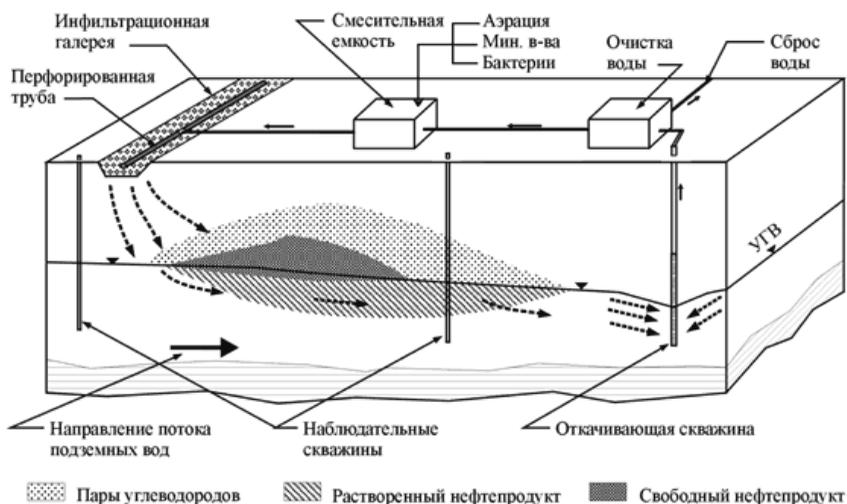


Рис. 5.11. Схема очистки подземных вод от нефтепродуктов с внесением нефтеокисляющих микроорганизмов (Конов, Пашковский, 2001)

В условиях нарастающего загрязнения окружающей среды нефтью и нефтепродуктами целесообразно использовать для борьбы с этим явлением углеводородоокисляющие микроорганизмы, размножением которых и обусловлен эффект разрушения сформировавшегося гидродинамического барьера. Интенсивность бактериального окисления может действовать на нефть в десятки раз быстрее, чем обычное химическое окисление (Дзюбан, 1958; Pilpel, 1968).

**Биохимическая деструкция нефти в природе.** Естественный биоценоз почв, грунтов и грунтовых вод включает большое разнообразие микроорганизмов (бактерий, дрожжей, почвенных водорослей и грибов), обладающих потенциальными возможностями использовать весь спектр углеводородов. Микроорганизмы способны окислять широкий спектр алифатических углеводородов от  $C_1$  до  $C_{44}$  (Haines, Alexander, 1974). Про-

цессы бактериального окисления углеводов всех типов отмечаются по всей зоне нефтегазопоискового зондирования и, естественно, наиболее интенсивны в верхней зоне активного водообмена и аэрации. Наибольшими возможностями, как показали многочисленные исследования нефтяных загрязнений морей, континентальных вод и почв, обладает естественный сложный по составу биоценоз различных микроорганизмов в зоне контакта гидросферы или почв с атмосферой (Оборин, Стадник, 1996; Хмурчик и др., 2005). В настоящее время установлено, что микробиологические процессы деградации алифатических и ароматических углеводов протекают с большей скоростью в условиях свободного доступа кислорода (Розанова, 1967).

Естественное самоочищение природных объектов от нефтяного загрязнения является длительным процессом, продолжающимся от одного до нескольких десятилетий, в зависимости от условий региона. Развитие нефтеокисляющей микрофлоры в естественной среде, подвергшейся нефтяному загрязнению, ограничивается следующими основными факторами: низкой температурой, недостатком биогенных элементов (прежде всего азота и фосфора), недостатком кислорода, избыточной кислотностью.

В подземных водоносных горизонтах с глубиной, наряду с уменьшением общего количества углеводородокисляющих микроорганизмов, существенно снижается и их разнообразие (Бердичевская, 1983). Начиная с 70-х гг. XX в. ведется активный поиск способов интенсификации биологической деградации углеводов в воде и почве.

**Использование углеводородокисляющих микроорганизмов для очистки подземных вод.** Биохимическая деструкция нефтепродуктов применяется чаще всего для ликвидации поверхностных разливов нефти. Имеется положительный опыт микробиологической очистки почв на предприятии АО «Нефтехимик» (Пермь) (Середин, 1998). Степень очистки (вместе с рыхлением) составила 95-98%.

Отечественные и зарубежные технологии борьбы с нефтяными загрязнениями подземных вод основаны, в основном, на использовании технических средств (сбор, откачка нефти и т.д.)

или различных препаратов, в том числе и микробиологических (путидойл, олеоворин, нафтокс, uni-gem, родер, центрин, псевдомин, дестройл, микромицет, лидер, деворойл и др.). В состав этих препаратов входят монокультуры или ассоциации более 20 видов различных нефтеокисляющих микроорганизмов (бактерий, грибов и дрожжей), большинство из которых относятся к патогенным. Наиболее экологичными способами борьбы с нефтяным загрязнением водной среды является стимуляция природных самоочищающих процессов и интродукция в них нефтеокисляющих микроорганизмов (Соловьев и др., 2001).

Существуют два принципиальных подхода к биодegradации нефтяных углеводородов в естественной среде: стимуляция естественной нефтеокисляющей микрофлоры путем создания оптимальных условий для ее развития (внесение азотно-фосфорных удобрений, аэрация и проч.) и введение в загрязненную экосистему активных углеводородокисляющих микроорганизмов наряду с добавками солей азота и фосфора.

Существует вариант очистки в специальных сооружениях с изъятием грунта, что позволяет повысить температуру среды. В США применяется технология уничтожения жидких нефтяных отходов, при которой стоки вывозят на большие грунтовые площадки, где они перемешиваются с верхним слоем почвы толщиной около 75 см. Нефть разрушается под действием бактерий. Весь цикл разрушения при оптимальных условиях занимает 3 месяца. Каждое поле используют несколько раз в течение 3-5 лет.

Борьба с нефтяным загрязнением подземных вод требует особых приемов и технологий, учитывающих особенности гидродинамического режима подземных вод, литологический состав вмещающих пород и характер перераспределения нефти в системе «вода – порода».

**Разработка метода микробиологического разрушения барьера.** Для борьбы с загрязнением подземных вод в районе Полазненского месторождения из местных почв и подземных вод было выделено активное нефтеокисляющее сообщество микроорганизмов, состоящее из двух штаммов бактерий, которые по культурально-морфологическим и физиолого-

биохимическим свойствам были отнесены к *Pseudomonas aeruginosa* и *Pseudomonas fluorescens* (Хмурчик, 2006; Хмурчик, Максимович, 2006). Оба штамма бактерий были мезофилами с границами хорошего роста и высокой активности в пределах 15-35°C при оптимуме 26±2°C, обладали способностью к денитрификации нитрата.

Нефтедеструктурирующую активность консорциума микроорганизмов определяли по убыли индивидуальных компонентов нефти. Определение производилось общепринятыми методами газо-жидкостной хроматографии и ИК-спектрометрии в хлороформенных экстрактах из опытных образцов грунтовых вод, искусственно загрязненных 10 мас.% нефти и подвергнутой бактериальной обработке (2 об.% трехсуточной культуры консорциума с содержанием клеток  $1,0 \cdot 10^8$  КОЕ/мл). Сравнение производилось с контрольными образцами, не подвергнутыми бактериальной обработке.

Технологическая схема применения данного метода, разработанная совместно с В.Т. Хмурчиком, следующая. Через существующие скважины активизированная культура нефтеокисляющих бактерий заливается в подземные воды. Бактерии концентрируются на водно-нефтяном контакте и в последующем распространяются потоком подземных вод по нижней поверхности линзы. Кроме скважин для заливки культуры могут использоваться карстовые воронки (рис. 5.12).

Заливка культуры нефтеокисляющих бактерий в объеме 20 л внесена в испытательную скважину СС-3. Перед самым внесением биомассы в скважину добавляли раствор минеральных удобрений как дополнительный источник азота и фосфора (Максимович и др., 2009).

Для контроля эффективности метода разработано устройство «скважинный пробоотборник» (Патент № 54398), позволяющее создать условия, соответствующие трещинному пространству, но при этом исключающее снос культуры водным потоком (рис. 5.13). Данное устройство предназначено для отбора проб в горизонтах раздела сред нефть – вода. Устройство представляет конструкцию «труба в трубе» с уплотнением, отверстиями для контакта с внешней средой и тросом для опускания – подъема.

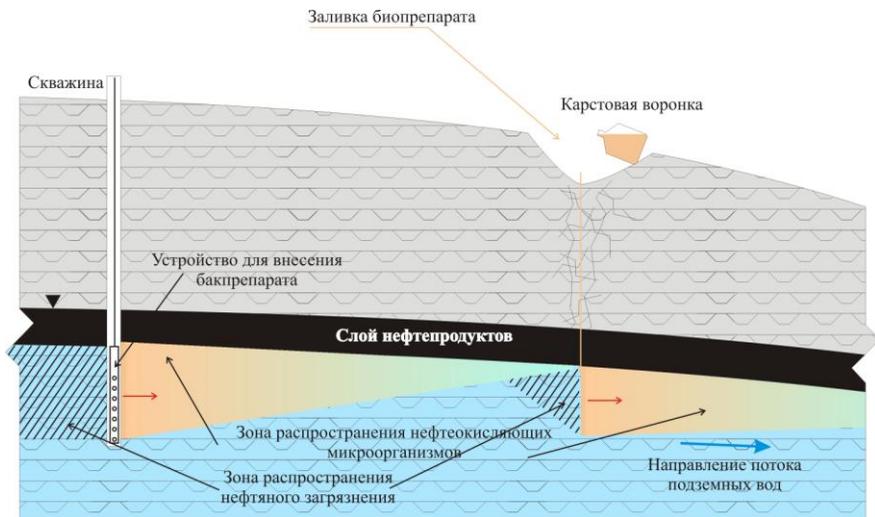


Рис. 5.12. Принципиальная схема биохимической очистки подземных вод

Проведенные натурные исследования с использованием пробоотборника показали результаты, близкие к лабораторным. При этом процессы деструкции нефти в подземных водах идут медленнее вследствие дефицита кислорода и низких температур.

Химические анализы проб нефти из скважин показали снижение интенсивности пиков ароматических колец ( $1600$  и  $875-750\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -групп ( $2900$ ,  $2800$ ,  $1470$ ,  $1380$ ,  $720\text{ см}^{-1}$ ) и различных  $\text{C-O}$  связей ( $1740-1700$ ,  $1260$ ,  $1090\text{ см}^{-1}$ ) в контрольных и опытных образцах, которое было отчетливым в опытных образцах и слабым – в контрольных. После воздействия микроорганизмов содержание  $n$ -алканов ( $\Sigma n\text{-C}_{12-34}$ ) в нефти снизилось в  $4,2$  раза по сравнению с контролем за счет деструкции, главным образом, низко- и среднемолекулярных углеводородов без всякого предпочтения между углеводородами с четным или нечетным числом атомов углерода. При этом наблюдалось значительное изменение в соотношении между  $n$ -алканами и нафтеновыми углеводородами, а также  $n$ -алканами и изопре-

новыми углеводородами. Содержание н-алкильных структур под действием микроорганизмов снизилось примерно в 4 раза.

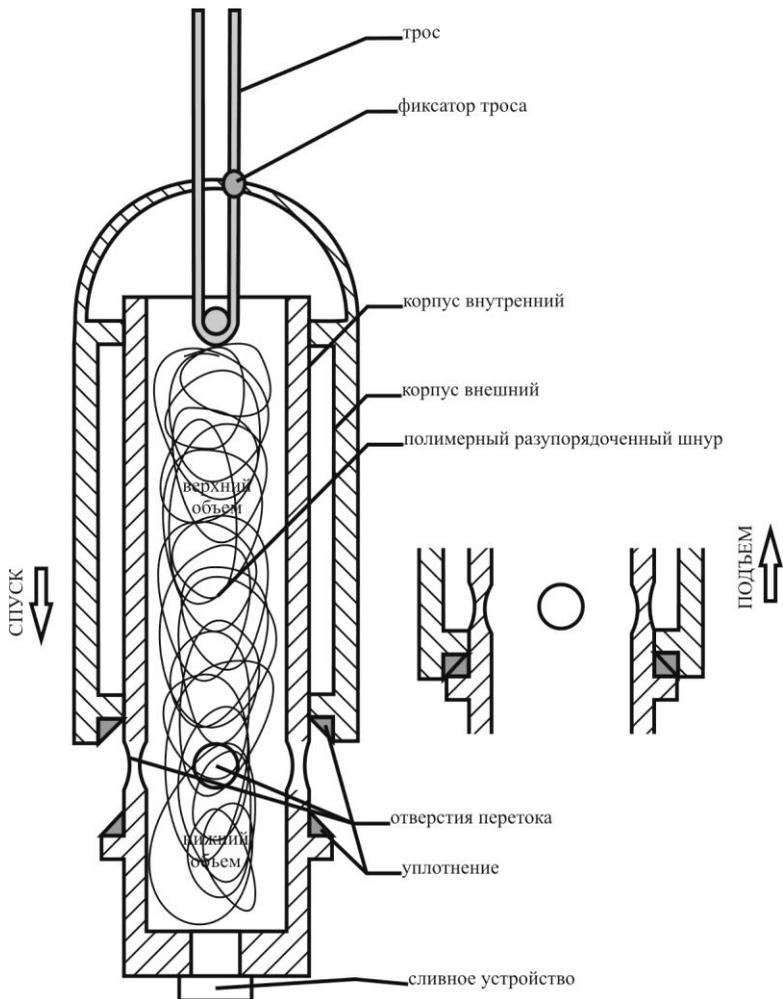


Рис. 5.13. Схема устройства для контроля микробиологической деструкции нефтепродуктов

Таким образом, проведенные исследования показали, что

выделенное микробное сообщество способно использовать углеводороды нефти для поддержания своей жизнедеятельности и, следовательно, может быть применено для интродукции в нефтезагрязненные подземные воды Полазненского нефтяного месторождения с целью их биологической очистки. Данный консорциум может быть применен для очистки не только подземных, но и поверхностных и сточных вод. Его эффективность будет зависеть от конкретных (геохимических, литологических, гидродинамических) природных условий. Метод может быть использован как самостоятельный, так и дополнительный к традиционным, повышая при этом эффективность очистки. Особую эффективность данной технологии можно ожидать при очистке пород от сорбированных нефтепродуктов в зоне сезонного колебания уровня подземных вод.

## **6. МЕТАЛЛУРГИЯ**

Черная и цветная металлургия - одна из наиболее загрязняющих окружающую среду отраслей промышленности. Основными твердыми отходами при выплавке стали и чугуна являются шлаки и шламы. На 1 т готовой продукции образуются 500-1000 кг шлаков и 80-120 кг шламмов (Дончева, Покровский, 1999; Ратанова, 1999). В цветной металлургии для получения 1 т металла необходимо переработать 100-200 т руды. В них в заметных количествах содержится до 30 токсичных веществ: сера, мышьяк, сурьма, селен и др. Рассмотрим возможность использования геохимических барьеров для безопасного размещения шламов газоочистки на площадке Пашийского цементно-металлургического завода.

### **6.1. Влияние хранилища отходов на состояние окружающей среды**

Одним из объектов, где остро стоит проблема безопасного хранения отходов, является Пашийский цементно-металлургический завод, расположенный на территории Пермского края. Многолетнее складирование отходов газоочистки в необорудованном шламохранилище привело к загрязнению подземных вод и р. Пашийки. При строительстве нового шламохранилища возникла необходимость разработки надежных мероприятий для защиты подземных и поверхностных вод.

Особенностью выплавки титанистых чугунов на этом заводе является использование бокситов и замасленной металлической стружки. Технология сбора отходов газоочистки предусматривает улавливание грубых частиц на колошниках. Мелкая пыль поступает далее в систему трубопроводов, где происходит гидравлическая очистка газов. Вода с частицами пыли поступает в емкости-отстойники, находящиеся на территории завода. В емкости пульпа осветляется и вода используется многократно до тех пор, пока не происходит накопления твердого материала и повторное использование осветленной воды становится невозможным. В процессе

многократной перекачки воды и неоднократного контакта раствора с новыми порциями высокодисперсной и химически активной пыли концентрации водорастворимых веществ в жидкой фазе, в том числе вредных, увеличиваются и достигают высоких значений к концу цикла. Содержание твердой фазы составляет около 5-10 %.

В твердой фазе с помощью рентгеноструктурного анализа обнаружено большое количество соединений, среди которых преобладает  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Определены также  $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{M}(\text{CO}_3) \cdot \text{OH}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В небольших количествах присутствуют кварц, диаспор и кальцит.

Жидкая фаза пульпы имеет высокую минерализацию – 34-42 г/л, щелочную реакцию (рН-8,9-9,4) и высокое содержание  $\text{HCO}_3^-$  до 18,1 г/л и  $\text{CO}_3^{2-}$  до 5,1 г/л ионы, а также  $\text{Cl}^-$  до 7,8 г/л. Отмечается низкое содержание ионов кальция и магния при значительном содержании ионов натрия и калия (до 13,4 г/л) (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Макрокомпонентный состав жидкой фазы пульпы, в мг/л

Проба	$\text{CO}_3$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	рН	Минерализация
1	5161	18183	3630	1201	271	6	13413		8,9	41865
2	4200	7015	7810	284	25	137	3700	10998	9,4	34169

В наиболее концентрированной пульпе обнаружено превышение ПДК (ГН 2.1.5.689—98) по 15 микрокомпонентам. Наиболее значительные превышения нормативов имеют бериллий, цинк, свинец, селен, кадмий, мышьяк, литий, медь (табл. 6.2). В составе пульпы возможны значительные вариации в концентрации элементов, достигающие 2-3 порядков, зависящие от состава исходного сырья, времени накопления в процессе оборота вод и других технологических особенностей производства. Для оценки общего содержания органического вещества в стоках определено значение ХПК, которое составило 820-960 мг  $\text{O}_2/\text{л}$ , что указывает на присутствие большого количества органического вещества. Качественно определяли

предельные углеводороды высоких фракций, ароматические углеводороды и их оксипроизводные (полифенолы). Их образование обусловлено, в том числе, использованием замасленной металлической стружки. Известно, что растворенные органические вещества при щелочной реакции среды могут образовывать устойчивые комплексы с тяжелыми металлами.

Таблица 6.2

Микрокомпоненты жидкой фазы пульпы, превышающие ПДК, в мг/л

Номер пробы	Be	B	V	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Pb
VIII	4,53	-	0,384	0,19	4,52	1,56	3,72	994,0	10,1	2,65	2,03	0,243	11,95
X	-	-	-	-	-	-	33,0	330,0	-	-	-	0,132	8,42
XII	-	-	-	-	-	-	0,31	465,0	-	-	-	0,107	4,00
СМ2	0,005	5,73	0,104	0,072	0,875	0,437	2,393	460,3	0,005	0,008	0,173	0,0263	4,542
ПДК	0,001	0,5	0,1	0,1	0,3	0,1	1,0	1,0	0,05	0,01	0,25	0,001	0,03

**Характеристика участка размещения отходов.** Пульпа из заводской емкости-накопителя вывозится в шламохранилище, расположенное в приводораздельной части рек Вижая и Пашийки (бассейн р. Чусовой). Распространение загрязнения во многом обусловлено особенностями геолого-гидрогеологических условий участка.

Схематический геологический разрез участка приведен на рис. 6.1. Коренные породы представлены верхнедевонскими трещиноватыми закарстованными известняками с неровной поверхностью кровли, мощностью более 100 м. Они перекрыты толщей делювиальных, аллювиальных неоген-четвертичных отложений, представленных глиной и суглинками со щебнем, галькой и валунами, мощностью 20-30 м.

Рассматриваемая территория относится к Чусовскому району карбонатного карста (Горбунова К.А. и др., 1992). Карстопроявления здесь приурочены к эрозионным формам, зонам тектонических нарушений, контактам карбонатных и некарстующихся пород. Для района характерны исчезающие реки и суходолы, воронки, родники и пещеры.

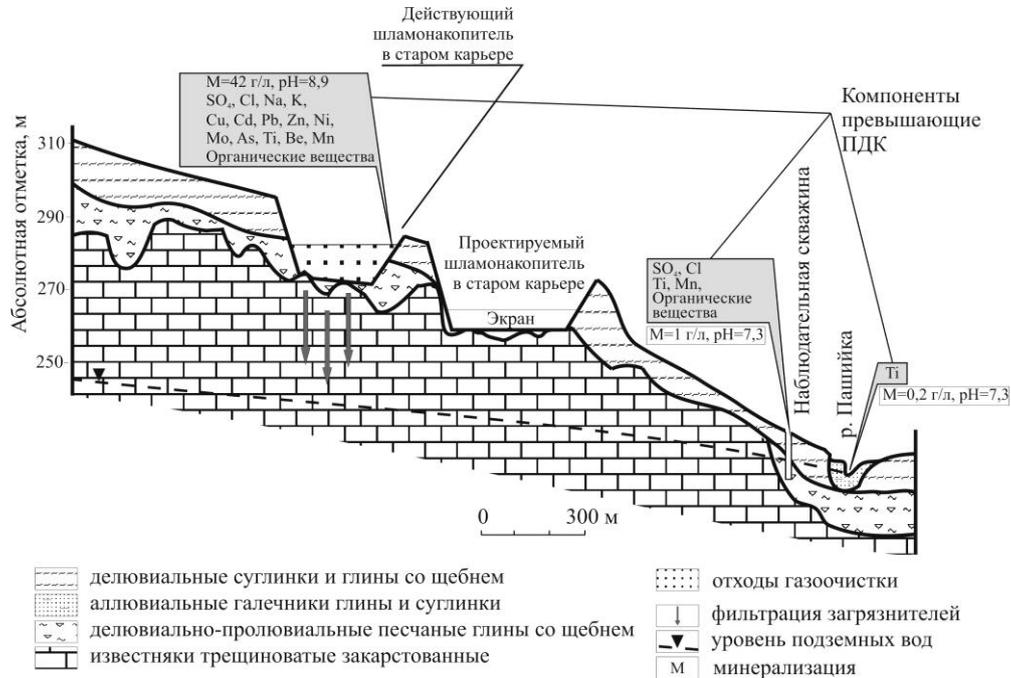


Рис. 6.1. Загрязнение подземных и поверхностных вод в районе шламонакопителя

Основной водоносный горизонт приурочен к трещиноватым и закарстованным известнякам верхнего девона. Наиболее проницаемая зона находится в верхней части толщи (до 40-60 м), ниже трещиноватость и закарстованность быстро затухают и водопроницаемость пород невелика. Разгрузка подземных вод происходит в р. Пашийку через аллювиальные отложения и в виде родников.

Складирование отходов осуществляется в отработанные алмазные карьеры. Дно старого карьера представляет собой вскрытую кровлю коренных трещиноватых известняков (плотик), частично перекрытую глинистыми отложениями мощностью до 2 м. Местами известняки выходят на поверхность днища. Вдоль западного борта карьера проходит тектонический разрыв, что привело к повышенной трещиноватости и водопроницаемости известняков на этом участке. Все это обуславливает плохую защищенность трещинно-карстовых вод от загрязнения с поверхности на участке складирования отходов.

**Влияние шламохранилища на окружающую среду.** Инфильтрация жидкой составляющей пульпы в коренные породы привела к загрязнению горизонта трещинно-карстовых вод. Влияние шламохранилища исследовалось в зоне разгрузки трещинно-карстовых вод в р. Пашийку (рис. 6.1). Гидрохимическое опробование было проведено в четырех наблюдательных скважинах и двух родниках, выходящих из известняков. В качестве фона был принят состав воды родника вне зоны влияния шламохранилища.

Подземные воды в зоне влияния шламохранилища имеют повышенную по сравнению с фоновой минерализацию – 0,6-1,0 г/л, содержания хлоридов в 90 раз и сульфатов в 3 раз выше фона (табл. 6.3).

В микрокомпонентном составе подземных вод обнаружены повышенные по сравнению с фоновыми содержания титана - 1,0-1,7 мг/л, марганца - 0,2-0,3 мг/л, меди - 0,2 мг/л, цинка - 0,5-0,7 мг/л, стронция - 2,9-3,4 мг/л. Содержание титана в 10-17 раз, а марганца - в 2-3 раза превышают ПДК. Содержание органических соединений в

загрязненных подземных водах, рассчитанное по ХПК, составляет 50-59 О<sub>2</sub>/л, что в 2 раза выше ПДК и в 5 раз выше фона.

Таблица 6.3

Состав подземных вод в районе шламохранилища, в мг/л

Проба	$HCO_3^-$	$SO_4^{2-}$	$Cl^-$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^+ + K^+$	pH	Минерализация
Родник 2	220	106	268	106	36	54	7,27	845
Скв. 1	232	135	360	228	38	52	6,95	1045
Скв. 2	232	67	172	126	27	35	7,20	659
Скв. 3	268	115	121	124	24	46	7,16	701
Скв. 4	220	82	113	125	21	13	7,10	581
Среднее	<b>234</b>	<b>101</b>	<b>206</b>	<b>142</b>	<b>29</b>	<b>40</b>	<b>7,1</b>	<b>766</b>
Родник 1 (фон)	18	43	4	9	2	15	6,45	93
Превышение над фоном, (раз)	<b>13</b>	<b>2,3</b>	<b>51,5</b>	<b>15,7</b>	<b>14,5</b>	<b>2,6</b>	<b>1,1</b>	<b>8,2</b>

Содержание большинства микрокомпонентов в р. Пашийка на участке разгрузки загрязненных подземных вод увеличивается по сравнению с фоновым. Однако только концентрация титана в 1,3 превышает ПДК. ХПК на участке разгрузки увеличивается по сравнению с фоновым более чем в 2 раза и составляет 17,5 мг О<sub>2</sub>/л, что незначительно превышает ПДК. Содержание органических соединений достигает 13 мг/л.

## 6.2. Разработка комплексного экрана для защиты подземных и поверхностных вод

Для защиты подземных и поверхностных вод от загрязнения на новом участке складирования отходов предложено создание искусственного экрана в основании шламохранилища, способного поглотить загрязнители, присутствующие в инфильтрате. Анализ результатов исследования состава отходов, загрязненных подземных и поверхностных вод показал, что в качестве потенциальных загрязнителей должны рассматриваться следующие элементы: Cu, Cd, Pb, Zn, Ni, Mo, As, Ti, Be. Концентрация этих элементов в жидкой фазе отходов значительно превышает ПДК.

Выбор материала нового шламохранилища для создания экрана осуществлялся после исследования сорбционных свойств местных глинистых грунтов, различных природных и искусственных реагентов и их комбинаций (Максимович и др., 2006). В качестве материала для создания сорбирующего экрана предполагалось использовать делювиальную глину, необходимые запасы которой разведаны в районе шламохранилища.

Исследование гранулометрического состава глины показало ее высокую дисперсность. Содержание глинистых частиц (<0,001 мм) составило 20%, частиц мелкой пыли (0,005-0,001 мм) - 22,9%. Рентгеноструктурный анализ показал, что в дисперсной части исследуемой глины содержится гидрослюды - 2,8%, каолинита - 2,5%, микроклина - 3,1%, смешаннослойных - 10,2%, кварца - 80%. Присутствуют также в незначительных количествах альбит, хлорит и гетит. Имеющийся опыт изучения поглощающих свойств глин в отношении тяжелых металлов позволяет говорить, что состав данной глины свидетельствует о ее потенциально высокой сорбционной способности (Защита подземных вод, 1992).

На первом этапе поглощающие свойства глины изучались на модельных растворах сульфатных солей Cd, Zn, Cu и Pb (основные загрязнители). Грунт смешивался с раствором, и через сутки измерялась остаточная концентрация раствора. Определялась емкость поглощения глины в отношении данного металла (табл. 6.4).

Таблица 6.4  
Емкости поглощения глины (N) по Cd, Zn, Cu, Pb в экспериментах с модельными растворами (соотношение глина - раствор 1:200)

Cd			Zn			Cu			Pb		
Концентрация, мг/л		N, мг/г									
исходная	остаточная		исходная	остаточная		исходная	остаточная		исходная	остаточная	
12,6	1,3	2,1	25,6	5,6	4,0	27,0	6,7	4,1	17,1	0,0	>3
37,0	4,2	6,6	51,5	20,0	6,3	53,0	22,7	6,1	41,3	0,0	>8
74,7	16,8	11,5	103,0	61,0	8,4	110,5	70,0	8,1	84,8	6,8	15,5

Предварительные исследования поглощающих свойств выбранной глины на модельных растворах показали ее вполне удовлетворительную способность поглощать тяжелые металлы. Однако проведение экспериментов с жидкой фазой пульпы в статических и динамических условиях по методике, описанной в исследовании (Защита подземных вод ... ,1992; Sergeev et al., 1996) не дало положительного эффекта. Практически значимого поглощения Pb, Zn, Cu, Cd глиной не наблюдалось. Высокая минерализация жидкой фазы пульпы и большое количество растворенного органического вещества исключают возможность применения поглотительного экрана, состоящего только из глины. В первую очередь, это связано с образованием органо-металлических комплексов, препятствующих поглощению металлов глиной.

Этот факт определил необходимость проведения ряда серий экспериментов по выведению из раствора тяжелых металлов с помощью химических и минеральных добавок. В качестве добавок использовались гипс, торф, гель гуминовой кислоты, суперфосфат, известь, шлак, пиритовые огарки (FeS), сульфид натрия, сульфат железа, активированный уголь и их различные комбинации. Были предприняты попытки разрушения органических комплексов с помощью ультрафиолетового облучения, азированием, окислением сильными окислителями – перекисью водорода, персульфатом калия, диоксидом марганца.

Учитывая положительные результаты опытов по связыванию закомплексованных металлов на активированном угле (поглощение комплексов меди до 80%, свинца - до 77%, цинка - до 58% и кадмия - до 30%) и моносulfиде железа (поглощение Cu - до 80-90%, Pb - до 70-80%, Zn - до 100% и Cd - до 20-30%), основными элементами экрана могли бы быть: глина, моносulfид железа FeS (пиритовые огарки) и активированный уголь. Однако такой экран не решает полностью проблему защиты подземных вод от оксианионов As, Se, V, Mo, Ti, Be.

Известным хорошим адсорбентом для оксианионов является торф (Глазовская, 1988; Емлин, 1991). На основании

данных статических экспериментов был сделан вывод о хороших поглощающих свойствах порошка FeS, однако, при другом, не адсорбционном механизме связывания металлов в сульфиды при растворении FeS. Были основания ожидать увеличения реакционной способности поверхности FeS в фильтрационных условиях, если предотвратить отравление поверхности гидроокислами Fe(II). Гуматы торфа являются хорошим растворителем железа. Поэтому было решено отказаться от использования активированного угля как адсорбента и напрямую связывать металлы в малорастворимые сульфиды на реакционном барьере с помощью FeS.

Динамика иммобилизации принципиально отличается от сорбционной и отвечает реакции растворения FeS в щелочной восстановительной среде. Обычно при сорбционном захвате концентрации в фильтрате минимальны в первых пробах. На экране данного типа эффективный захват и связывание металлов в сульфиды осуществляется после растворения части FeS и достижения стационарной концентрации иона  $S^{2-}$ , близкой к равновесной. В таком процессе важно обеспечить реакционную доступность поверхности FeS для последующих порций фильтрата на длительный срок эксплуатации шламохранилища. Эти функции выполняет торф. В щелочной среде гуматы торфа достаточно растворимы и обеспечивают не только растворение железа в количествах 0,5-1 мг-экв/л (и соответственно, 0,5-1 мг-экв/л ионов  $HS^-$  и  $S^{2-}$ ), но и сохранение в экране восстановительных условий, препятствующих окислению Fe(II) до Fe(III) и сульфидной серы. Устойчивость сульфидов в торфах в анаэробных условиях - хорошо известный факт. Даже такие, склонные к окислению фазы, как троилит (FeS), гидротроилит ( $FeS \cdot nH_2O$ ) и пирит ( $FeS_2$ ) - обычные минералы торфов при сохранении восстановительных условий.

Особым моментом является рассмотрение поведения железа. Искусственный геохимический барьер данного состава не экранирует миграции железа в подземные воды. Однако ожелезнение известняков при инфильтрации болотных торфяных вод, содержащих гуматы железа - обычное природное явление. Образование аутигенных пленок гидроокислов железа

требует лишь перехода от восстановительной обстановки торфяных болот к условиям достаточной аэрации. Закарстованные известняки, находящиеся в основании шламохранилища, отличаются промывным режимом, т.е. соответствуют окислительным условиям. Эти условия гарантируют окисление растворенного Fe(II), переход положительно заряженных (в условиях карбонатного равновесия в известняках) коллоидных мицелл Fe(OH)<sub>3</sub> в немиграционное состояние. Образующиеся аморфные осадки Fe(OH)<sub>3</sub> являются мощным дополнительным адсорбентом для Hg и оксианионов As, Se, Ti, V, Mo и анионных комплексов Be, Zn.

После выбора компонентов для комплексного экрана была проведена серия экспериментов в динамических условиях, при которых в фильтрационных колоннах моделировались различные их соотношения. Для опытов использовалась пульпа с максимальной концентрацией загрязнителей. На основании полученных выходных кривых проводились расчеты необходимой мощности слоев экрана и соотношения в них компонентов по методике, изложенной в исследованиях (Защита подземных вод, 1992; Sergeev V.I. et al., 1996). При постановке серий динамических опытов, исходя из общего количества жидкой фазы пульпы и максимального количества загрязняющих веществ, способных мигрировать из твердой фазы, учитывалась проектная фильтрационная нагрузка на основание шламохранилища, где должен быть сформирован экран.

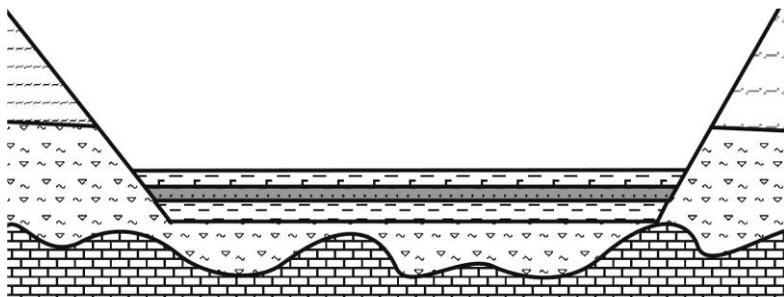
Для снижения щелочности пульпы предложено использовать гипс. Его использование позволяет снизить pH пульпы до 7,4-7,5 и легче реализовать образование карбоната кальция, т.е. связать значительную часть карбонатной щелочности пульпы в твердую фазу. Снижение pH до нейтральных значений будет способствовать гидролизу и осаждению оксианионов тяжелых металлов.

Результаты исследований показали, что при инфильтрации жидкой фазы пульпы и атмосферных осадков через экран концентрации загрязнителей будут ниже ПДК.

Химическое связывание загрязнителей на барьере-экране заведомо обеспечивается в течение сотен лет.

### Конструкция экрана - геохимического барьера.

Рекомендуемый экран включает три слоя (рис. 6.2).



Условные обозначения:

Э к р а н		Верхний слой экрана, мощностью 0,1 м. Загипсованная глина с добавкой гипса.
		Средний слой экрана, мощностью 0,1 м. Моносουλфид железа и торф.
		Нижний слой экрана, мощностью не менее 0,2 м. Делювиальная глина.
		Делювиальные суглинки и глины со щебнем (d III-IV)
		Делювиально-пролювиальные песчаные глины со щебнем (N)
		Известняки трещиноватые закарстованные (D3)

Рис. 6.2. Конструкция защитного экрана

- *Нижний* слой представляет собой глинистый экран мощностью не менее 20 см. Этот слой должен быть спланирован, выровнен, укатан и иметь горизонтальную верхнюю поверхность. Для создания этого слоя может быть использована местная делювиальная глина, запасы которой в достаточном количестве имеются в непосредственной близости от шламонакопителя. Фильтрационные окна при укладке данного слоя исключаются.

- *Средний* слой экрана, выполняющий основную функцию перехвата загрязнителей создается из смеси торфа и FeS в соотношении 3:13. Мощность слоя 10 см. В качестве компонентов для создания слоя необходимо использовать FeS

или пиритные огарки с наименьшим количеством металлического железа и преобладанием фракции менее 0,1 мм. В качестве второго компонента слоя рекомендуется использовать нормальнозольный верховой торф болотно-озерного генезиса среднеразложенный. Перед укладкой и укаткой компоненты слоя должны быть равномерно перемешаны.

- *Верхний* слой мощностью 10 см целесообразно создать из местных глин с добавкой гипса (до 10-15%) для уменьшения щелочности фильтрующейся пульпы. Верхний слой должен быть уплотнен и иметь горизонтальную поверхность.

Роль верхнего и нижнего слоев глины в структуре экрана заключается в уменьшении и рассредоточении фильтрационной нагрузки на всю площадь шламохранилища и в консервации промежуточного слоя FeS и торфа для создания в нем анаэробных восстановительных условий.

Предложенная конструкция экрана после согласования с природоохранными органами вошла в проект нового шламохранилища, строительство которого в настоящее время закончено.

## 7 СТРОИТЕЛЬСТВО

В практике строительства и эксплуатации зданий и сооружений часто приходится сталкиваться с воздействием на подземные конструкции агрессивных сред. По степени воздействия на строительные конструкции среды разделяются на неагрессивные, слабоагрессивные, среднеагрессивные и сильноагрессивные. Следствием такого воздействия может быть коррозия бетона. В России ежегодный ущерб от коррозии превышает 25 млрд. руб (Воронин, 2003). В развитых странах он достигает 4% валового национального продукта. Под коррозией бетона понимается ухудшение характеристик и свойств бетона в результате следующих процессов (СНиП 2.03.11-85, 1986; СНиП 3.04.03-85, 2004):

- вымывания или выщелачивания из него растворимых составных частей;
- образования продуктов коррозии, не обладающих вяжущими свойствами;
- накопления малорастворимых кристаллизующихся солей, увеличивающих объем его твердой фазы.

Различают виды агрессивности, вызывающие коррозию бетона и показатели, определяющие их (СНиП 2.03.11-85, 1986):

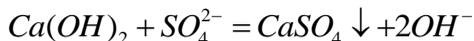
- общекислотная - значение pH;
- магнизиальная - концентрация ионов  $Mg^{2+}$ ;
- углекислотная агрессивность - концентрация  $CO_3^{2-}$ ;
- щелочная - концентрация едких щелочей в расчете на  $Na^+ + K^+$ ;
- сульфатная - содержание сульфатов в пересчете на ионы  $SO_4^{2-}$ .

Рекомендуемые нормативными документами (СНиП 2.03.11-85, СНиП 3.04.03-85) методы защиты подземных конструкций от коррозии сводятся к повышению химической устойчивости применяемых материалов или их антикоррозионному покрытию. В некоторых случаях производится замена агрессивного грунта или снижение уровня подземных вод. Указанные способы требуют значительных затрат, и большая их

часть неприменима в тех случаях, когда агрессивные среды сформировались в ходе эксплуатации сооружений.

### **7.1. Проблемы борьбы с сульфатной агрессивностью к бетону**

В практике широко встречается сульфатная коррозия бетона – результат взаимодействия цементного камня с ионами  $SO_4^{2-}$  (табл. 7.1). При таком воздействии происходит замена катиона в сульфате на ион кальция из цементного камня.



Сульфаты являются причиной развития процессов накопления и кристаллизации малорастворимых продуктов реакции, способных увеличить объем твердой фазы. Кристаллизация солей и другие вторичные процессы, развивающиеся в бетоне, создают внутренние напряжения, которые могут привести к повреждению структуры бетона.

Наибольшее значение для стойкости цементного камня при воздействии на него сульфатов (Фоменко, 2006) имеют гидросульфалоюминат кальция  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 - 32H_2O$  (этtringит) и гидросульфокарбосиликат кальция  $3CaO \cdot SiO_2 \cdot SO_3 - CO_2 \cdot 14,5H_2O$  (таумасит).

Из-за образования этих продуктов будет происходить расширение, вызывающее трещины в бетоне и приводящее к значительному разрушению бетонных масс, которые становятся нестабильными.

Агрессивные среды наряду с естественными могут иметь техногенное происхождение, связанное с попаданием в область контакта с сооружением различных ингредиентов в ходе производственной деятельности (проливы, утечки, искусственные грунты) (Максимович, Горбунова, 1990; Матвеева, Генералова, 1992). Техногенные агрессивные среды формируются при изменении гидродинамических (Rethati, 1981) и геохимических параметров природных сред (Гютюнова и др., 1988), например, при подтоплении засоленных грунтов (Проблемы строительства

Таблица 7.1

Степени сульфатного агрессивного воздействия жидких неорганических сред на конструкции из бетона и железобетона (СНиП 2.03.11-85)

Цемент	Показатель агрессивности жидкой среды <sup>1</sup> с содержанием сульфатов в пересчете на ионы $SO_4^{2-}$ , мг/л, для сооружений, расположенных в грунтах с $K(f)$ св. 0,1 м/сут, в открытом водоеме и для напорных сооружений при содержании ионов $HCO_3^-$ , мг-экв/л			Степень агрессивного воздействия жидкой  Неорганической среды на бетон марки W4* по водонепроницаемости
	св. 0,0 до 3,0	св. 3,0 до 6,0	св. 6,0	
Портландцемент по ГОСТу 10178-76	Св. 250 до 500 Св. 500 до 1000 Св. 1000	Св. 500 до 1000 Св. 1000 до 1200 Св. 1200	Св.1000 до 1200 Св.1200 до 1500 Св. 1500	Слабоагрессивная Среднеагрессивная Сильноагрессивная
Портландцемент по ГОСТу 10178-76 с содержанием в клинкере С(3)S не более 65%, С(3)А не более 7%, С(3)А + С(4)АF не более 22% и шлакопортландцемент	Св.1500 до 3000 Св.3000 до 4000 Св. 4000	Св. 3000 до 4000 Св. 4000 до 5000 Св. 5000	Св.4000 до 5000 Св.5000 до 6000 Св. 6000	Слабоагрессивная Среднеагрессивная Сильноагрессивная
Сульфатостойкие цементы по ГОСТу 22266-76	Св.3000 до 6000 Св.6000 до 8000 Св. 8000	Св.6000 до 8000 Св.8000 до 12000 Св. 12 000	Св.8000 до 12000 Св.12000 до 15000 Св. 15 000	Слабоагрессивная Среднеагрессивная Сильноагрессивная

<sup>1</sup> При оценке степени агрессивности среды в условиях эксплуатации сооружений, расположенных в слабофильтрующих грунтах с  $K(f)$  менее 0,1 м/сут, значения показателей данной таблицы должны быть умножены на 1,3.  
\* При оценке степени агрессивности среды для бетона марки по водонепроницаемости W6 значения показателей данной таблицы должны быть умножены на 1,3, для бетона марки W8 по водонепроницаемости - на 1,7.

на засоленных грунтах, 1991), окислении пирита и т.д. (Hawkins, Pinches, 1987).

Особенности формирования сульфатной агрессивности были изучены при строительстве крупного объекта в западной части Курганской области (Максимович и др., 2001). Основанием сооружений являются сине-зеленые глины чеганской свиты палеогена, которые характеризуются сульфатной агрессивностью к бетону. Формирование агрессивности в значительной степени обусловлено особенностями минерального состава чеганских глин – наличием в грунтах пирита (до 0,8%). Как показывает практика, строительство и эксплуатация сооружений на таких грунтах сопровождается увеличением сульфатной и окислительной агрессивности вод и грунтов.

Чеганские глины сформированы за счет диагенетических преобразований осадков древнего морского бассейна (Умова и др., 1968). Отложения чеганской свиты представляют собой осадки неглубокого морского бассейна с пониженной солесностью, умеренной температурой, слабощелочной средой. Застойный гидродинамический режим древнего морского бассейна способствовал повсеместной пиритизации осадков. Мощность чеганских отложений по данным исследований на рассматриваемой территории колеблется в пределах 27-39 м. Глубина залегания кровли на территории строительства имеет сильную изменчивость – 1,5-6,8 м, что ниже глубины подземных конструкций (рис. 7.1).

По данным рентгеноструктурного анализа валовых проб чеганских глин в их минеральном составе присутствуют кварц, полевые шпаты (альбит и микроклин). Глинистые минералы представлены монтмориллонитом (до 40%), иллитом (до 24%), каолинитом (до 18%). Почти во всех пробах присутствует хлоприт (1-18%). В составе глин отмечены сидерит (до 17%), гипс (до 15,3%), ярозит (до 6%), пирит (до 0,8%) и др. (рис. 7.2).



Рис. 7.1. Изолинии глубины залегания кровли чеганских глин.



Рис. 7.2. Пирит в глинах чеганской свиты  
 А – керн: 1 – стяжение пирита, 2 – прослой алеврита, обогащенного пиритом; Б – стяжения пирита.

Водная вытяжка глин чеганской свиты характеризуется выраженным сульфатным составом – содержание сульфатов составляет 0,7-4,8 г/кг грунта. Среди катионов преобладают натрий и калий (содержание до 1,1 г/кг грунта), реже кальций (до 0,8 г/кг грунта). Общее содержание водорастворимых солей в водной вытяжке чеганских глин значительно и составляет 1,3-6,6 г/кг грунта.

Определенную роль в формировании сульфатной агрессивности могут играть микробиологические процессы (Воск, 1984.). Тионовые бактерии являются важным фактором сернокислотного процесса. Основная роль в окислении широкого круга соединений серы до сульфатов принадлежит представителям рода *Thiobacillus*. Обладая мощным ферментативным аппаратом, тионовые бактерии по своей окислительной активности могут конкурировать с процессами химического окисления сульфидов металлов, элементарной серы, сульфата двухвалентного железа, являясь активными коррозионными агентами, поскольку вызывают разрушение каменных и бетонных конструкций.

Механизм воздействия микроорганизмов на бетон заключается в следующем. При затвердевании бетон покрывается защитной пленкой, образованной углекислым кальцием. Пока пленка цела, она препятствует диффузии воды внутрь бетонной кладки и тем самым защищает бетонный блок от разрушения. Тионовые бактерии, поселяющиеся на поверхности кальциевого слоя, разрушают его, изменяя рН прилегающей воды (Исаченко, 1951). Тионовые бактерии были обнаружены при изучении причин разрушения Эрмитажа, Исаакиевского собора, дворцов Петергофа и многих других зданий и сооружений Петербурга (Старцев, 2005).

Для изучения причин формирования агрессивности чеганских глин был поставлен эксперимент по изучению развития окислительных процессов в условиях водно-кислородной среды (Максимович и др. 2001). Учитывая значительную роль в окислительном процессе пирита биологического фактора, из реальных условий толщи чеганских глин была получена культура тионовых бактерий. Для этого на селективную питательную сре-

ду для тионовых бактерий и вида *Thiobacillus ferrooxidans* были внесены сине-зеленые глины чеганской свиты из проб, характеризующихся кислой средой водной вытяжки. О развитии бактерий в питательной среде судили по образованию пленки или помутнению раствора, падению водородного показателя и присутствию в нем сульфатов.

Согласно проведенным экспериментальным исследованиям, сине-зеленые глины в условиях водно-воздушной среды и действия бактерий повышают кислотность контактирующих с ними водных сред, являются источником поступления в раствор сульфат-ионов. Так, в водном растворе отдельных проб в течение 30 сут. снижение величины водородного показателя составило 1 (соответствует десятикратному увеличению содержания ионов водорода в растворе); отмечено более чем двукратное увеличение содержания сульфат-ионов.

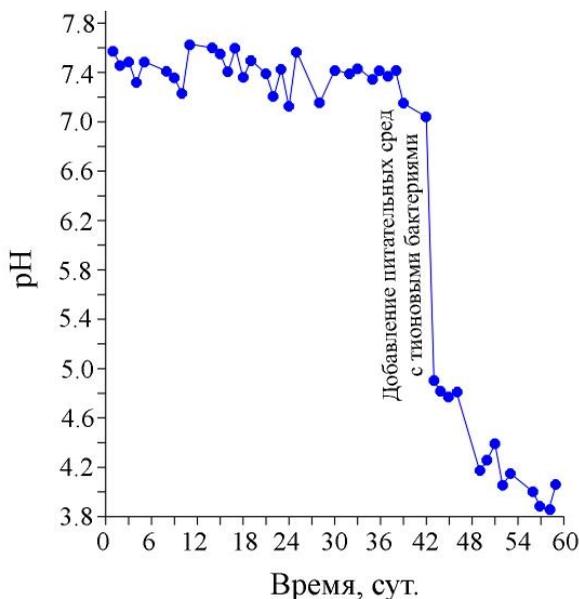


Рис. 7.3. Изменение величины pH водно-глинистого раствора за счеи деятельности микроорганизмов

Строительные работы, сопровождаемые вскрытием толщи котлованами, выемкой и складированием грунтов в поверхностных условиях, осушением толщи дренажом, будут способствовать усилению окислительных процессов за счет облегченного доступа кислорода к породам. Развитие процессов окисления пирита повлечет за собой снижение водородного показателя среды, поступление в грунтовые воды сульфатов, что приведет к повышению сульфатной и общекислотной агрессивности грунтов и грунтовых вод.

Основным способом защиты бетонов от сульфатной коррозии, в настоящее время, является уменьшение содержания алюминатной фазы в цементах, входящих в структуру этtringита, что ограничивает его рост и обеспечивает достаточную долговечность бетона (Федосов, Базанов, 2003). Это приводит к существенному увеличению стоимости бетона.

В связи с этим возникает необходимость разработки новых подходов к проблеме защиты подземных конструкций от агрессивных сред с учетом экономической и технологической целесообразности. Одним из методов, позволяющих решить эту проблему, является создание геохимических барьеров на пути миграции агрессивных компонентов к подземным конструкциям (Максимович, 2001). В этом случае агрессивные компоненты будут взаимодействовать со специально вводимыми в грунтовый массив реагентами, а не с подземными конструкциями.

Опыт снижения агрессивности среды сравнительно невелик. Изучалась возможность использования золы, получаемой при сжигании угля в качестве добавок к грунтам для нейтрализации кислотности и осаждения вредных компонентов. Положительные результаты получены при внесении щелочных добавок - извести, известняка, троны (Sandereggen, Donovan, 1984). Известен способ снижения агрессивности грунтов к бетонным конструкциям путем насыщения среды карбонатными или бикарбонатными ионами с использованием углекислого газа и солей натрия (Авторское свидетельство СССР N 606932, кл.Е 02Д 31/06, 1978). Однако в случае высокого содержания сульфатов среда остается агрессивной по сульфат-иону. При наличии в грунтах сульфидов некоторые исследователи предлагают раз-

личные добавки для подавления их микробиологического окисления в тех случаях, когда оно является причиной появления сульфатной агрессивности (Evangelou, Grove, Rawlings, 1985; Kuinmann, 1982).

## 7.2. Формирование сульфатной агрессивности подземных вод при использовании отвалов угольных шахт

Исследование формирования сульфатной агрессивности к подземным конструкциям было проведено на территории ПО «Метанол». Объект расположен в г. Губаха Пермского края на склоне долины р. Косой (бассейн р. Камы). Здесь на алевролитах и аргилитах залегают элювиальные глины с дресвой и щебнем кварцевого алевролита мощностью 0,5 - 17,0 м (рис. 7.4). Они перекрыты делювиальными глинами с включениями щебня и дресвы кварцевого песчаника и алевролита мощностью 2,0 - 16,0 м (Максимович, Горбунова, 1990).

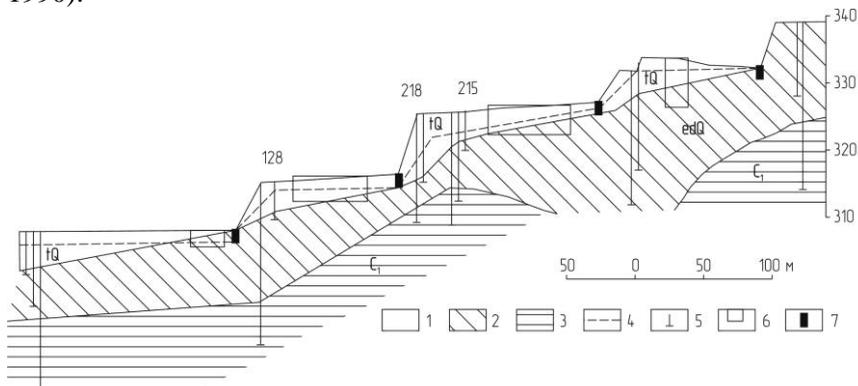


Рис. 7.4. Инженерно-геологический разрез площадки: 1 — насыпные грунты; 2 — элювиально-делювиальные отложения; 3 — породы нижнего карбона; 4 — уровень подземных вод; 5 — скважины; 6 — контур фундамента; 7 — дренаж

При планировочных работах и формировании насыпей наряду с грунтом, перемещенным в пределах площадки, использовались породы отвалов угольных шахт Кизеловского бассейна (детальная их характеристика дана в разделе 4). В состав на-

сыпных грунтов вошли как горелые, так и негорелые породы с включениями угля. Общий объем завезенных на площадку пород отвалов не учитывался. Как показало обследование, на некоторых участках их содержание достигает 40—90% объема насыпных грунтов.

Насыпной грунт неоднороден по составу и свойствам. По данным химического анализа техногенного грунта, отобранного в различных частях площадки, в грунтах содержится много серы и железа (табл. 7.2).

Таблица 7.2.

Химический (%) и минералогический состав пород отвалов по данным микрозондового и рентгеноструктурного анализа

Порода	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> O	BaO	SO <sub>3</sub>	Установленные минералы
Алевролит	76,03	1,29	18,32	0,52	0,00	1,58	0,21	0,16	1,36	—	—	0,56	Кварц, муллит, тридимит, кристобалит
Алеврит	76,99	1,28	16,16	0,06	0,33	2,11	0,21	0,37	1,19	0,05	0,03	1,24	Кварц, гетит, иллит, хлорит, серицит
Углистый сланец	52,24	2,93	36,28	—	1,75	3,21	0,29	0,0	2,35	—	—	0,96	Каолинит, пирит
Песчаник	46,15	1,51	33,13	0,84	1,87	2,69	0,39	0,11	9,68	0,12	0,00	3,51	Муллит, гематит, ярозит

Породы отвалов характеризуются высоким содержанием сульфатной и сульфидной (пирит) серы, достигающим 8,7 %. Рентгенометрическое исследование грунта показало, что в нем присутствуют пирит, ярозит, гипс, алунит, гематит; муллит, гетит, каолинит, кварц (рис. 7.5). Значительное ее количество входит в водорастворимые соединения. Содержание SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> по данным анализа водной вытяжки может достигать сотен грамм на килограмм грунта.

Процессы взаимодействия пород шахтных отвалов с водой изучались в лабораторных условиях. Пробы измельченного грунта весом 100 г помещались в колбы и заливались 500 мл дистиллированной воды. Через

определенные промежутки времени раствор анализировался. Значительная часть компонентов перешла в раствор в течение первого часа от начала опыта, затем их содержание медленно нарастало на протяжении года (рис. 7.6). Процесс сопровождался выделением газа. В лабораторных условиях при взаимодействии воды с грунтом сформировались кислые сульфатные натриевые растворы с повышенным содержанием железа и минерализацией до 5 г/л.

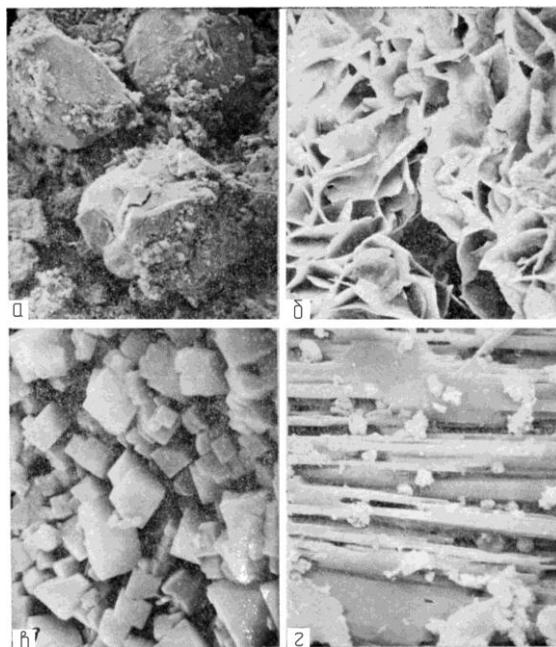


Рис. 7.5. Типоморфные минералы использовавшихся при строительстве отвалов угольных шахт Кизеловского каменно-угольного бассейна: *a* — пирит  $\text{FeS}_2$ , *б* — ярозит  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ; *в* — alunит  $\text{KA1}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ ; *г* — гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на поверхности кристаллов гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

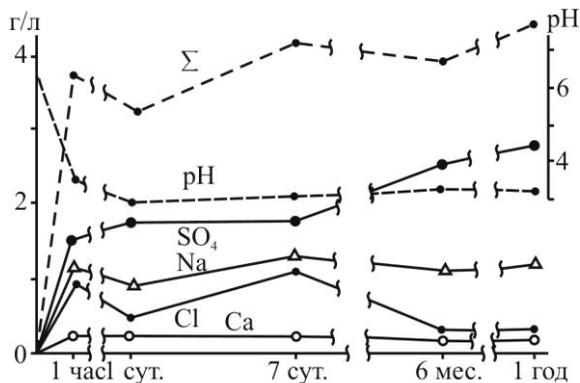


Рис. 7.6. Изменение химического состава раствора при контакте с породами шахтных отвалов

Поскольку процесс формирования сульфатных вод ускоряется под действием сероокисляющих микроорганизмов, были проведены микробиологические обследования грунтовых вод на наличие тионовых бактерий. В ходе обследования была обнаружена разнообразная микрофлора при преобладании бактерий, относящихся к группе тиобацилл *Thiobacillus thiooxidans* (рис. 7.7). Эти бактерии существенно повышают интенсивность окисления соединений серы, содержащейся в породах шахтных отвалов, что, в свою очередь, интенсифицирует процессы формирования агрессивных к бетону кислых сульфатных вод.

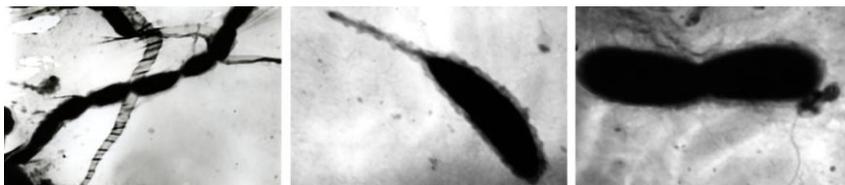


Рис. 7.7. Сероокисляющие бактерии в подземных водах, контактирующих с породами отвалов угольных шахт

После планировки площадки и создания террас произошло формирование техногенного водоносного горизонта

(рис. 7.4) в результате утечек из водонесущих коммуникаций, водосодержащих емкостей и атмосферных осадков. Фундаменты глубокого заложения на площадке оказались затоплены на глубину более 2 м, считая от подошвы.

Данные режимных гидрохимических наблюдений (более 250 проб) позволили выявить некоторые закономерности в изменении химического состава вод насыпных грунтов на площадке (рис. 7.8)

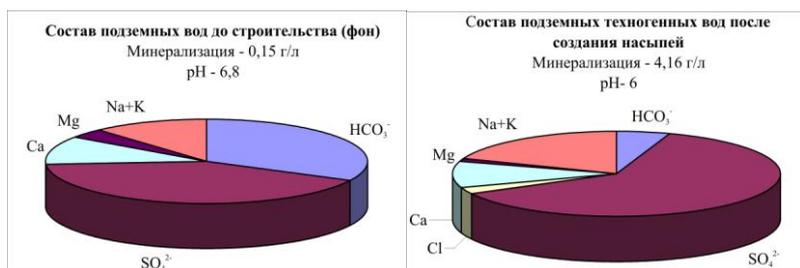


Рис. 7.8. Изменение химического состава подземных вод на площадке строительства

После окончания строительства наблюдается возрастание минерализации в результате поступления сульфатов из насыпного грунта. Идет процесс формирования техногенных гидрогеохимических аномалий. На начальных стадиях минерализации вод насыпных грунтов преобладают сульфатный и кальциевый ионы, на последующих, при минерализации более 3 г/л, преобладание переходит к более растворимым сульфатам натрия (рис. 7.9).

Наиболее активно процессы формирования сульфатных вод протекают на участках с нарушенным уровнем и температурным режимами вод насыпных грунтов. Например, в скв. 215 (рис. 7.1), уровень воды в которой колеблется в зависимости от утечек технологических вод с температурой свыше 30°C, за период наблюдения минерализация возросла до 6,9 г/л при содержании сульфатного иона до 4,5 г/л (рис. 7.10). В некоторых пунктах минерализация превысила фоновые значения более чем в 40 раз, а сульфатный ион - в 70 раз.

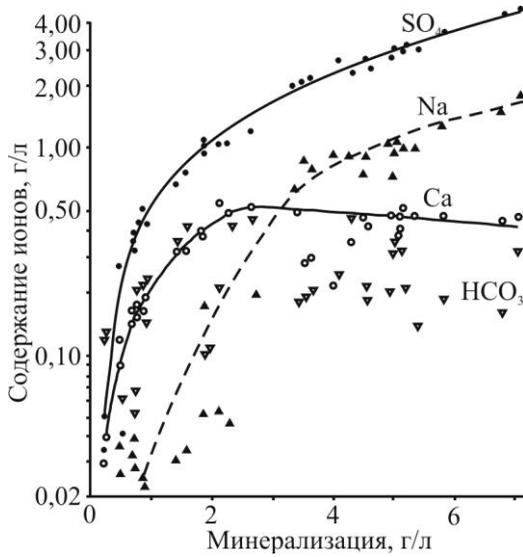


Рис. 7.9. Состав вод насыпных грунтов

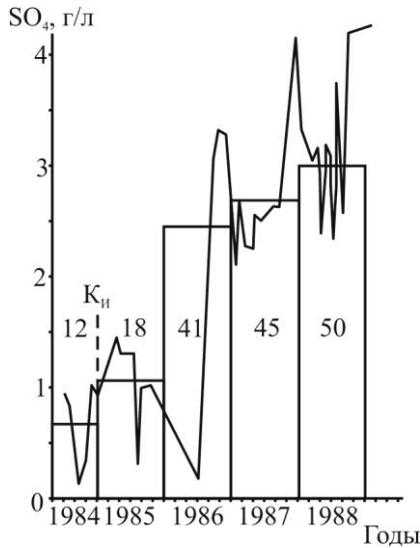


Рис. 7.10. Содержание сульфатного иона, его среднегодовые величины и коэффициенты изменчивости вод насыпных грунтов (скв. 215);  $K_n = C_{\text{ср.год}}/C_{\text{фон}}$

Увеличение содержания сульфатного иона сопровождается возрастанием агрессивности воды (СНиП 2.03.11.85). Например, в районе цеха демепирализации за период 1984-1985 гг. воды по сульфатам с учетом содержания гидрокарбонатов были неагрессивны или слабо- и среднеагрессивны, в 1986-1989 гг. они становятся сильноагрессивными к бетону на портландцементе ГОСТ 10178-76 (рис. 7.11).

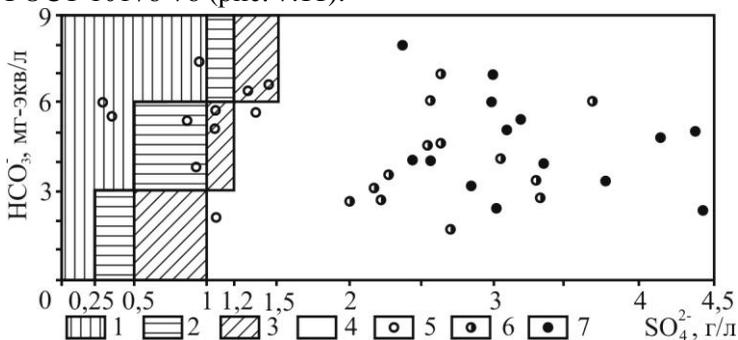


Рис. 7.11. Агрессивность воды в зависимости от содержания сульфатов с учетом гидрокарбонатного иона (СНиП 2.03.11.85): 1 - неагрессивная; 2 - слабоагрессивная; 3 - среднеагрессивная; 4 - сильноагрессивная; 5 - 1984-1985 гг.; 6 - 1986-1987 гг.; 7 - 1988-1989 гг.

Таким образом, взаимодействие подземных вод и пород отвалов угольных шахт с высоким содержанием неустойчивых сульфатных минералов в результате процессов растворения, окисления (в том числе и бактериального) привело к формированию агрессивных к бетону сульфатных вод.

Для борьбы с этим явлением был разработан метод на основе создания искусственного сульфатного геохимического барьера.

### 7.3 Защита подземных конструкций от агрессивных сред

Снижение агрессивности подземных вод и грунтов возможно с применением геохимических барьеров сульфатного класса. В качестве реагента для осаждения сульфатов

предлагается использовать растворимые соединения бария, который будет их связывать в нерастворимые соединения



Природные аналоги формирования этого геохимического барьера, характеристика и устойчивость барита рассмотрены в разделе 3. В качестве реагента целесообразно применять гидроокись и хлорид бария. Хлорид бария имеет высокую растворимость в воде, что позволяет использовать концентрированные растворы. Растворимость гидроокиси бария на порядок ниже, однако при ее использовании, в случае необходимости, нейтрализуется кислая реакция среды, и в подземные воды не вносятся дополнительные анионы.

Опытные работы по нейтрализации агрессивных сред проводились на двух участках. На первом, где подземные воды обладали сильной сульфатной агрессивностью (СНиП 2.03.11-85), пробурены две скважины: одна - для засыпки реагента, другая - для наблюдения. После засыпки хлорида бария вода в наблюдательной скважине в скором времени становится неагрессивной по отношению к бетону. К концу четвертого месяца наблюдений концентрация  $SO_4^{2-}$  снизилась в 10 раз (рис. 7.12).

Второй опытный участок со средней сульфатной агрессивностью (среднее по 4 скважинам содержание  $SO_4^{2-}$  - 1,22 г/л) включал канаву для засыпки реагента (гидроокиси и хлорида бария) и четыре наблюдательные скважины, расположенные ниже по потоку подземных вод. После засыпки реагента в течение более чем двух лет во всех скважинах прослеживается тенденция к уменьшению содержания  $SO_4^{2-}$ , вода потеряла агрессивность (рис. 7.7). На завершающем этапе наблюдений среднее содержание  $SO_4^{2-}$  составляло 0,04 г/л.

Проведенные работы показали, что подземные воды, обладавшие средней и сильной сульфатной агрессивностью, становятся неагрессивными по отношению к бетону. Содержание хлоридов и рН на протяжении всего периода наблюдений ниже значений, которые бы делали воды агрессивными по этим показателям СНиП 2.03.11-85.

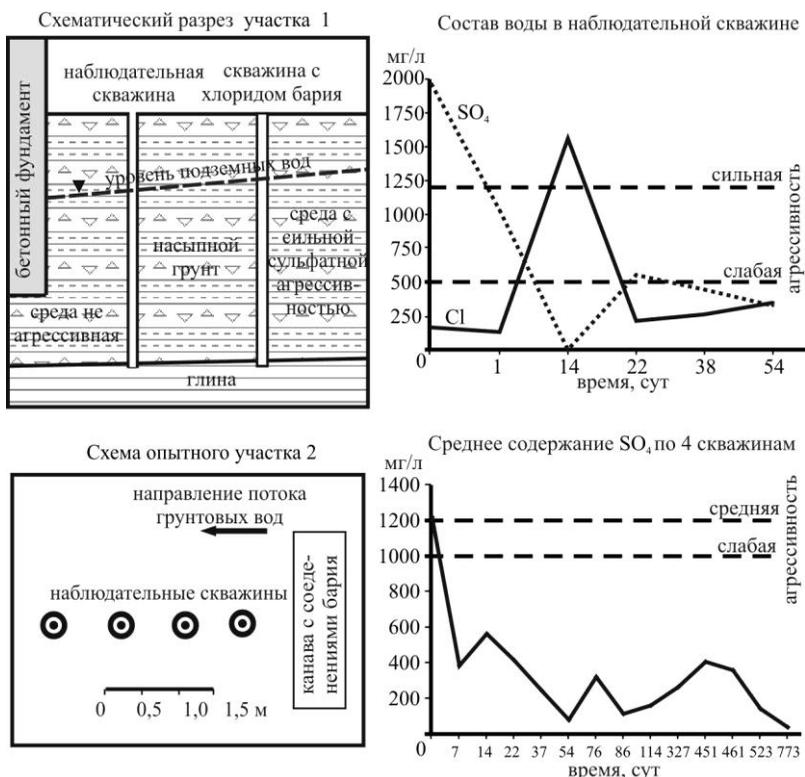


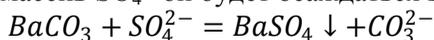
Рис. 7.12. Результаты опытно-промышленных работ по снижению сульфатной агрессивности (степень агрессивности дана с учетом содержания  $\text{HCO}_3^-$ )

В результате внесения реагентов существенно изменилась геохимическая активность грунтов. По результатам водной вытяжки общее содержание растворимых солей в грунте на участке 2 уменьшилось в 2,5 раза и к концу наблюдений составляло 2,69 г/кг, содержание  $\text{SO}_4^{2-}$  уменьшилось в 3 раза и имело значение 1,30 г/кг. Содержание растворимых солей в 1 м от канавы с реагентом не превышает 0,07 г/кг, причем в водной вытяжке преобладали гидрокарбонатные ионы и ионы кальция. Для достижения положительного эффекта потребовалось 29 кг хлорида бария или 22 кг гидроксида бария на  $1 \text{ м}^3$  грунта. Эти значения близки к расчетам, проведенным по лабораторным данным.

Обработка массива растворимыми соединениями бария приводит к изменению минералогического состава и свойств грунтов. Со дна канавы, в которую засыпались соединения бария, был отобран желтовато-белый осадок. Рентгенометрические исследования показали, что в состав осадка входит барит 24%, кальцит 15%, витерит 30%, кварц 30%, гипс – 1%. Грунт в стенках и нижней части канавы цементирован.

Для уточнения состава осадка, выпадающего из подземных вод при взаимодействии с соединениями бария, была отобрана вода из скважины, расположенной рядом с участком 1, имеющая следующий состав (г/л):  $\text{HCO}_3^-$  - 0,23,  $\text{SO}_4^{2-}$  - 4,08,  $\text{Cl}^-$  - 0,03,  $\text{Ca}^{2+}$  - 0,37,  $\text{Mg}^{2+}$  - 0,04,  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  - 1,51,  $\text{NH}_4^+$  - 0,03,  $\text{Fe}^{3+}$  - 0,02; общая минерализация - 6,31, при pH - 5,65. В воду добавлялся избыток гидроокиси или хлорида бария. Выпавший при этом осадок собирался и исследовался рентгенографически. При использовании хлорида бария осадок состоял на 99% из барита, при осаждении гидроокисью бария происходит образование барита (72%) и витерита.

Образование витерита следует рассматривать как положительный фактор, поскольку в случае поступления в обработанный массив  $\text{SO}_4^{2-}$  он будет осаждаться в виде барита.



Это обусловлено тем, что при наличии в растворе сульфат-иона идет реакция обмена, поскольку растворимость барита намного меньше витерита (Петров, Делицин, 1986; Busenberg, Flummer, 1986; Witherit  $\text{BaCO}_3$ , 1987).

Формирование барита, витерита и воздействие щелочного компонента на грунт ведет к повышению его прочности. Модуль деформации обработанных суглинков увеличивается в 1,5 раза. Заполнение пор соединениями бария снижает водопроницаемость грунта. Эта особенность используется, например, при создании противofильтрационных завес. При введении в грунт хлорида бария и сульфатов кальция и магния его коэффициент фильтрации уменьшился в 240 раз (Авторское свидетельство СССР N962442, 1979).

Указанные побочные явления следует рассматривать как положительные, т.к. уменьшение водопроницаемости грунта и интенсивности водообмена снижает воздействие агрессивных вод на бетонные конструкции (СНиП 2.03.11-85), а увеличение прочности грунта повышает надежность оснований сооружений.

Использование хлорида и гидроокиси бария не приводит к негативным изменениям состава подземных вод. В скважинах, расположенных в непосредственной близости от источника, ионы бария фиксируются только в первые моменты после начала обработки массива. При использовании хлорида бария концентрация иона хлора повышается только в начальной стадии, причем его содержание значительно ниже допустимых значений (СНиП 2.03.11-85). Увеличения водородного показателя при использовании гидроокиси бария не отмечено.

В зависимости от конкретных инженерно-геологических условий и особенностей сооружений возможны различные пути реализации разработанного способа. При неглубоком залегании подземных вод, для введения в грунт реагентов можно использовать канавы, расположенные выше по потоку подземных вод от защищаемого сооружения. В случае их глубокого залегания возможна инъекционная обработка массива. При потенциальной опасности возникновения агрессивных сред реагент может вноситься в грунт в ходе строительства.

Таким образом, проведенные опытные работы показали высокую эффективность борьбы с агрессивными к строительным конструкциям средам с использованием искусственных геохимических барьеров. Создание подобных барьеров возможно для других видов агрессивных сред.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанное А.И. Перельманом учение о геохимических барьерах получило широкое развитие в современной науке. Наиболее подробно описаны процессы образования геохимических барьеров в природе, которые играют исключительную роль в распределении вещества зоны гипергенеза. Многие исследования посвящены разнообразию *видов* геохимических барьеров, обусловленному значительными вариациями окислительно-восстановительных условий, минерализации и химического состава поверхностных и подземных вод, механическими и физическими свойствами *веществ*, распределением органического вещества и его изменяющейся активности.

Широкий спектр проблем охраны окружающей среды выявил важнейшую научную и прикладную область применения геохимических барьеров. Геохимические барьеры могут применяться для очистки среды от вредных загрязняющих веществ: тяжелых металлов, органических соединений, нефтепродуктов.

Использование геохимических барьеров в области экологии позволяет решать возникшие проблемы наиболее простым способом, учитывая естественные защитные функции окружающей среды. В качестве материалов для создания барьеров, в зависимости от состава загрязнителей, могут применяться природные образования (почвы, горные породы и т.д.) и производственные отходы, что значительно снижает затраты и в известной мере решает проблему их утилизации. В ряде случаев локализация загрязнения может осуществляться, если при выборе участков складирования отходов используются и активизируются барьерные свойства самой природной среды.

Дальнейшие исследования в данном направлении показали, что с помощью геохимических барьеров возможно комплексное решение экологических проблем, сопровождающих самые разные виды производства. Высокая эффективность геохимических барьеров была продемонстрирована при решении проблем загрязнения почв, грунтовых и поверхностных вод нефтепродуктами при аварийных разливах и утечках, при раз-

работке угольных и россыпных месторождений, снижения агрессивности подземных вод при строительстве и др.

Высокая экологическая и экономическая эффективность использования геохимических барьеров для охраны окружающей среды показала перспективность данного научного направления. Его ожидает дальнейшее научно-методическое развитие и широкое практическое применение при создании новых природоохранных технологий.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Айруни А.А. Охрана окружающей среды при подземной добыче угля: обзор ЦНИЭИуголь. М., 1979. 48 с.
2. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М.: Хим. лит-ра, 1972. 504 с.
3. Алексеенко В.А. Экологическая геохимия. М.: Логос, 2000. 627 с.
4. Алексеенко В.А., Алексеенко Л.П. Геохимические барьеры. М.: Логос, 2003. 144 с.
5. Амосов И.И. Зона окисления углей. М.: Наука, 1965. 96 с.
6. А.с. СССР N 606932, кл.Е 02Д 31/06, 1978
7. А.с. СССР N962442, кл.Е 02 Д 3/12, 1979
8. Банник Г.И. Основы технической мелиорации. Киев: Изд-во Вища школа, 1974. 272 с.
9. Баньковская В.М., Максимович Н.Г. Геохимические изменения природной среды в районах размещения отвалов угледобывающей промышленности // География и природные ресурсы. 1989. №2. С.42-45.
10. Батоян В.В. К исследованию самоочищения поверхностных вод от загрязнения нефтью // Техногенные потоки вещества в ландшафтах и состояние экосистем. М.: Наука, 1981. С. 128-133
11. Башаркевич И.Л., Костин Ю.П., Мейтов Е.С. Геохимические особенности ископаемых углей. М.: Наука, 1988.
12. Бердичевская М.В. Экология углеводородокисляющих бактерий нефтяных пластов Пермского Прикамья: автореф. дис... канд. биол. наук. М., 1983. 24 с.
13. Бетехтин А.Г. Минералогия. М.: Госгеолиздат, 1950. 957 с.
14. Билибин Ю.А. Основы геологии россыпей. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 472 с.
15. Богуш А.А., Трофимов А.А. Способы минимизации техногенного влияния отходов на окружающую среду на основе природных материалов // Сергеевские чтения. Инженерно-геологические и геоэкологические проблемы утилизации и захоронения отходов. Вып.7: Материалы годич. сесс. Науч. совета

РАН по проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии. М.: ГЕОС, 2005. С.81-86

16. Бортникова С.Б., Гаськова О.Л., Айриянц А.А. Техногенные озера: формирование, развитие и влияние на окружающую среду. Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал "Гео", 2003. 120 с.

17. Бузмаков С.А. Костарев С.М. Техногенные изменения компонентов природной среды в нефтедобывающих районах Пермской области. Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 2003. 171 с.

18. Бутырина К.Г. Гипсовый карст центральной части Пермской области: дис... канд. геогр. наук. Пермь, 1968. 24 с.

19. Ваньшин Ю.В. Геохимические барьеры как фактор, определяющий минеральные парагенезисы при сернокислотном выветривании // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза / под ред. чл.-кор. РАН Н.С. Касимова проф. А.Е. Воробьева. М.: Изд-во МГУ, 2002. С. 139-154.

20. Волков В.Н., Полеховский Ю.С., Сергеев А.С., Тарасова И.П. Введение в металлогению горючих ископаемых и угле-содержащих пород: учеб. пособие СПб.: Изд-во С.-Петербургского университета, 1997. 248 с.

21. Воронина В.В. Вторичная защита бетона. url: <http://www.sipria.ru/news/n061003.html>

22. Воронкевич С.Д. Основы технической мелиорации грунтов. М.: Научный мир, 2005. 504 с.

23. Гавич И.К., Фисун Н.В. и др. Экспериментальные исследования изменения состава доочищенных битовых сточных вод // Водные ресурсы. 1989. № 2. С. 140-146.

24. Гавич И.К., Фисун Н.В. Масштабные эффекты в экспериментальных исследованиях процессов массопереноса // Современные проблемы гидрогеологии и гидрогеомеханики: сб. докл. конф. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2002. С.45-54

25. Гавич И.К. Лиссенков А.В. Новый подход к эколого-гидрогеологическому картированию // Тез. докл. конф. «Новые достижения в науках о Земле». М.: МГГА, 1992. С.20-22.

26. Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. М.: Недра, 1967. Т.4. 476 с.

27. Геология СССР, 1964. Т. 35, Бурятская АССР. Часть I. Геологическое описание / Ред. Н.А.Флоренсов. М.: Недра, 1964. -630 с.
28. ГН 2.1.5.1315-03. «Гигиенические нормативы "Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования», утвержденные Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 27 апреля 2003 года.
29. Новиков В.Н., Жукова Г.А., Буланов С.А. Геоэкологические исследования при разведке и освоении россыпей // Геоэкологические обследования и охрана недр. Обзор. М.: МГПИ Геоинформмарк, 1992. 52 с.
30. Гидрогеология СССР. Т. XIV. Урал. М.: Недра, 1972. 648 с.
31. Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. М.: Высш. шк., 1988. 328 с.
32. Глазовская М.А. Методология эколого-геохимической устойчивости почв как компонента ландшафта // Изв. РАН. сер. геогр. 1997. № 3. С.
33. ГН 2.1.5.689—98 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования». Минздрав России. Москва. 1998.
34. Головачева Р.С. Аэробные термофильные хемолитотрофные бактерии, участвующие в круговороте серы // Успехи микробиологии. 1984. Т. 19. С. 166 - 202.
35. Гольдберг В.М. Взаимосвязь загрязнения подземных вод и природной среды. Л.: Гидрометеиздат, 1987. 248 с.
36. Горбунова К.А., Андрейчук В.Н., Костарев В.П., Максимович Н.Г. Карст и пещеры Пермской области. Пермь, 1992. 200 с.
37. Горбунова К.А., Максимович Н.Г. Типы разгрузки карстовых вод в районах гипсо-ангидритового карста // Европейска регионална конференция по спелеология: Сб. от материали. София, 1981. С.439-441.

38. Горная энциклопедия / под ред. Е.А. Козловского. Т. 2. М.: Изд-во Советская энциклопедия, 1986. 577 с.
39. Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды в Российской Федерации в 2005 г. Министерство природных ресурсов РФ., 2006 – 499 с.
40. Григорьев Н.А. Распределение масс стронция и бария в верхней части континентальной коры// Уральский геологический журнал. 2006. № 4 (52). С. 81. - 91.
41. Григорян С.В. Первичные геохимические ореолы при поисках и разведке рудных месторождений. М.: Недра, 1987. 408 с.
42. Грунтоведение / Трофимов В.Т., Королев В.А., Вознесенский Е.А., Голодковская К.А., Васильчук Ю.К., Зиангиров Р.С. под ред. В.Т. Трофимова. М.: Изд-во МГУ, 2005. 1024 с.
43. Дзюбан И.Н. К вопросу о способности к самоочищению воды волжских водохранилищ от нефтяных загрязнений // Бюл. инст. Биологии водохранилищ. № 1. 1958 С. 11-14
44. Диколенко Е.Я. Экологические проблемы угольной отрасли и пути их решения // Уголь. 2003. №1.
45. Дончева А.В., Покровский С.Г. Основы экологических технологий производства. М.: Изд-во МГУ, 1999. 108 с.
46. Доусон Г., Мерсер Б. Обезвреживание токсичных отходов. М.: Стройиздат, 1996. 288 с.
47. Емельянов Е.М. Барьерные зоны в океане// Геохимические барьеры в зоне гипергенеза/ под ред. чл.-корр. РАН Н.С. Касимова и проф. А.Е.Воробьева. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2002. С. 77- 107.
48. Емельянов Е.М. Барьерные зоны в океане: Осадко- и рудообразование, геоэкология/ РАН, Ин-т океанологии им. П.П. Ширшова. Калининград: Янтар. Сказ, 1998. 416 с.
49. Емлин Э.Ф. Техногенез колчеданных месторождений Урала. Свердловск: Изд-во Уральского университета, 1991. 255 с.
50. Еремеев В.В. Палеогеография и минералообразование нижнекарбонových угленосных отложений Среднего Урала // Тр. ГИН. М.: Наука, 1972. Вып.240. 225 с.

51. Ершов В.А. Опыт возведения низконапорных дамб при разработке россыпных месторождений// Горный журнал. 2005. № 1. С. 91
52. Жариков В.А., Сергеев В.И., Шимко Т.Г., Савенко А.В., Лапицкий С.А., Кулешова М.Л. Использование природных и искусственных геохимических барьеров для предотвращения антропогенного загрязнения окружающей среды: эксперимент и практика // Глобальные изменения природной среды – 2001. Новосибирск: Изд-во СО РАН, фил. «Гео», 2001. С. 333-339.
53. Заварзин Г.А. Литотрофные микроорганизмы. М.: Наука, 1972. 323 с.
54. Защита подземных вод от загрязнения в районах проектируемых и действующих хвостохранилищ: сб. науч. тр. / под ред. В.И. Сергеева. М.: Изд-во МГУ, 1992. 168 с.
55. Зверев В.П. Роль подземных вод в миграции химических элементов. М.: Недра, 1982. 186 с.
56. Боткин С.Н., Лапицкий С.А., Малашенко З.П., Сергеев В.И., Сквалецкий М.Е., Шимко Т.Г. Изучение процессов сорбции тяжелых металлов из растворов солей при их фильтрации через гель силикатного раствора. // Защита подземных вод от загрязнения в районах проектируемых и действующих хвостохранилищ: сб. науч. тр. / Под ред. В.И. Сергеева. М.: Изд-во МГУ, 1992. С.61-82.
57. Имайкин К.К., Баньковская В.М., Бурковская А.В. Изменение гидрогеологической обстановки при ликвидации шахт Кизеловского угольного бассейна // Гидрогеология и карстование. Вып.14. Пермь: Перм. ун-т, 2002. С. 145- 150.
58. Исаченко Б.Л. Характеристика бактериологических процессов в Черном и Азовском морях. // Избр. тр.: в 3 т. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1951, Т.1, с. 306-312.
59. Церцвадзе Л.А. и др. Использование глееобразующих микроорганизмов в целях утилизации отходов горного производства. // Сергеевские чтения. Инженерно-геологические и геоэкологические проблемы утилизации и захоронения отходов. Вып.7: материалы годич. сесс. Науч. совета РАН по проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии. М.ГЕОС, 2005. С. 210-214

60. Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.М. Нефтяные сорбенты. М.: НИЦ Регулярная и хаотическая динамика, 2005. 268 с.
61. Каплунов Ю.В., Климов С.Л., Красавин А.П. Экология угольной промышленности России на рубеже XXI века. /под общей ред. С.Л. Климова. М.: Из-во Академии горных наук, 2001. 295 с.
62. Касимов Н.С., Борисенко Е.Н. Становление и развитие учения о геохимических барьерах // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза/ под ред. чл.-корр. РАН Н.С. Касимова и проф. А.Е.Воробьева. М.: Изд-во МГУ, 2002. С. 6-37
63. Кизильштейн Л.Я. Генезис серы в углях / Ростов-на-Дону: Изд-во Рост. ун-та, 1975. 198 с.
64. Комплексное использование сырья и отходов / Б.М. Равич и др.- М.: Химия, 1988., 288 с.
65. Конов Д.В., Пашковский И.С. Модель биологической очистки почвы и зоны аэрации от загрязнения нефтепродуктами // Материалы 2-й конференции партнеров и пользователей ГЕОЛИНК. 2001. С. 1-6.
66. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды /под ред. Л.К. Исаева – Спб: Эколого-аналитический информационный центр «Союз», 1998. 896 с.
67. Кравченко С.М., Багасаров Ю.А., Кириченко В.Т. К геохимии бариеносных кор выветривания массива Ессей // Геохимия. 1986. №2. С. 206-218
68. Крайнов С.Р., Швец В.М. Основы геохимии подземных вод. М.: Недра, 1980. 285 с.
69. Крамаренко Л.Е. Геохимическое и поисковое значение микроорганизмов подземных вод М.: Недра, 1983. 181 с.
70. Красавин А.П., Сафин Р.Т. Экологическая реабилитация углепромышленных территорий Кизеловского бассейна в связи с закрытием шахт. Пермь: ИПК Звезда, 2005. 287 с.
71. Куприна Г.А. Кольматация песков. М, Изд-во МГУ, 1968. 173 с.
72. Кучеров В.В., Степанова Н.Ю., Сергеев В.И. Искусственные поглощающие экраны на мути миграции жидких радиоактивных отходов // Сергеевские чтения. Инженерно-геологические и геоэкологические проблемы утилизации и

захоронения отходов. Вып.7: Материалы годич. сесс. науч. совета РАН по проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии. М.: ГЕОС, 2005. С. 256-257.

73. Леонова Г.А., Бычинский В.А. Физико-химическая модель очистки сточных вод на искусственных щелочных геохимических барьерах// Геохимические барьеры в зоне гипергенеза: тез. докл. междунар. симпоз. М.: МГУ, 1999. С.311-314.

74. Леонтьев А.А., Бессонов И.И. Утилизация отходов горно-металлургических комбинатов Кольского полуострова при подземной разработке месторождений // Вестник МГТУ. Т. 1, № 3. 1998. С.127-134.

75. Лесин Ю.В. Фильтры для очистки воды из крупнокусковых отходов угледобычи // Уголь. 1986. №2. С. 43-44.

76. Максаковский В.П. Новое в мире. Цифры и факты. М.: Дрофа, 1999. 117 с.

77. Максимович Г.А., Кропачев А.М. О роли геохимических барьеров в формировании полезных ископаемых карстовых впадин и полостей // Вопросы карстоведения: материалы совещ. по полезным ископаемым карстовых полостей и впадин и др. вопр. карстоведения. Пермь, 1969. С. 5-9.

78. Максимович Н.Г. Геохимия угольных месторождений и окружающая среда// Вестник Перм.ун-та.-Пермь,1997. Вып.4. Геология. С.171-185.

79. Максимович Н.Г. Некоторые подходы к решению экологических проблем // Проблемы геологии континентов и океанов: докл. рос. учен. участников 31-го МГК / ОГГГГ РАН и др.; отв. ред. В.И. Гончаров, Ю.В. Миронов - Магадан: Кордис, 2001. С.262 - 267.

80. Максимович Н.Г. Создание геохимических барьеров для очистки стоков породных отвалов // Уголь, 2006. №9. С.64.

81. Максимович Н.Г. Использование сорбентов на основе активного угля для борьбы с разливами нефти // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе 2006. № 10. С.19-21.

82. Максимович Н. Г. Новые возможности защиты подземных конструкций от агрессивных сред // Промышленное и гражданское строительство. 2007. №10. С.45-46.

83. Максимович Н.Г., Блинов С.М. Влияние Холбольджинского угольного разреза (Бурятия) на геоэкологическую обстановку // Природные ресурсы Забайкалья и проблемы природопользования: материалы науч. конф. 10-15 сент. 2001. Чита, 2001. С. 138-140.
84. Максимович Н.Г., Болотов Г.Б. Особенности карстового рельефа Полазнинского участка // Физико-географические основы развития и размещения производительных сил Нечерноземного Урала. Пермь: Изд-во Перм.ун-та, 1982. С.84-87.
85. Максимович Н.Г., Горбунова К.А. Формирование агрессивности подземных вод при использовании пород отвалов угольных шахт в строительстве // Инженерная геология. 1990. №6. С.90-99.
86. Максимович Н.Г., Горбунова К.А. Геохимические изменения геологической среды при разработке угольных месторождений // Известия ВУЗа, Геология и разведка. 1991. №5. С.137-140.
87. Максимович Н.Г. и др. Геохимические последствия сброса в карстовые полости кислых шахтных вод Кизеловского угольного бассейна // IV объед. симпоз. по проблемам прикладной геохимии, посвященный памяти академика Л.В.Таусона: тез. докл. Иркутск, 1994. Т.2. С.67-68.
88. Максимович Н.Г. и др. Загрязнение русла р. Косьювы (бассейн р. Камы) и его экологические последствия // Экология средних и малых городов: тез. докл. науч.-техн. конф. М.,1998. С.15-17.
89. Максимович Н.Г. и др. Геоэкологическое состояние рек в районах освоения угольных месторождений // Геология и минеральные ресурсы Европейского северо-востока России: новые результаты и новые перспективы: Материалы XIII геол. съезда Республики Коми. Сыктывкар, 1999. С.156-159.
90. Максимович Н.Г., Казакевич С.В. Геоэкологические особенности Полазнинского месторождения нефти // Геология и полезные ископаемые Западного Урала: Материалы регион. науч. – практ. конф. Пермь, 2004. С.277-280.
91. Максимович Н.Г., Казакевич С.В., Никифоров В.В. Роль карста в формировании нефтяного загрязнения гидросферы в

районе п. Палазна // Геология и полезные ископаемые Западного Урала : материалы регион. науч. - практ. конф. / Перм. ун-т. Пермь, 2005. С.290-295.

92. Максимович Н.Г., Казакевич С.В. Использование историко-геологического подхода для оценки современной экологической ситуации // Экология Северных территорий России. Проблемы, прогноз ситуации, пути развития, решения: материалы междунар. конф. / Ин-т эколог. пробл. Севера, УрО РАН. Архангельск, 2002. Т.1. С.340-345.

93. Максимович Н.Г., Макарова О.В. Влияние разработки алмазов на поверхностные и подземные воды в бассейне р. Вишеры // Всеуральское совещ. по подземным водам Урала и сопредельных территорий, посвященное 90-летию со дня рождения профессора Г.А.Максимовича, 4-е науч. чтения: тез. докл. Пермь, 1994. С.46-48.

94. Максимович Н.Г., Меньшикова Е.А., Казакевич С.В. Исследование возможности повышения агрессивности подземных вод при строительстве на пиритсодержащих глинистых грунтах // Инженерно - геологические проблемы урбанизированных территорий: материалы междунар. симпозиум: Россия, Екатеринбург, 30 июля - 2 августа 2001. Екатеринбург: Аква - Пресс, 2001. Т.2. С.545 - 551.

95. Максимович Н.Г., Меньшикова Е.А., Казакевич С.В. Историко - геологическое развитие территории и современная экологическая обстановка // Вестн. междунар. акад. экологии и безопасности жизнедеятельности. 2000. №6. С.42-46.

96. Максимович Н.Г., Мещерякова О.Ю. Методы борьбы с нефтяным загрязнением на закарстованных берегах водохранилищ // Экология урбанизированных территорий, № 4, 2009. – С. 55-58.

97. Максимович Н.Г., Сергеев В.И., Шимко Т.Г. Комплексный экран для защиты подземных вод в районе размещения шламов газоочистки // Экология и промышленность России., 2006. № 12. С. 4-7.

98. Максимович Н.Г., Хмурчик В.Т. Патент на изобретение № 2312719 РФ. Консорциум штаммов углеводородокисляющих бактерий *pseudomonas aeruginosa* НД КЗ-2 в качестве деструктора нефтепродуктов и способ очистки нефтезагрязненных подземных вод. Заявитель и патентообладатель ООО «Лукойл-Пермь». - № 200610479.
99. Максимович Н.Г., Хмурчик В.Т., Мещерякова О.Ю. Опыт очистки подземных вод от нефтяного загрязнения биологическими методами // Промышленная безопасность и экология. – 2009. N 4(37). – С.34-36.
100. Максимович Н.Г., Черемных Н.В., Хайрулина Е.А. Экологические последствия ликвидации Кизеловского угольного бассейна // Географический вестник. 2006. №2. С.128-134.
101. Малинин С.Д., Учамейшвили Н.Е., Куровская Н.А. Физико-химические условия формирования месторождений барита и флюорита. Условия образования рудных месторождений // Тр. 6-го симп. МАГРМ. Тбилиси, 1982. М., 1986. Т. 1. 395 с
102. Матвеев А.А., Волкова В.М. Повышение эффективности очистки промстоков при разработке россыпей. М.: Недра, 1981. 136 с.
103. Матвеева Л.И., Генералова В.А. Влияние техногенной нагрузки на агрессивность грунтов // Инженерная геология. 1992. №1. С. 13-22.
104. Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР. Геохимия элементов / В.Р. Клер, Г.А. Волокова, Е.М. Гурвич и др. М.: Наука, 1987. 240 с.
105. Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР. Закономерности концентрации элементов и методы их изучения/ В.Р. Клер, В.Ф. Неханова, Ф.Я. Сапрыкин и др. М.: Наука, 1988. 256 с.
106. Миграция  $^{137}\text{Cs}$  в почвах зоны аэрации и уровни  $^{137}\text{Cs}$ -загрязненных подземных вод Беларуси / А.В. Кудельский [и др.]. // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Гео-криология. 2004. № 3 С. 223-236

107. Минерально-сырьевые ресурсы Пермского края. Энциклопедия/ под ред. А.И. Кудряшова. Пермь.: Изд-во Книжная площадь, 2006. 464 с.
108. Миронов К.В. Справочник геолога-угольщика. М.: Недра, 1982. 256 с.
109. Некоторые аспекты безопасности при обращении с радиоактивными отходами в хвостохранилищах/ Р.Б. Шарафутдинов и др. // Сергеевские чтения. Инженерно-геологические и геоэкологические проблемы утилизации и захоронения отходов. Вып.7: Материалы годич. сесс. Науч. совета РАН по проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии. М.: ГЕОС, 2005. С. 314-316.
110. Никифорова Е.А., Солнцева Н.П. Техногенные потоки серы в гумидных ландшафтах районов угледобычи // Вестн. Моск. ун-та. Серия 5 - геогр., 1986. № 3. С. 52-59.
111. Оборин А.А., Стадник Е.В. Нефтегазопроисходящая геомикробиология / отв. ред. Л.М. Зорькина / УрО РАН Ин-т экологии и генетики микроорганизмов. Екатеринбург: УрО РАН, 1996. 408 с.
112. Огородникова Е.Н., Николаева С.К. Техногенные грунты: уч. пособие. М.: Изд-во МГУ, 2004. 250 с.
113. Опекунов А.Ю. Аквальный техноседиментогенез // Тр. ВНИИОкеанологии Министерства природных ресурсов РФ. Т.208. СПб: Наука, 2005. 278 с.
114. Опекунов А.Ю., Опекунова М.Г. Геохимические последствия влияния отходов башкирского медно-серного комбината на окружающую среду // Сергеевские чтения. Инженерно-геологические и геоэкологические проблемы утилизации и захоронения отходов. Вып.7: Материалы годич. сесс. Науч. совета РАН по проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии. М.: ГЕОС, 2005. С. 162 – 167.
115. Осовецкий Б.М., Меньшикова Е.А. Природно-техногенные осадки. Пермь.: Изд-во Перм. ун-та, 2006. 208 с.
116. Пат. 2293063 Российская Федерация, Способ нейтрализации кислых шахтных вод и установка для его осуществления / Максимович Н.Г., Басов В.Н., Холостов С.Б.; опубл. 10.02.07 №4, Бюл. №4.Изобретения Полезные модели. С. 350:ил.

117. Перельман, А.И. Геохимия. М.: Высш. шк., 1989. – 528 с.
118. Перельман А.И. Геохимия ландшафта. М.: Высш.шк., 1966. 392 с.
119. Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафтов: учебное пособие. изд. 3-е, перераб. и доп. М.: Астрея-2000, 1999. 786 с.
120. Перельман А.И. Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза) М.: Недра. 1968. 331 с.
121. Петров В.П., Делицин И.С. Барит М.: Наука, 1986. 253 с.
122. Петров Г.Н., Радченко В.Г., Дубиняк В.А. Крупнообломочные грунты в гидротехническом строительстве. С.Пб.: Изд-во АО ВНИИГ им. Б.Е. Веденеева, 1994. 236 с.
123. Петров Н.П. О проблемах охраны водных ресурсов Янского бассейна // Стратегия социально-экологического развития Крайнего Севера/ Тез. докл. всесоюз. совещ. Нарьян-Мар, 1989. С. 170-172
124. Печеркин И. А. Геодинамика побережий Камских водохранилищ. Геологические процессы. Пермь, 1969. Ч.2: 308 с.
125. Печеркин И.А., Карзенков Г.И. Подземные шахтные воды Кизеловского карстового района. М.: Наука, 1964. 102 с.
126. Пиковский Ю.И. Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1993 203 с.
127. Пикунов С.В., Бортников С.Б. Вторичное загрязнение р Люкколекеган (Нижневартовский район, ХМАО) нефтепродуктами и попутными компонентами // Сергеевские чтения. Инженерно-геологические и геоэкологические проблемы утилизации и захоронения отходов: Материалы годичной сессии Науч. совета РАН по проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии М.: ГЕОС, 2005. Вып. 7. с. 171-176.
128. Попов В.Г., Михайлов В.И., Конашинская Е.П. Анализ геохимической совместимости захороняемых промстоков Уренгойского нефтегазоконденсатного месторождения с жидкой и твердой фазами вмещающих пород // Сергеевские чтения. Инженерно-геологические и геоэкологические проблемы утилизации и захоронения отходов: Материалы годич. сесс. Науч. сове-

та РАН по проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии. М.: ГЕОС, 2005. Вып. 7. С. 293 – 297.

129. Попов В.Г., Михайлов В.И., Конашинская Е.П. Физико-химическое моделирование природно-техногенной системы “метанол - терригенные породы” при захоронении промстоков Уренгойского нефтегазоконденсатного месторождения // Сергеевские чтения. Инженерно-геологические и геоэкологические проблемы утилизации и захоронения отходов: Материалы годич. сесс. Науч. совета РАН по проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии. М.:ГЕОС, 2005. Вып.7. С. 289-293.

130. Потапов С.С., Максимович Н.Г. К минералогии горелых отвалов Кизеловского угольного бассейна (Пермский край) // Седьмые всероссийские научные чтения памяти ильменского минералога В. О. Полякова. Миасс, 2006. С.56-67.

131. Предотвращение неуправляемого распространения радионуклидов в окружающую среду (геохимические барьеры на смектитовой основе) / В.П. Ковалев, С.В. Мельгунов, Ю.М. Пузанков, В.П. Раевский. Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1996. 162 с.

132. Проблемы строительства на засоленных грунтах // Тез. докл. всес. семин.-совещ. Караганда, 1991. 215 с.

133. Разработка эколого-геотехнологических мероприятий по размещению твердожидких отходов ТЭЦ в криолитозоне (на примере Читинской ТЭЦ-1) / Д.М. Шестернев [и др.] // Сергеевские чтения. Инженерно-геологические и геоэкологические проблемы утилизации и захоронения отходов: Материалы годич. сесс. Науч. совета РАН по проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии. М.:ГЕОС, 2005. Вып.7. С. 220-223

134. Ратанова М.П. Экологические основы общественного производства. Смоленск, 1999. 176 с.

135. Ретеюм А.Ю. Изучение связей техники и природы // Природа, техника, геотехнические системы. М.: Наука, 1978. С. 9–14.

136. Розанова Е.П. Использование углеводов микроорганизмами // Успехи микробиологии. 1967. Вып. 4. С. 61-96.
137. Роль геохимических барьеров в снижении отрицательного воздействия на окружающую среду продуктов окисления сульфидов горнопромышленных отходов / Д.В. Макаров [и др.] // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза: Тез. докл. Междунар. симпоз. М.: МГУ, 1999. С.206-211.
138. Саксин Б.Г., Крупская Л.Т. Роль болотных систем в очистке стоков горных предприятий Дальнего Востока // Горный журнал. 2004. №2. С. 76-78.
139. Санина Н.Б., Матвеева И.В., Айсуева Т.С. Состояние природной среды в окрестностях хранилищ отходов Ангарского электролизного химического комбината (г. Ангарск, Иркутская область) // Сергеевские чтения. Инженерно-геологические и геоэкологические проблемы утилизации и захоронения отходов: Материалы годич. сесс. Науч. совета РАН по проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии. М.:ГЕОС, 2005. Вып.7. С. 190 – 196.
140. Сергеев В.И., Савенко А.В., Гато Л. Использование калькаринита для удаления тяжелых металлов из вод, содержащих растворенное органическое вещество // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2000. №3., С. 229-233.
141. Сергеев В.И. и др. Количественная оценка грунтовой толщи как геохимического барьера // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза / под ред. чл.-корр. РАН Н.С. Касимова и проф. А.Е. Воробьева. М.: Изд-во МГУ, 2002. С. 334-346
142. Сергеев В.И. Методика обеспечения экологической безопасности с использованием грунтовой толщи как естественного геохимического барьера в районе складирования золошлаковых отходов. М.: Изд-во МГУ, 1997. 20 с.
143. Середин В.В. Оценка геоэкологических условий санации территорий, загрязненных нефтью и нефтепродуктами. Пермь: Изд-во Перм. гос. ун-та, 1998. 153 с.
144. Сианисян Э.С., Назаренко В.С., Харчук В.В. Геоэкологические проблемы утилизации и захоронения отходов на территории Ростовской области // Сергеевские чтения. Инженерно-

геологические и геоэкологические проблемы утилизации и захоронения отходов: Материалы годич. сесс. Науч. совета РАН по проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии. М.: ГЕОС, 2005. Вып.7. С. 302-307.

145. Соколова В.А., Тяптиргянов М.М. Оценка экологических изменений зоопланктона в речных экосистемах Крайнего Севера // Стратегия социально-экологического развития Крайнего Севера: Тез. докл. всесоюз. совещ. Нарьян-Мар, 1989. С.173-175.

146. Солнцева Н.П. Геохимические барьеры и устойчивость природных и природно-техногенных систем // География, общество, окружающая среда.: Природно-антропогенные процессы и экологический риск. М.: Издательский Дом «Городец», 2004. Т. IV. С. 16 – 27.

147. Солнцева Н.П. Добыча нефти и геохимия природных ландшафтов М.: Изд-во МГУ, 1998. 367 с.

148. Солнцева Н.П. Роль структурно-функциональной организации геохимических барьеров в миграции – аккумуляции вещества и устойчивость функционирования природных систем // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза / под ред. Н.С. Касимова, А.К. Воробьева. М.: Изд-во Моск. ун-та. 2002. С. 37-55.

149. Солнцева Н.П. Структурно-функциональная организации геохимических барьеров и их роль в устойчивости природных систем // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза: тез. докл. междунар. симпоз. М.: МГУ, 1999. С.43-50.

150. Соловов А. П. Классификация ореолов рассеяния рудных месторождений // Глубинные поиски рудных месторождений. М. 1963.

151. Соловьев В.И., Пушкина В.А., Кожанова Г.А., Гудзенко Т.В. Медицинские аспекты и санитарно-гигиеническая оценка бактериальных препаратов, применяемых для борьбы с нефтяным загрязнением водоемов // Вода и здоровье – 2001: сборник научных статей. Одесса: ОЦНТЭИ, 2001. С. 195-200

152. Сорбция и последующая иммобилизация <sup>134</sup>Cs на магнетитно-железистых сорбентах / А.П. Зосин, Т.И. Приймак, Х.Б. Авсарагов, Л.Б. Кошкина // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2004. № 4. С. 342-345

153. СП 11-102-97. Инженерно-экологические изыскания для строительства / Госстрой России. М.: ПНИИИС Госстроя России, 1997. 41 с.
154. СНиП 3.04.03-85. Защита строительных конструкций и сооружений от коррозии. М.: Изд-во ГУП ЦПП, 2004. 28 с.
155. СНиП 2.03.11-85. Защита строительных конструкций от коррозии. М., Стройиздат, 1986. 52 с.
156. Сребродольский Б.И. О сернокислотном разложении угленосных пород на самовозгорающихся терриконах Донбасса // Литология и полезные ископаемые. 1974. № 6. С. 137-139.
157. Сребродольский Б.И. Тайны сезонных минералов М.: Наука, 1989. 144 с.
158. Старцев С.А. Биохимические деструкторы: тихая агрессия против строительных конструкций // Технологии безопасности и инженерные системы. 2005. № 3. С. 16-18.
159. Техническая мелиорация пород/ под.ред. С.Д. Воронкевича. М.: Изд-во МГУ, 1981. 342 с.
160. Тютюнова Ф.И. Гидрогеохимия техногенеза М.: Наука, 1987. 335 с.
161. Тютюнова Ф.И., Сафохина И.А., Швецов П.Ф. Техногенный регрессивный литогенез. М.: Наука, 1988. 239 с.
162. Умова Л.А., Цаур Г.И., Шатров В.П. Палеогеография Восточного склона Урала и Зауралья в меловое и палеоценовое время. Свердловск, 1968. 83 с.
163. Учаменшвили Н.Е., Малинин С.Д., Хитаров Н.И. Геохимические данные к процессам формирования баритовых месторождений М.: Наука, 1980. 124 с.
164. Федосов С.В., Базанов С.М. Сульфатная коррозия бетона М.: Изд-во АСВ, 2003. 192 с.
165. Фисун Н.В. Роль гидросферы в создании замкнутых циклов природопользования // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2004. № 3. С. 207-214.
166. Фоменко В.А. Сульфатная коррозия бетона // Международный ИНТЕРНЕТ Форум молодых ученых, аспирантов и студентов «Инженерные и технологические исследования для устойчивого развития». М.: 2005-2006.

167. Хмурчик В.Т. Использование автохтонной микрофлоры для борьбы с нефтяным загрязнением гидросферы на карстовых территориях // Наука производству. 2006. № 1. С. 32–33.
168. Хмурчик В.Т., Оборин А.А., Галкин В.И. Результаты нефтепоисковых биогеохимических исследований в зоне сочленения Башкирского свода и Бымско-Кунгурской впадины // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений 2005. № 9-10. С. 30-34.
169. Хмурчик В.Т., Максимович Н.Г. Борьба с нефтяным загрязнением карста // Антропогенная динамика природной среды: материалы Междунар. науч. – практ. конф. Пермь, 2006. Т. 2. С.375-379.
170. Чесноков Б.В., Щербакова Е.П. Минералогия горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (опыт минералогии техногенеза) М.: Наука, 1991. 152 с.
171. Чесноков Б.В. и др. Минералогия горелых отвалов Челябинского угольного бассейна. Свердловск: Урал.науч.центр АН СССР, 1987. 70 с.
172. Шестаков В.М. Прикладная гидрогеология. М.: Изд-во МГУ, 2001. 144 с.
173. Шетчер О., Север Д. Загрязнение моря и меры борьбы с ним: приложение // Загрязнение моря нефтью. Л. Гидрометеоздат, 1973. С. 107-123
174. Штах Э. и др. Петрология углей. М.: Мир, 1978. 556 с.
175. Шумилова И.Б., Максимович Н.Г. и др. Возможные пути борьбы с последствиями разливов нефтепродуктов // Геология, разработка, бурение и эксплуатация нефтяных месторождений Пермского Прикамья: сб. науч. тр. Пермь, 1999. Вып.2. С.240-249.
176. Щербаков А.В. Геохимия термальных вод. М.: Наука, 1968. 234 с.
177. Щербакова Е.П., Видерлюнд А., Малиновский Д.Н. Экспериментально исследование геохимической устойчивости хранилищ отходов обогащения сульфидных руд // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геоэкология. 2004. № 2. С. 134-141.

178. Экологическая гидрогеология: учебник для вузов. Гавич И.К. и др. М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. 397 с.
179. Энергетическая стратегия России на период до 2030 года. утверждена распоряжением Правительства Российской Федерации от 13 ноября 2009 г. №1715-р. [www.energystrategy.ru](http://www.energystrategy.ru)
180. Юровский А.З. Сера каменных углей М.: Изд-во АН СССР. 1960. 295 с.
181. Andersen L.J., Clausen E.V. The Capillary- barrier test field at Botterup, Denmark // Doc BRGM. 1988. № 160. P. 1-15.
182. Barres M., Bonin H., Sauter M. Application du principe des barriers capillaires au stockage etanche des dechets speciaux // Doc BRGM. 1988. № 160. P. 77-86
183. Bock E. Biologische Korrosion // Tiefbau-Ingenieurbau. Strassenbau 1984. №5. P. 240-250.
184. Burrell R., Whitworth K. The influence of minewater recovery on surface on gas and water discharges in the Yorkshire Coalfield // Mine water and the Environment: proceedings of 7-th international mine water association congress. Katowice - Ustron, Poland, 11 – 15 September, 2000. P. 81–90.
185. Busenberg E., Flummer L. The solubility of  $BaCO_3$  (cr) (witherite) in  $CO_2$  -  $H_2O$  solutions between 0 and 90° C, evaluation of the association constants of  $BaHCO_3 + (aq)$  II // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1986. 50. №10. P 2225-2233.
186. Evangelou V.P., Grove J.H., Rowlings F.D. Rates of Iron Sulfide Oxidation in Coal Spoil Suspensions // J. of Environmental Quality. 1985. Vol. 14. № 1. P. 91-94.
187. Gruner D.B., Hood W.C. Geochemistry of drainage from a coal refuse pile, Plramid Mine, Perry Country, Illions // Proceedings of the Symp. on surface Mining Hydrology Sedimentology and Reclamation. Lexington, 1981. P. 355-357
188. Haines J.R., Alexander M. Microbiol. degradation of highmolecularweight alkanes // Appl. Microbiol. 1974. Vol. 28. № 6. P. 1084-1085
189. Hawkins A.B., Pinches G.M. Cause and significance of heave at Llandough Hospital, Cardiff - a case history of ground floor heave que to gypsum growth // Quaterly Journal of Engineering Geology - 1987. Vol. 20. P. 41-57.

190. Пат. 4314966. США. Method of control of acid drainage from exposed pyritic materials / KUinmann R. №186898 Заявл. 12.09.80; опубл. 9.02.82.
191. Langer M. The role of geological barrier in waste disposal projects // Proc. Int. Symp. on Engineering Geology and the Environment, Athens, Greece, 23-27 June 1997. A.A. Balkema, 2001. Vol.4. P. 3617-3635.
192. Matess G., Otting R., Schulz M., Werner H. Effect of coal mine waters of Nordrhine-Westpalia in groundwater // Jans Publications. 1982. №139 P.271-278.
193. Maximovich N.G., Blinov S.M. The use of geochemical methods for neutralization of surroundings aggressive to underground structures //Proceeding 7 Int. Congress Ass. of Engineering Geology. Portugal. Vol.5. Lisboa. 1994. P.3159-3164
194. MiMi – Mitigation of the environmental impact from mining waste, Sweden. Programme for period 1999-2000. Luleå Univ. Technol., 1998. 50 p.
195. Okamoto M., Kobayashi T., Sakamoto M. Physical properties of sediments deposited in the minewater from a closed coal mine // Engineering geology for tomorrow's cities: 10 th Congress of the International Association for Engineering geology and the Environment: [Electronic resource]. 6-10 Sept. 2006, Nottingham, United Kingdom. Electronic optical disks ( CD-ROM ).
196. Pilpel N. The Natural fate of oil on the sea // Endeavour. № 27, 1968. P. 11-13
197. Rethati L. Geotechnical effects of changes in groundwater level // Proc. 10th ICSMFE. Stockholm, Balkema. 1981. P. 471-476
198. Sandereggen J.L., Donovan I.I. Laboratory simulation of fluash an amenoment to pyritte - rich tailing // Ground water monitoring review. -1984. - V. 4., № 3.- P. 75-80.
199. Sergeev V.I. et al. Ground water protection against pollution by heavy metals at waste disposal sites // Wat. Sci. Tech, 1996. Vol. 34. № 7-8. P.383-387.
200. Tavenas F., Jean P., Leblond P., Lerouel S. The Permeability of natural Soft Clas. Part II: Pervtability Characteristics // Canadian Geotechnical Journal. Vol.20, Iss. 4. 1984. P. 645- 675

201. Une protection naturelle contre l'infiltration des eaux météoriques: la barrière capillaire – principe – modélisation des transferts d'eau. / R. Jehan et al // Bull. Int. Assoc. Eng. Geol. 1988. № 3. P 39-47.
202. Wiggering H. Verwitterung auf Steinkohlenbergbahnen // Ein erster Schritt von anthropo-technogenen Eingriffen zurück in den natürlichen exogen-geodynamischen Kreislauf der Gesteine. "Z. Dtsch. Geol. Ges.". 1986. Vol. 137, №2. P.431-466.
203. Younger P.L. Possible Environmental problems impact of the closure of collieries in County Durham // Journal IWEM. October, 1993.
204. Witherit BaCO<sub>3</sub>. Lapis 1987. Vol. 12. № 5. P. 7-8.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Азот 36, 41, 43, 67, 68, 77, 96, 111, 123, 131, 117, 146, 147, 148, 181
- Активность микробиологическая 128, 148
- Аллювий 13, 53, 61, 89, 154, 155, 156
- Алмаз 13, 51, 57, 58, 156
- Алуноген 67, 69, 95, 205
- Алюминий 30, 45, 66, 67, 68, 69, 90, 91, 94, 95, 96, 98, 105, 106, 107, 111, 112, 114, 153, 165, 171
- Альбит 29, 71, 74, 158, 167, 205
- Алюмосиликаты 41, 65, 69, 70, 71, 95
- Аминокислоты 64
- Амфибол 103
- Анализ рентгеноструктурный 58, 112, 116, 118, 153, 158, 167, 173
- Андалузит 78
- Ангидрит 123, 135, 187
- Англезит 98, 205
- Анкерит 70, 87, 205
- Аномалии геохимические 6, 176
- Арагонит 20, 94, 102, 103
- Аргиллит 71, 78, 80, 88, 94, 117, 172
- Аэрирование 159.
- Базальюминит 94, 205
- Базис эрозии 84
- Бактерии
- анаэробные 68
  - нефтеокисляющие 145, 147, 148
  - сероокисляющие 175
  - сульфатвосстанавливающие 68
  - тионовые 73, 98, 169, 170, 175,
- Бассейн артезианский 120
- Барий 104, 105, 106, 107, 121, 122, 123, 124, 125, 179, 180, 181, 182, 187,
- Барит 11, 39, 68, 95, 121, 122, 123, 124, 179, 205
- Баритовая сыпучка 122
- Барьер
- биогеохимический 17
  - геохимический 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 23
  - гидродинамический 13, 15
  - глеевый 16, 18
  - гумусовый 18
  - детритовый 18
  - зообарьер 17
  - изометричный 20, 22
  - изотермический
  - искусственный
  - испарительный 16, 18
  - капиллярный
  - кислородный 16
  - кислый 16, 18, 19
  - комплексный 17, 18, 23
  - латеральный 22, 23

- латеритовый 18
- линейный 20
- макробарьер 20
- мезобарьер 20
- механический 18, 19, 21
- микробарьер 20
- микробиологический
- площадной 20, 21
- радиальный 22
- сероводородный 16, 18
- сорбционный 16, 18
- сульфатный
- сульфидный 16
- термодинамический 16, 18, 19
- техногенный 23, 24, 26
- физико-химический 14
- фитобарьер 17
- щелочной 16, 18, 19
- Белки**
- Бетон** 38, 97, 164-167, 169, 171, 175, 178, 179, 182
- Бикарбонаты** 65, 171
- Биодеградация** 147
- Биосорбент** 130
- Биоценоз** 52, 145, 146
- Бокситы** 152
- Болото** 16, 18, 20, 32, 34, 41, 46, 83, 87, 160, 161, 163
- Брусит** 79
- Вещество**
- органическое 44, 65, 67-69, 78, 80, 86, 100, 144, 153, 154, 159, 183
- минеральное 67, 70, 71, 87, 94
- рентгеноаморфное 94, 103
- Витерит** 122, 181
- Водозабор** 15, 97
- Воды**
- баритовые 124
- сернокислые 66, 98
- сточные 26, 36, 37, 39, 41, 47, 51-54, 57, 59, 61-63, 73, 100, 117, 125, 151
- сульфатные 11, 90, 98, 105, 115, 118, 122, 131, 138, 175, 176, 178
- трещинно-карстовые 138, 140-142, 156
- Водопритоки** 66, 80, 90, 118
- Водород** 30, 67, 68, 74, 76, 95, 102, 105, 111, 115, 117, 170, 182
- Водоросли** 145
- Водохранилище** 54, 125, 134, 135, 138, 142, 143
- Возгонка** 78
- Воронка карстовая** 105, 107, 135, 142, 148, 154
- Выветривание**
- механическое 72, 76
- сернокислотное 66, 73, 169
- химическое 72, 122
- Выщелачивание** 40, 44, 72, 76, 86, 135, 164
- Газ** 62, 66, 72, 174
- инертный 70
- парниковый 114
- попутный 127,
- сернистый 77, 78
- углекислый 64, 171
- Галенит** 67
- Галит** 70

- Галлуазит 69  
 Гель 159  
 Гематит 58, 70, 78, 95, 116, 173, 174  
 Гидробионты 52  
 Гидролиз 72-74, 76, 98, 161  
 Гидроокись 69, 77, 123, 160, 179, 180-182  
 Гидротерма 19, 65, 78, 122  
 Гипергенез 8, 63, 65, 183  
 Гипс 68, 70, 77, 87, 98-100, 112, 114, 116, 135, 138, 159, 131, 163, 167, 173, 174, 181  
 Глина 16, 28, 37, 41, 46, 53, 54, 64, 83-85, 87, 89, 93, 115, 122, 154, 159, 162, 163, 167  
 Горение 72, 78  
 Гранит 84, 122  
 Графит 68, 79, 130  
 Грибы 44, 145, 147  
 Грунты  
   -глинистые 28  
   -зоны аэрации 138  
   -засоленные 165, 167  
   -насыпные 172, 173, 176, 177  
   -песчаные 53, 54  
   -техногенные 72, 74, 173  
 Группы химических соединений  
   -гидроксильная 68  
   -дисульфидная 68  
   -меркаптановая 68  
   -карбонильная 68  
   -тиофановая 68  
 Гуматы 46, 70, 71, 160  
 Давсонит 69  
 Дамба 55, 56, 57, 133  
 Дегидратация 27, 78, 87  
 Делювий 13, 36, 53, 130, 131, 142, 154, 158, 162, 172  
 Денитрификация 148  
 Депрессия карстовая 58  
 Деструкция  
   -биохимическая 145, 146  
   -микробиологическая 128, 150  
   -ультрафиолетовая 128  
 Диагенез 64, 87  
 Диаспор 69, 153  
 Диккит 87  
 Диссоциация 74  
 Диффузия 11, 74, 169  
 Доломит 29, 45, 58, 70, 79, 88, 100, 102, 103  
 Дрожжи 145, 147  
 Естественного поля метод 118  
**Железо**  
   -двухвалентное 65, 66, 93, 95  
   -закисное 65, 73  
   -общее 30, 58, 59, 63, 67, 69, 80, 90  
   -самородное 79  
 Завеса противofильтрационная 181  
 Загрязнение  
   -бактериальное 36  
   -нефтяное 129, 133, 143, 146, 147  
 Замораживание 72  
 Защищенность подземных вод 22, 24, 25, 156

Зола 171  
 Зона барьерная 18-20  
**Известняк** 40, 45, 16, 58, 71, 79, 85, 88, 94, 115, 130, 154, 156, 161, 171  
**Иллит** 69, 70, 74, 76, 78, 167, 173  
**Инфильтрация** 65, 97, 114, 120, 133, 156, 160, 161  
**Иониты жидкие** 16  
**Кадмий** 44, 105, 107, 111, 153, 159  
**Калий** 66, 67, 69, 70, 76, 95, 153, 159, 169  
**Кальций** 45, 65, 67-70, 77, 89, 90, 95, 99, 100, 102, 105, 111, 112, 114, 131, 142, 161, 165, 169, 180, 181  
**Кальцит** 16, 20, 29, 68, 70, 79, 87, 94, 99, 100, 102, 103, 153, 181  
**Калькаринит** 100  
**Каолинит** 64, 69, 70, 71, 76, 78, 87, 94, 158, 167, 173  
**Карры** 135  
**Катагенез** 63, 65  
**Карст** 13, 30, 58, 61, 88-90, 105, 134-138, 141-144, 148, 154, 156  
**Каучук** 130  
**Кварц** 29, 58, 69, 70, 71, 78, 84, 87, 94, 102, 103, 115, 130, 153, 158, 167, 172, 173  
**Квасцы калиевые** 69, 95  
**Кислород** 15, 16, 19, 42, 67, 68, 72, 73, 78, 99, 117, 144, 146, 149, 169, 171  
**Кислоты органические** 64  
**Кларк** 67, 68, 70  
**Кобальт** 44, 91, 105-107, 111  
**Кокс** 77  
**Коллоиды** 13, 14, 51, 67, 77, 86, 112, 161  
**Кольматация** 53, 54  
**Конструкции подземные** 164, 167, 171, 172, 178  
**Копиапит** 94  
**Коррозия** 164, 165, 169, 171  
**Кремнезем** 65, 69  
**Кремний** 59, 67, 69  
**Кристаллизация** 72, 78, 165  
**Кристобалит** 103, 173  
**Ландшафты** 8, 17, 127  
**Лепидокрокит** 94  
**Лигнин** 129  
**Литий** 70, 105, 106, 111, 153  
**Ловушка гидродинамическая** 14  
**Люцерна** 114  
**Магнетит** 58, 70, 78, 95  
**Магний** 45, 67, 69, 70, 89, 95, 153, 181  
**Марганец** 4, 97, 100, 105-107, 114, 156, 159  
**Марказит** 66, 67, 69, 70, 94  
**Массоперенос**  
   -конвективный 11, 12  
   -диффузионный 11, 12  
**Медь** 32, 39, 44, 45, 66, 91, 98, 99, 107, 153, 156, 159  
**Мелилит** 69

Мезофилы 148  
 Мероприятия природоохранные 39, 63, 152  
 Месторождение  
 -россыпное 13, 51, 54, 55, 58  
 -сульфидное 122  
 Метагенез 87  
 Метаморфизм 66, 68, 78, 79, 85  
 Метан 66, 68  
 Метионин 64  
 Мигранты воздушные 77  
 Миграция  
 -биологическая 17, 77, 79  
 -водная 16  
 -воздушная 77  
 -механическая 13, 54, 55, 77  
 -техногенные 24, 36, 41, 48  
 Микроклин 74, 158, 167  
 Микроконкреции 86  
 Микроорганизмы 38, 44, 73, 128, 143, 144, 145-148, 150, 169, 170, 175  
 Минералообразование 27, 78  
 Минералы глинистые 16, 46, 69, 87, 167  
 Модуль деформации 116, 181  
 Молибден 70  
 Монтмориллонит 42, 65, 69, 70, 94, 167  
 Муллит 78, 173  
 Мышьяк 36, 70, 152, 153  
  
**Н**-алканы 149, 150  
 Натрий 67, 69, 70, 90, 95, 102, 115, 153, 159, 169, 171, 174, 176  
 Нейтрализация 29, 39, 40, 46, 77, 98, 100, 102, 105, 108, 110-112, 114, 171, 179  
 Нефтеёмкость почв 31, 32  
 Нефтепродукты 24, 31, 63, 79, 120, 127-134, 138, 141, 142, 145, 146, 150, 151, 183  
 Никель 44, 91, 106, 107, 111  
 Нонтронит 69  
  
**Обжиг** 77, 78, 95  
 Облучение ультрафиолетовое 129, 159  
 Овсяница 114  
 Огарки пиритовые 159, 163  
 Окисление  
 -абиогенное 78  
 -бактериальное 145, 146  
 -биохимическое 74  
 -вторичное 63, 68, 70  
 -микробиологическое 73, 172  
 -ферментативное 144,  
 Окислы 69, 70, 77  
 Оксиды 16, 27, 42, 77, 78  
 Олово 16  
 Опилки 129  
 Организмы  
 -нефтеокисляющие 145-148  
 -торфообразователи 64  
 Ореолы рассеяния 12  
 Осадконакопление 82, 84, 86  
 Отвалы 32, 36, 40, 41, 47, 54, 58-60, 71, 73, 76-79, 94-97, 98, 114-120, 125, 172-175, 178  
 Оттаивание 76, 130, 131  
 Отходы  
 -газоочистки 152  
 -жидкие 42, 147

- нефтяные 147
- радиоактивные 34, 41, 42, 46
- содового производства 100, 114
- токсичные 42
- Очистка**
  - микробиологическая 144, 146
  - жидких радиоактивных отходов 42
  - кислых вод 30, 88, 115
  - сточных вод 36, 39, 41, 44, 52-54, 59, 100, 117, 125
  - шахтных вод 79, 90, 91, 98-100, 102, 107, 112, 114, 115
- Парафины** 144
- Пекле критерий** 11
- Песчаник** 58, 71, 80, 84, 85, 88, 94, 117, 120, 130, 172, 173
- Перекристаллизация** 78, 87
- Переплавление** 77, 78
- Пещера** 135, 154
- Пирит** 40, 65-67, 69-71, 73, 74, 76, 77, 86-88, 94, 98, 160, 167-169, 171, 173
- Пиритизация** 65, 167
- Пироаурит** 103
- Пирротин** 67, 78
- Плагиоклаза** 78
- Платины грунтовые** 59-61
- Пневматолиты** 78
- Поглощающая способность грунтов** 21, 34-36, 159
- Покрытие антикоррозионное** 164
- Породы**
  - базальтоподобные 78
  - барийсодержащие 121
  - вулканогенно-осадочные 65
  - магматические 78, 117
  - метаморфические 117, 122
- Портландит** 79, 103
- Почва** 12, 16-18, 20-23, 28, 28, 31, 32, 47, 102, 104, 114, 127, 128, 138, 145-147, 183
- Произведение растворимости** 9, 99, 113, 121
- Проловий** 13, 53
- Пульпа** 59, 107, 152-154, 156, 159, 161, 163
- Пырей** 114
- Равновесие карбонатное** 161
- Развеивание** 77, 114
- Разрушение геохимического барьера** 11, 12, 134, 143, 145
- Растворы**
  - буровые 127
  - кислые 29, 46, 123
  - натриевые 174
  - сульфатные 158
- Растворение** 13, 40, 72, 76, 77, 112, 128, 135, 160, 178
- Растительность болотная** 83
- Реакция химическая**
  - необратимая 10
  - обратимая 11
- Резистивиметрия** 118, 138
- Ромбоклаз** 67
- Ртуть** 70
- Рубидий** 70
- Руды железные** 65
- Рутил** 70, 94

Сажа 127  
 Самовозгорание 74, 77  
 Самоизлив 80, 91, 93, 98, 105-107, 110  
 Сапропель 83, 129  
 Свинец 70, 106, 107, 153  
 Седиментогенез 18, 63, 64  
 Сера сульфидная 66-68, 88, 90, 160, 173  
 Сероводород 16, 65, 77  
 Сидерит 68-71, 87, 94, 167  
 Силикаты 42, 69, 70, 72, 76, 78  
 Слюда 70, 87  
 Сметтиты 42, 76  
 Смолы ионообменные 16  
 Снег 105, 130-133  
 Сода 100, 104, 114  
 Соединения  
   -органические 63, 74, 79, 157, 183  
   -хлорорганические 130  
   -элементоорганические 71  
 Сопrotивление 138  
 Сорбенты 16, 32, 41, 42, 45, 46, 129, 130, 132, 133, 134  
 Сорбция 27, 32, 37, 42, 45, 112, 128  
 Среда агрессивная 164, 165, 171, 179, 182  
 Сталь 152  
 Стоки с отвалов 95,-98, 114-116  
 Сульфатредукция 65, 86  
 Сульфиды 40, 66, 67, 70, 73, 78, 79, 98, 122, 159, 160, 169, 171  
 Суперфосфат 159  
 Сурьма 152  
 Суходол 90, 154  
 Сфалерит 67  
 Сферылы магнитные 97  
 Тантал 70  
 Таумасит 103, 165  
 Твердые отходы 46, 71, 152  
 Терриконы 71, 77  
 Титан 16, 44, 106, 107, 111, 112, 152, 156, 157  
 Тимофеевка 114  
 Торможения реакций принцип 9  
 Торф 16, 17, 31, 36, 37, 44-47, 83, 129, 159, 160, 162, 163  
 Трещиноватость 66, 88, 89, 156  
 Троилит 78, 160  
 Увлажнение 31, 72, 76  
 Углерод 67, 68, 77, 78, 117, 129, 130, 149  
 Углеводороды  
   -алифатические 145  
   -ароматические 24, 144, 146, 154  
   -изопреновые 150  
   -нафтеновые 149  
   -парафиновые 142, 144  
 Удобрение 147, 148  
 Уголь  
   -активный 130  
   -бурый 70  
   -каменный 83  
 Фенолы 120  
 Формации  
   -геосинклинальные 64  
   -угленосные 63, 64, 66, 83, 86,

87  
Фракции нефти  
-асфальтеновые 128  
-бензиновые 142  
Фтор 70  
Фториды 78

Халькопирит 67  
Хлориды 59, 71, 76, 78, 100,  
102, 111, 121, 124, 127, 156,  
179-182  
Хлорит 74, 76, 78, 158, 167, 173  
Хром 44, 70

Цемент 65, 86, 87, 127, 152,  
165, 166, 171, 178  
Цеолиты 16, 41  
Цинк 32, 91, 99, 107, 153, 156,  
159  
Цирконий 16  
Цистеин 64

Чугун 152

Шахтные отвалы  
-горелые 78, 95, 173  
-негорелые 95, 173  
Шлаки 42, 97, 152, 159  
Шлам газоочистки 152  
Шламохранилище 26, 152, 154,  
156-158, 160, 161, 163  
Шпаты полевые 29, 70, 71, 94,  
102, 167  
Шпинель 7  
Шунгит 79

Щелочность 161, 163

Эмульсия 128, 132  
Эпигенез 87  
Этtringит 103, 165, 171

Ярозит 67, 68, 69, 94, 98, 116,  
167, 173, 174

## SUMMARY

Wide variation of redox conditions, mineralization, and chemistry of ground and surface water, physical and mechanical properties of matter, distribution of organic matter and its altering properties are the cause for a large diversity of geochemical barriers. According to Russian scientist A.I. Perelman, a **geochemical barrier** represents a zone where intensity of element migration is decreased sharply causing accumulation of elements. In natural environments, geochemical barriers form chemistry of different soil horizons, sediments and ore deposits.

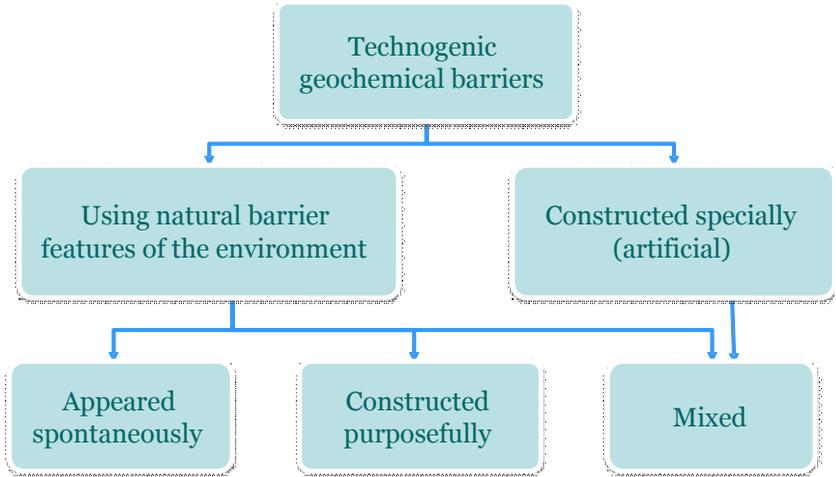
Industrial centers are often associated with a combination of contamination sources (wastewater, areas polluted with waste products, sumps, etc.). This concentrated pollution results in local technogenic geochemical anomalies that negatively influence the environment. The formation of such anomalies is often the result of technogenic migration of pollutants with water flows. Numerous methods have been developed to curb negative effects of the pollution.

One of such methods is the usage of artificial geochemical barriers. Successful experience of their application allowed formulating principles of strategic approach to environmental protection based on acceleration of natural transformation of pollutants into non-migratory forms or purposeful pollutant accumulation within a confined area in the lithosphere, i.e. construction of geochemical barriers.

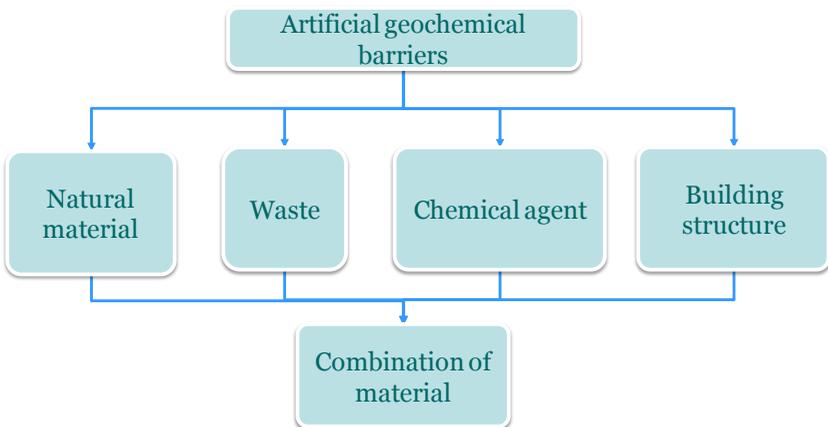
There are different types of geochemical barriers used in environmental protection (Figure 1). Different materials have been utilized in their construction depending on the targets of protection and economic efficiency (Figure 2).

The book presents author's experience of practical application of geochemical barriers in environmental protection in Russia. The areas of application include refinement of wastewater from suspended particles, neutralization of acid mine water and flows from mine heaps, reduction of sulphate content in service water and sulphate aggressiveness of underground water, and biochemical mitigation of oil pollution. Natural or other materials, e.g., alkaline waste,

have been used in construction of artificial geochemical barriers. Such methods allow avoiding building expensive cleaning facilities.



**Figure 1.** Types of technogenic geochemical barriers used in environmental protection



**Figure 2.** Construction materials used in artificial geochemical barriers

## **PLACER MINING**

### **Environment consequences of placer mining.**

The Visherá river basin (Northern Urals) where the diamond placers are mined is composed of the Riphean, Vendian, Ordovician, Silurian, Devonian, Carboniferous, and Permian deposits. This region contains both ancient and recent karst deposits, including karsted carbonate seamy rocks of the Silurian, Devonian, Carboniferous and Lower Permian of the total thickness reaching 4,000 m. Diamond deposits buried in the erosion-and-karst depressions are associated with the overlapping suballuvial and subfluvioglacial karst.

The depressions consist of the deposits of sandstone, quartzitic sandstone, quartz, flint, limestone, and dolomite. Sand portion in the deposits of the erosion-and-karst depressions is presented mainly by the light fractions of quartz, calcite, dolomite, phosphates, and feldspars. The heavy fraction content varies from 0,1 to 4,2%. Its composition includes hydrogoethite, magnetite, hematite, siderite, manganese oxides, phosphates, leucosene, zircon, tourmaline, rutile, ilmenite, chrome-spinellids, anatase, garnets, epidote, pyroxenes, amphiboles, moissanite, and fluorite. Terrigenous material of the depression deposits consists primarily of clay minerals with the following main components: kaolinite, hydromica, montmorillonite, and chlorite.

The region has ground water of alluvial and eluvial-deluvial deposits; karst water of the Visean-Artinskian, Fransian-Tournasian, and Ordovician-Silurian carbonate aquiferous complexes; and fissure-ground and fissure-stratal water of the Devonian, Ordovician-Silurian, and Asselian-Artinskian terrigenous aquiferous complexes. The first two aquiferous complexes are hydraulically communicating through the karsted rocks.

The diamond deposits are mined by the dredge and hydromechanical methods with four dredges and one seasonal concentrating mill (SCM). The dredges and SCM extract a portion of the heavy fraction containing diamonds. The rubbly-pebbly and sandy-argillaceous fractions are dumped into the rivers and form the heaps several meters high. The rivers are dammed up to maintain the required water level for the floating dredges.

Construction of the dams and settling ponds, organization of the circulating water supply system, operation of the hydraulic units result in the change of the hydrodynamic regime of the surface and subsurface water. Higher level of subsurface water causes underflooding and swamping of the territories.

Dams create the subsurface water hydrostatic head that drives polluted river water into the groundwater. Leakages from the SCM settling ponds contaminate the groundwater too. The dredge operations change not only the riverbed profile but also the granulometric composition of the bottomset beds and in some karsted areas of river valleys, this activates the flow of the surface and groundwater into the underlying aquifers. Higher heads of water reservoirs enhance this phenomenon. Surface and groundwater become contaminated by roiling and extraction of the ground components in the course of technological operations.

Unstable minerals in the heaps are prone to intensive weathering as they come under changed physical and chemical conditions. The products of interaction between the rock heaps and surface water and atmospheric precipitation infiltrate into the subsurface water.

The pulp of the dredges and SCM has increased iron content (up to 3,55 mg/l which is 12 times greater than the maximum permissible concentration(MPC)). The rivers in this region also have increased content of sulphates, chlorides, nitrates, nitrites, calcium, sodium, potassium, ammonium, silicon, and iron.

The dredge heaps in small rivers of the valleys have high content of iron (up to 9,9) (from iron-bearing minerals in the heaps), nitrites (up to 1,6), and ammonium (up to 11 mg/kg). Maximum contamination of the bottomset beds with iron (up to 10,4 mg/kg) can be seen along the rivers near the operating dredges decreasing downstream.

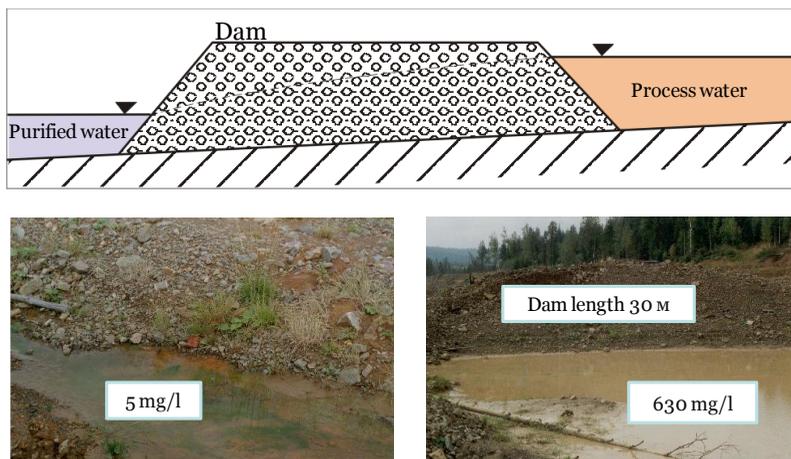
High concentrations of iron, nitrites, ammonium, and sulphates are observed in the subsurface water influenced by placer mining. In some samples, the concentration of nitrites, ammonium, and iron, are 2,5, 6, and 35 times greater than the MPC, respectively. The content of sulphates is 10 times greater than the background values. In the course of placer diamond mining, the surface water is most severely contaminated with suspended matter. Data analysis

have shown that suspended matter concentration in the Rassolnaja river downstream of the operating dredge zone varies from 0,2 up to 12 g/l (i.e., tens and even hundreds times over the background values), depending upon the amount of precipitations.

### **Removal of suspended matter from the drainage water**

To decrease concentration of the suspended matter in the river water, the authors propose to create filters made of the dredge heap rocks in the river bed (Figure 3). The experimental work has shown that, depending upon the filtration path length, the concentration of suspended matter could be decreased by as much as a factor of one hundred.

The use of filters constructed from the dredge heaps to clean the river water of suspended matter have proved highly efficient at a low cost of construction. According to some data, iron concentration could be decreased in this case too.



**Figure 3.** Purification of process water by removing suspended particles

### **COAL MINING**

The geology in the Kizel Coal Basin, West Urals, Russia, is largely Carboniferous. The recent cessation of mining in the area

and subsequent water table rebound have caused serious environmental problems. After mine closures, geochemical interaction between acid mine water and the surrounding geology has resulted in high concentrations of iron, aluminum, and trace metals in the tributaries of the Kama and Chusovaya rivers. The coal horizons in the Kizel Coal Basin differ from other basins in the region as they contain high levels of sulphur (mainly as a pyrite) (5.8%) and ash (21.5%) (Kler et al., 1988).

The mine water chemistry is largely dependent on the levels of sulphur, carbonate, and trace elements found within the carboniferous strata. A concentration of more than 4% pyrite results in high acidity (pH=2-3) and a sulfide chemistry. Total Dissolved Solid (TDS) concentrations of the sulfide (Fe-Al, Na-Ca) water of the Kizel Coal Basin was 2.5-19 g/l and levels higher than this value reached during the exploitation. The lead, copper, zinc, silver, nickel, cobalt, and other trace elements content in the acid mine water are elevated in comparison with ambient groundwater (Maximovich and Gorbunova 1990)

During the exploitation of the basin, mine waters were released to the surface without any prior purification or treatment. Before mine waters entered the river network, natural levels of the hydrochemical facies  $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$  (TDS of 90-150 mg/l) were circumneutral. After the discharge, the  $\text{SO}_4\text{-Fe-Al}$  TDS ranged from 640 to 6000 mg/l, sulphate concentration - from 1000 to 3700, iron – from 70 to 900, and aluminum – from 11 to 160 mg/l at pH 2.5-2.9 (Maximovich et al., 1995).

Mine closures occurred during the 1990s but this did not resolve the environmental problems. Despite acid mine waters no longer being pumped to the surface, 12 disused mine adits started to discharge water to the surface once groundwater rose to its natural level.

The total average annual flow for the River Kos'va is 2500 m<sup>3</sup>/hour. This is several times less than during mining activity. However, the TDS of discharge increased greatly – in some cases, in excess of 25 g/l. The ferrous iron content increased sharply too - up to 5 g/l. Discharge water entered 19 rivers, 15 of which are the sources of water for people in the area.

In the more polluted river sections, accumulation of several tones of man-made bottom deposits were found. This accumulation includes amorphous iron and aluminum hydroxides with high concentration of Mn, Cu, Ni, Zn, Pb and other elements. These bottom deposits are washed downstream to the Kama and Chusovaya Rivers, where they become a secondary source of water pollution.

Since the 1980s, the author has actively worked on the problem of purification of acid mine water and spoil heap drainage to find a method for removing harmful elements using artificial geochemical barriers with industrial waste as a reagent.

### **Acid mine water purification using alkaline waste products**

At the end of the 1980s, alkaline waste products (so-called “white seas”) from the Bereznikovsky Soda Factory were tested as a reagent for neutralization of acid discharge. The neutralization technique was developed by Maximovich et al. (2000) (Figure 4). Alkaline waste products consist of 70-80% calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) with pH of 9-12. The average contents of 38 determined elements do not exceed MPC in soils (Table 1). There were no harmful organic compounds. The volume of waste suitable as a reagent for neutralization of acid mine water without any treatment exceeds 1 mln  $\text{m}^3$ .

When acid discharge reacts with alkaline waste, pH increases due to reaction with carbonate and hydroxide of calcium.

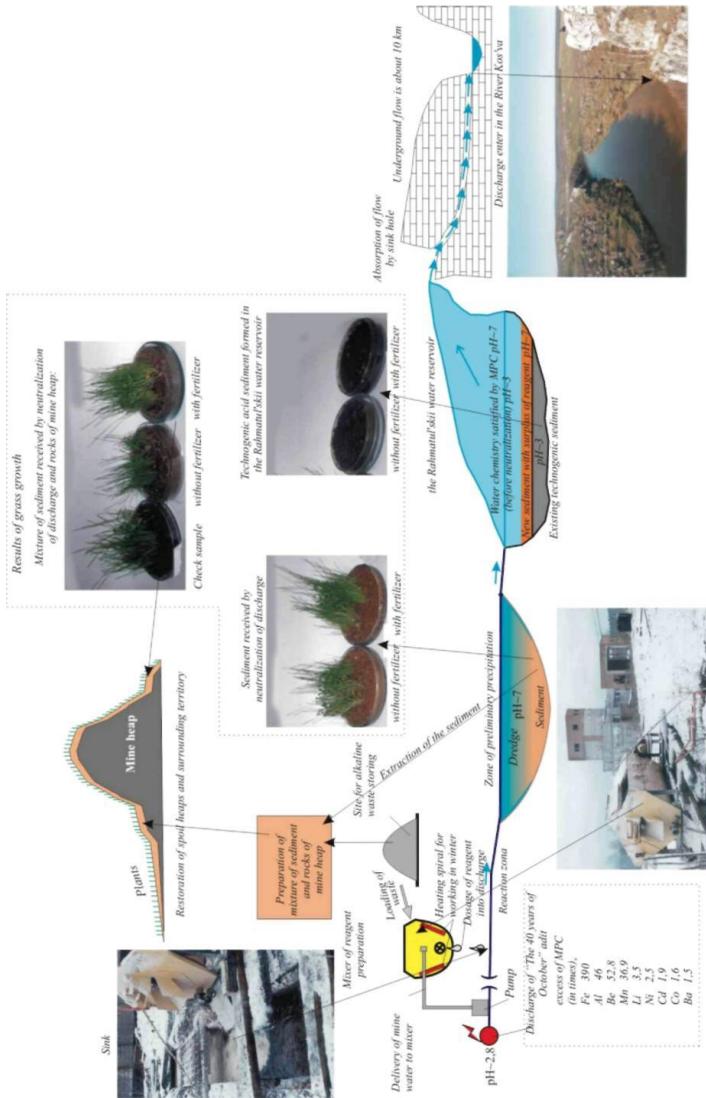
This in turn decreases the concentrations of Fe, Al, Mn, Co, Zn, Cu, Ni, Pb, Cd, Ti, and other elements resulting in the purification of water.

A pilot field experiment was conducted on “The 40 Years of October” adit, where water discharge varied from 180-220  $\text{m}^3/\text{hour}$  in summer to 300-400  $\text{m}^3/\text{hour}$  during the flood period. Mineralization ranged from 4000-600 mg/l to 800-900 mg/l with pH of 2,6-2,9. The concentrations of some elements exceed MPC: Fe – by 400, Al – by 46,  $\text{SO}_4^{2-}$  – by 1,3, Be – by 52,8, Mn – by 36,9, Ni – by 2,5, Cd – by 1,9, Co – by 1,6, Ba – by 1,5, and Ti – by 1,2 times.

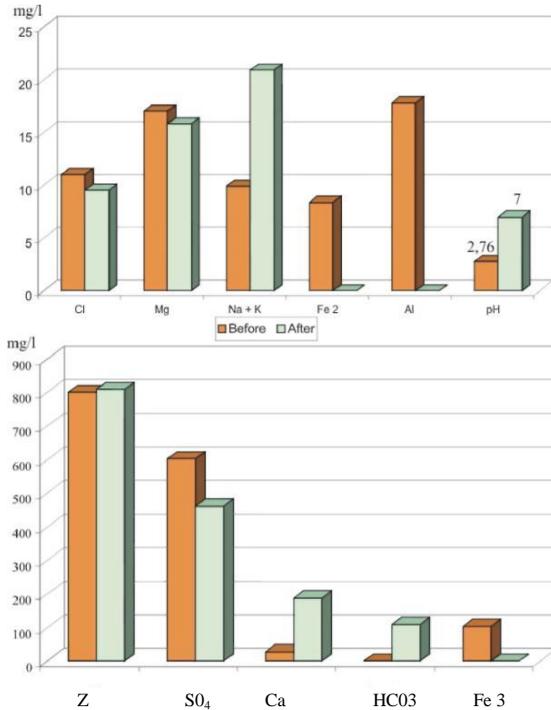
In this experiment, the pH of the discharge increased from 2.6-2.9 to 7 resulting in a decrease in the concentration of iron from 30-40 mg/l to 0,2-0,3 mg/l. The content of Al, Be, Li, Ni, Cd, Co, and Ti does not exceed MPC (Figure 5).

Table 1. Average data for the alkaline waste products from the Bereznikovsky Soda Factory, mg/kg

N of sample	Depth, m	pH	Ni	Co	Cr	Mn	V	Sc	Ye	Cu	Zn	Pb	Ba	Sr		Zr	Y	La	Li	Nb
1	0		7	3	10	500	10	3	-	20	70	10	5	500	-	50	20	<sup>15</sup>	15	-
3	0	8,8	10	5	30	700	10	-	-	15	50	4	200	500	<1	30	40	-	-	-
2	1,6	11,8	9	4	30	500	10	3	-	18	-	7	300	400	1	30	30	-	-	7
5	0	8,7	7	3	18	1000	10	3	-	15	-	7	200	400	-	20	40	-	-	-
4	1,0	11,8	6	3	15	400	10	-	-	10	-	30	200	300	1,5	20	30	-	-	7
8	0	9,9	6	3	30	700	10	-	-	10	-	7	200	300	1	20	40	-	-	-
7	1,0	11,4	9	3	30	700	10	-	-	10	-	70	200	300	1	50	40	-	-	-
6	3,5	11,8	10	3	40	1500	10	3	-	20	50	180	200	400	1	20	40	-	-	7
11	0	9,2	7	3	30	1000	10	-	-	10	-	20	200	300	-	20	40	-	-	-
10	1,5	11,5	9	3	50	1000	10	3	-	20	-	180	200	300	15	20	50	-	-	-
9	4,0	1,6	9	3	70	1000	10	4	-	18	-	180	1500	500	1	30	50	-	-	-
12	0	2,3	5	-	15	1000	10	3	-	18	-	15	200	200	1	20	15	-	-	-
13	2,5	12,4	7	3	30	700	10	3	1	18	-	100	200	200	1,5	40	18	-	-	-
14	3,5	12,4	9	3	30	900	10	3	-	20	50	150	200	300	1	40	18	-	-	-
MPC			50	50	100	1500	150			55	100	32								



**Figure 4.** Technological schema of improving environment of the Kizel Coal Basin by alkaline waste products from the Bereznikovsky Soda Factory



**Figure 5.** Chemistry of water from “The 40 Years of October” adit before and after neutralization of discharge

As a result of neutralization, the sediment becomes a mixture of iron and gypsum hydroxide and carbonate calcium with a neutral pH. Mobile forms of Fe, Al, Mn, Pb and other elements were not found (Table 2). Sediment is overgrowing with perennial grasses (timothy, fescue, couch-grass, and alfalfa) in the same way as the control soil plot.

The pilot field experiment demonstrated the prospect for the use of geochemical barriers to solve environmental problems. Additionally, this mine water purification technology helps to resolve the serious problem of the disposal of alkaline waste products.

#### **Purification of acid rock drainage**

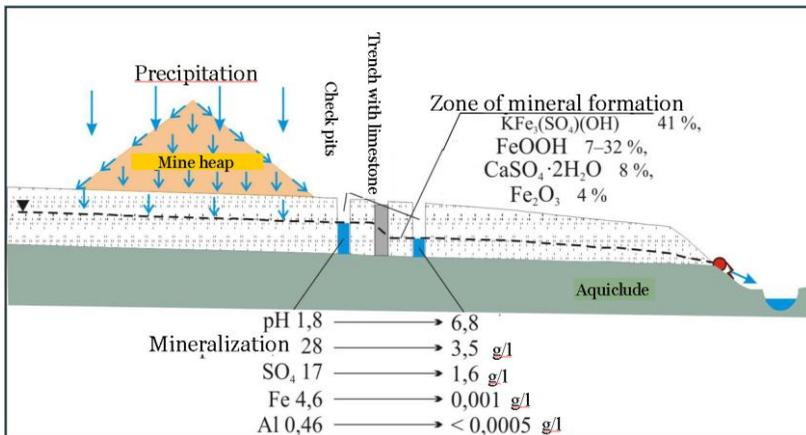
Storage of coal mine waste in Kizel Basin causes intensive pollution of the underground water. In the areas of mine heaps, the groundwater of upper water-bearing horizon have low pH values,

heightened salinity, and also high content of sulphates, iron, aluminium, and heavy metals.

Artificial alkaline barrier can be used for normalization of the underground water composition in the areas of Kizel Basin. The limestone mining waste widespread in the surrounding area may serve as a reagent.

Before the field experiment, observed iron and sulphates content in groundwater reached 5,3 g/l and 19,7 g/l, respectively. Mineralization and pH varied from 17 to 28 g/l and 1,7 to 2,1, respectively.

The groundwater purification trench with clay aquiclude, 1,0-2,0 m in depth, was filled up with limestone (Figure 6).



**Figure 6.** Schema of the field experiment on purification of acid rock drainage

At the end of the experiment, pH increased from 1,8 to 6,8 and was stable during the further years of monitoring research. The groundwater chemistry became close to natural – SO<sub>4</sub>- CO<sub>3</sub>-Ca hydrochemical facies. Mineralization decreased considerably from 28 to 3,5 g/l, and the content of main pollutants decreased too.

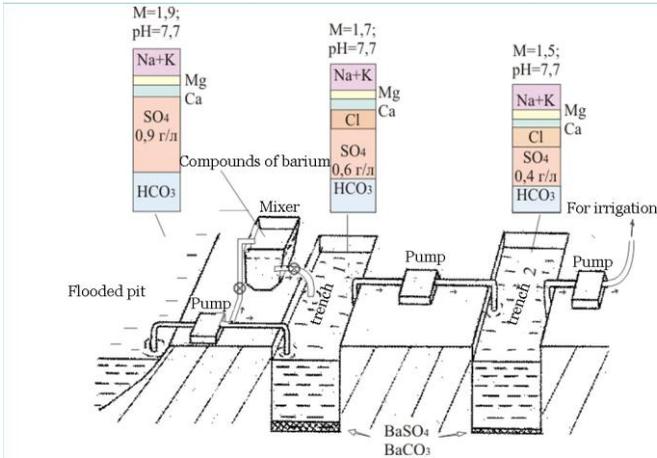
Table. 2. Chemistry of sediments before and after neutralization of discharges, mg/kg

Sample	pH	Ni	Co	Cr	Mn	V	Sc	Cu	Zn	Pb	Ag	Mo	Ba	Sr	Be	Zr	Y	Nb
Total content																		
1 (before)	2,92	30	9	150	100	150	1,5	100	100	30	0,2	2	300	150	10	300	60	30
2 (after)	7,22	70	30	90	1500	40	9	100	500	90	0,2	3	300	180	10	100	90	15
	Was not determined	40	18	100	1000	30	7	90	400	90	0,1	1,5	300	150	9	100	70	10
MPC		50	50	100	1500	150		55	100	32								
Mobile forms																		
1 (before)	2,92	0,81	0,81	0,08	27,1	0,03	0,02	27,1	27,1	0,04	-	0,005	0,8	0,8	0,108	0,14	0,4	0,03
2 (after)	7,22	0,02	-	<0,06	-	<0,06	-	<0,06	0,3	-	-	0,009	1,8	0,6	0,006	0,24	<0,06	0,05

*X-ray structural analysis* of loam in the contact zone showed goethite 7-32 %, jarosite – up to 41 %, gypsum – up to 8 %, and hematite – up to 4 %. The sludge from the process filled in the pore space, which decreased filtration by cementing the ground. This, in turn, changed the deformation behavior of loam. The deformation modulus determined through compressive tests increased by two and more times.

### Reduction of sulphate content in industrial water of Coal Basin (East Siberia)

High sulphates content reaching 1200 mg/l prevented the use of industrial water collected in large reserves on Holboldzhinsky coal opencast mine in Buryatia (arid zone) for watering. A special technological scheme was developed to reduce the sulphate content using barium compounds (Figure 7). In these experiments, the sulphates content decreased to 440 mg/l (at MPC of 500 mg/l). The content of other components did not exceed permissible values.

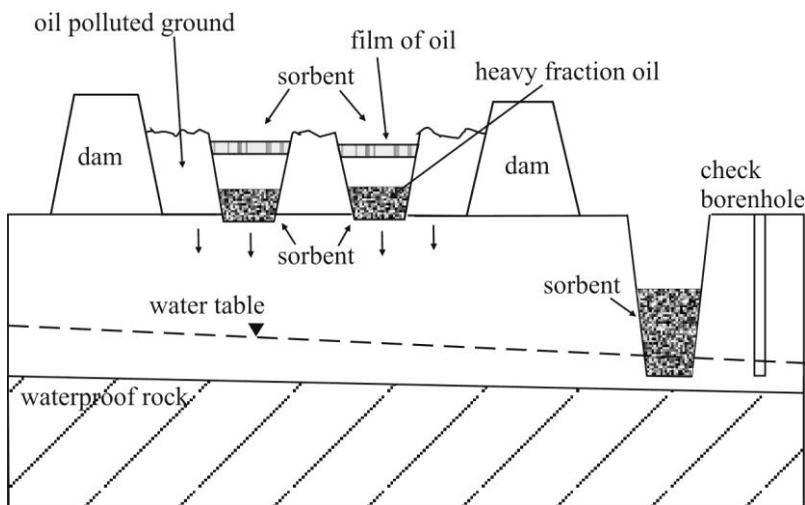


**Figure 7.** Reduction of sulphates content in industrial water of Holboldzhinsky coal opencast mine using barium compounds

## Oil industry

### Removal of oil spills

Oil spills from pipelines accidents represent an essential threat to the environment. After the Surgut-Polotsk oil pipeline rupture in Perm Krai, a method of using a multi-component sorbent has been developed to mitigate the impact of such accidents. As was shown in laboratory experiments, this sorbent (created from absorbite waste products) is capable of capturing water-emulsified crude oil removing it from the surface water thus decreasing the oil's volume. Some sorbent components form sorbing layer at the bottom after its deposition. This layer works as a precoat filter for underground water filtration. The floating component of sorbent can then be removed from the water surface. Sorbent is not toxic and can be incinerated after usage.



**Figure 8.** Schematic representation of removing oil pollution using sorbents

### Oil pollution control in ground- and surface water at oil fields.

In some cases in order to achieve environmental protection, it may be necessary to destroy geochemical barriers. Such barriers may be destroyed by microorganisms that are capable of destructing pe-

the Polaznenskoe oil deposit showed promising results of this scientific direction.

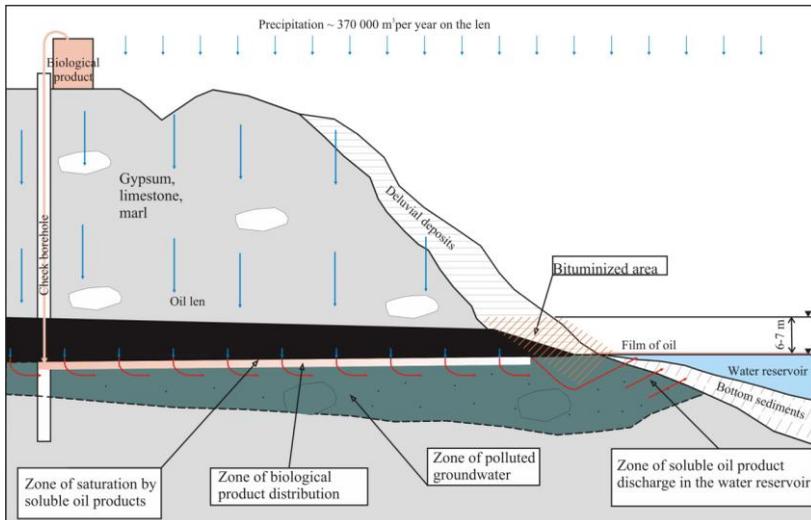
The hydrosphere at oil deposits in places with highly karstified surface is vulnerable to pollution. Contaminated groundwater is discharged to water reservoirs and causes a significant pollution of water reservoirs and adjacent areas. At the Polaznenskoe oil deposit, oil lenses were formed at the groundwater surface during its half-a-century development. These lenses continue to contaminate water of the Kama water reservoir.

Geological and hydro-geological data suggests that oil discharge to the coast is related to the long-term operation of this oil deposit. The intense karstification of the area appears to be one of the principal natural factors that enhances the impact of the oil pollution source at the surface of fracture-karst water.

Borehole testing of the oil lens indicated similar water levels in the Kama water reservoir and boreholes drilled 50-400 m far from the shore, as well as their close hydraulic relationship due to a high level of rock karstification. The groundwater in the boreholes had sulfate-hydrocarbonate-calcium mineralization in the range of 2,2 to 3,0 g/l.

Two methods of pollution control in the Kama water reservoir were used. These methods involved pumping oil from the lens surface using special technique and oil biodegradation using natural microbial activation (figure 9).

The groundwater provides a habitat for prokaryotic and eukaryotic microorganisms alike, but bacteria are the most abundant. Nowadays, groundwater microbes are systematically studied. A great number of subsurface environmental factors can influence microbial activity and, therefore, transformation of pollutants. These factors are temperature, pH, redox potential, availability of electron acceptors, salinity and hydrostatic pressure, porosity of the aquifer's rocks, chemical recalcitrance and solubility, chemical and physical adsorption and desorption on rock particles, etc. A large variety of different microorganisms was isolated and characterized for varying habitats of different geographic regions and subsurface depths. The number of bacteria was about  $10^6$ - $10^7$  per gram in the vadose zone and some shallow-water table aquifers.



**Figure 9.** Schema of groundwater treatment by biological product

Although groundwater is more difficult to be contaminated than surface water, its reclamation is much more complicated. Improved analytical capability revealed widespread presence of toxic waste chemicals in the oil deposit groundwater.

The most common pollutants of groundwater are hydrocarbons and heterocyclic compounds of oil and oil-products. There are two main biotechnological methods of oil polluted natural habitats remediation: (1) stimulation of natural microbial hydrocarbon-oxidizing populations by adding nutrients (especially nitrogen and phosphorus) and (2) introduction of active hydrocarbon-oxidizing bacteria (and nutrients) into polluted environments.

In this study, we attempted to combine these approaches to achieve the cleaning up of oil-polluted karstic aquifer. This work had the following several stages:

- isolation of active hydrocarbon-oxidizing bacteria from karstic groundwater and identification of their oil degrading potential;

- development of a bacterial preparation based on isolated aboriginal hydrocarbon-oxidizing bacteria for remediation of oil polluted groundwater;
- stimulation of hydrocarbon-oxidizing microflora of the aquifer by inorganic nutrients; and
- introduction of the developed bacterial preparation into the aquifer to achieve complete oil removal.

The introduction of actively metabolizing hydrocarbon-oxidizing bacteria into polluted environments is especially important in the regions of cold and temperate climate, where a warm season is short.

Laboratory and field research showed that, due to groundwater microbial metabolism, the content of n-alkylic compounds in oil decreased by a factor of four. At the same time in control samples, the decrease of these substances did not exceed 20%. Karstic groundwater contained active hydrocarbon-oxidizing bacteria that can be used in bacterial preparation for cleaning oil-polluted aquifers.

## **METALLURGY**

### **The impact of sludge settling on the environment.**

The Pashiya concrete-metallurgic enterprise is located in the Perm Krai. The disposal of gas-purification wastes in unequipped settler has lasted for many years, and has resulted at pollution of groundwater and the Pashiika River with toxic compounds. The research conducted by the authors targeted both the composition and scales of the pollution and measures of environment protection to reduce negative effect of the sludge settler on aquifers and surface waters.

Bauxite and coke, and metallic cut are the raw materials for smelting titanic cast iron. These materials are charged into a blast furnace, where heating, melting, and smelting the metal occurs. The technology of collection of gas-purification wastes from smelting the metal first captures the coarse particles on the blast-furnace catchers (blast-furnace dust). Then, the fine dust enters into the system of pipelines where gases undergo hydraulic purification. The wastewater with ash particles (the pulp) is accumulated in settling reservoirs located at the enterprise site. This water contains 5% of solids. The

pulp is clarified in the settling reservoirs and it runs through the process several times until the reservoirs are filled with solids, thus making impossible utilization of clarified water. During the processes of water transfer and the contact of solution with new portions of highly dispersed and chemically active ash repeated many times, the concentrations of soluble compounds in the liquid phase, including harmful and toxic compounds, increase and reach very high levels at the end of the cycle. Content of solid phase is up to 10 %.

According to a bulk chemical analysis of (Table 3), mineralization of the pulp liquid phase is (34-42 g/l) and it is alkaline (pH 8,9-9,4). Hydrocarbonate (up to 18,2 g/l), carbonate (up to 5,2 g/l), and chloride (up to 7,8 g/l) are the predominant anions. The content of calcium and magnesium are low while the content of sodium and potassium are significant (up to 14 g/l). The dry residual obtained in the experiments exceeded that calculated from the bulk chemical analysis by 10,2 g/l. This indicates that the pulp contains high amounts of components not detectable by a bulk chemical analysis.

Atomic absorption spectrophotometers AAS-3, Hitachi Z-8000, and Perkin-Elmer were used to determine trace components of the pulp. Some samples were analyzed with an inductively coupled plasma (ICP) spectrometry instrument.

The analyses showed that the pulp became more concentrated towards the end of the accumulation cycle in the intermediate settler. The concentrations of nearly all heavy metals in the end pulp exceeded the MPCs: 240-fold for cadmium, 1120-fold for lead, 330-fold for zinc, 16-fold for nickel, 3-30-fold for copper, 15-fold for iron, twice for manganese, molybdenum and titanium, 10-fold for boron, and 60-fold for lithium. The concentrations of arsenic, vanadium, selenium and beryllium were within the MPCs (Tabl. 4 and 5).

The concentrations of elements in the pulp varied greatly, some times by 2-3 orders of magnitude, depending upon the raw materials composition, accumulation during recirculation of water, and changes in the technological regime.

Values of oxygen chemical intake were determined to estimate the bulk amount of organic matter in the waste. The intake ranged from 820 to 960 mg O/l, thus indicating the presence of organic mat-

ter in significant amounts. Paraffin hydrocarbons of high fractions, aromatic hydrocarbons, and their oxidized products (poliphenoles) were detected among the organic compounds. The dissolved organic compounds formed stable complexes with heavy metals in alkaline medium.

Both composition of solid phase of the pulp and migration properties of its components was studied using atomic-emission spectral analysis. Various samples of ash, including those treated with water and 0,5 N HCl, were analyzed.

Characteristics of raw materials used in smelting cast iron were also studied. Bauxite was undoubtedly the source of highly toxic beryllium that migrated to the ash in sizable amounts.

The mobile components of the liquid phase are not at equilibrium with the solid phase. The concentrations of a number of elements vary in the presence of the solid phase in the pulp.

The pulp is removed from a detention reservoir to the sludge settler, which is located near the watershed between the Vizhaya and Pashiika rivers. The spread of pollution is largely controlled by the properties of geological-hydrogeological environment within the area of disposal.

Figure 10 presents a schematic representation of the geological-hydrogeological section of the area. The bedrock is the Upper Devonian fissured karst limestone with a ragged roof surface Limestone that exceeds 100 in thickness. The Upper Devonian sediments are overlapped by a suite of the Neogenic-Quaternary deluvial, alluvial, and limnic sediments which are presented by clay and loams with rubble, pebbles and boulders. The thickness of the cover sediments approaches 20-30 m near the watershed.

The main aquifer lies within fissured and karsted limestone of the Upper Devonian. The most permeable zone is located in the upper part of the suite. Water permeability of rocks is small due to a sharp decrease in occurrence of fissures and karst cavities decay rapidly downwards. Fissure-karst waters are in direct hydraulic relation with the Pashiika River, and in most cases have discharged.

The fissure-karst aquifer falls towards the Pashiika River and in the streamwise direction. The inclination corresponds to the fall of valley bottom and is about 0,01. The water discharges to the Pa-

Table 3. Composition of major components in the liquid phase of the pulp (mg/l)

Sample	$CO_3^-$	$HCO_3^-$	$Cl^-$	$SO_4^-$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^+$	$K^+$	Mineralization	pH
1	5161	18183	3630	1201	271	6	13413		14865	8,9
2	4200	7015	7810	284	25	137	3700	10998	34169	9,4

Table 4. Heavy metals concentrations (mg/l) in the liquid phase of the waste (atomic absorption spectrometry)

Sample	<i>pH</i>	<i>Cd</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>Cu</i>	<i>Mn</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Mo</i>	<i>As</i>	<i>V</i>	<i>Se</i>	<i>Be</i>
P <sub>I</sub> VIII	9,40	0,243	11,95	994,0	3,7	0,19	4,56	4,52	0,74	2,03	10,1	0,38	2,65	4,53
P <sub>I</sub>	9,65	0,132	8,42	330,0	33,0									
P <sub>IXII</sub>	9,15	0,107	4,00	465,0	0,3									
MAL		0,001	0,01	0,3	1,0	0,1	0,1	0,3	1,0	0,1	0,05	0,1	0,01	0,0002

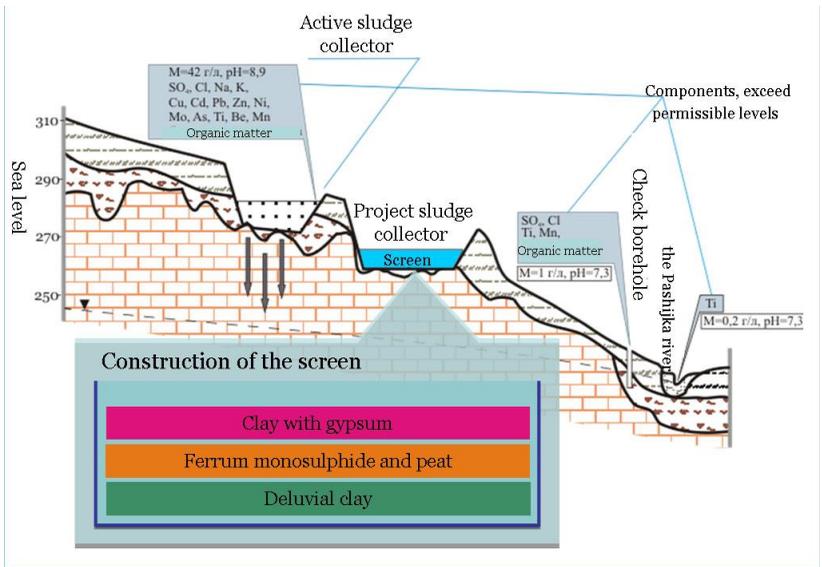
Table 5. Elements concentrations in the P-1CM2 pulp (ICP spectrometry)

Element	<i>Al</i>	<i>Ba</i>	<i>Ca</i>	<i>Cd</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Mg</i>	<i>Mn</i>	<i>Mo</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>	<i>Sr</i>	<i>Ti</i>
Concentration	0,6893	0,0129	6,2	0,0263	<0,005	2,393	15,3	0,0717	0,1734	0,4371	4,542	0,0942	0,2228
MAL	0,2	0,1	-	0,001	0,05	1,0	-	0,1	0,25	0,1	0,05	7,0	0,1
Element	<i>V</i>	<i>Zn</i>	<i>Zr</i>	<i>Co</i>	<i>Fe</i>	<i>K</i>	<i>B</i>	<i>Na</i>	<i>Li</i>	<i>Be</i>	<i>P</i>	<i>As</i>	<i>Se</i>
Concentration	0,1041	460,3	0,0873	0,0614	0,8752	3891	5,727	1475	2,028	<0,005	1,017	0,005	0,008
MAL	0,1	5,0	-	0,1	0,3	-	0,1	-	0,03	0,0002	-	0,05	0,1

Note: As and Se are determined by atomic absorption spectroscopy (mg/l)

shiika river through alluvial deposits and wells.

The wastes of the Pashiya concrete-metallurgic enterprise are disposed into old abandoned quarry. The bottoms of this old quarry corresponds to a practically stripped roof of the fissured bedrock covered in some places with clay deposits rangin 0.5-2 m in thickness. In some places, the Devonian limestone outcrops to the bottom of the quarries. A tectonic fault runs along the western edge of the quarry thus causing limestone be more fissured and permeable at this zones. These features make the groundwater open to the pollutants coming from the surface in the waste disposal area.



**Figure 10.** Geological-hydrogeological structure of the area and a complex screen for groundwater protection at sludge sites

The liquid phase of the pulp infiltrates the bedrock and pollutes the fissure-karst aquifer. The impact of the sludge settler on the groundwater was investigated in the zone of fissure-karst water discharge to the Pashiika River. Four observation boreholes and two springs discharging from bedrock limestone were sampled to determine hydro-chemical properties. Mineralization of the groundwater

in the zone of the settler impact is 0,6-1,0 g/l which exceeds background mineralization 6-10-fold. The concentrations of sulfates and chlorides are 3 and 90 times greater than the background concentrations, respectively, which is indicative of pollution. The concentrations of some trace elements are also higher: 1,0-1,7 mg/l of titanium, 0,2-0,3 mg/l of manganese, 0,2 mg/l of copper, 0,5-0,7 mg/l of zinc, and 2,9-3,4 mg/l of strontium. The contents of manganese and titanium are 1,5-3,4 and 10-17 greater than the MPC. The content of organic substances in the polluted groundwater calculated from oxygen chemical intake was 50-59 mg/l, twice exceeding standard values and 5 times higher than the values of the nearby not polluted spring.

Despite a multi-fold dilution, the discharge of the groundwater to the Pashiika River changes its chemistry. The chemical composition of the river water was determined with temperature measurements done prior to sampling. This allowed distinguishing sites of a relatively concentrated groundwater discharge where hydrochemical samples were collected. The content of the most trace elements released by the settler exceeds the background levels at the discharge site and downstream. However, only titanium exceeds the MPC. The concentration of titanium ranges 0,10-0,13 mg/l, which is 10-13 times higher than the background level, and 1,3 times higher than the MPC. The value of chemical oxygen demand (COD), compared to the background level, was more than twice at the discharge site and downstream, and averaged 17,5 mg O/l, which is slightly higher the maximum allowable limit. The content of organic substances calculated from COD comprised 13 mg/l.

### **Design of a complex screen for groundwater protection at the sludge sites**

Construction of an artificial screen at the bottom of the sludge settler was considered to protect the underground and surface water from the pollution at the discharge site. The screen was designed with sufficient capacity to absorb pollutants in the infiltrate. Potential pollutants identified through the analyses of the ground and surface water included Cu, Cd, Pb, Zn, Ni, Mo, As, Ti, and Be. The concentrations of these elements in the liquid discharge significantly exceeded the MPCs (Table 6).

Table 6. Sorption capacity of clay in relation to Cd, Zn, Cu, and Pb estimated from the experiments with a model solution (clay to solution proportion of 1:200).

<b>Cd</b>			<b>Zn</b>			<b>Cu</b>			<b>Pb</b>		
Initial concentration	Residu. concentration	N, mg/g	Initial concentration	Residu. concentration	N, mg/g	Initial concentration	Residu. concentration	N, mg/g	Initial concentration	Residu. concentration	N, mg/g
12,6	1,3	2,1	25,6	5,6	4,0	27,0	6,7	4,1	17,1	0,0	>3
37,0	4,2	6,6	51,5	20,0	6,3	53,0	22,7	6,1	41,3	0,0	>8
74,7	16,8	11,5	103,0	61,0	8,4	110,5	70,0	8,1	84,8	6,8	6,8

The material for the screen was chosen from the experiments to study properties of local clay subsoils, different natural and artificial reagents, and their combinations.

The counter-filtration sorption screen may be constructed using deluvial clay. Sufficient deposits of this clay have been prospected in the area of the sludge settler. This is highly dispersive clay: clay (less than 0,001 mm) and fine-dust (0,005-0,001 mm) particles comprise 20% and 22,9%, respectively. The clay mineral composition was studied by X-ray structural, silicate and carbonate chemical. According to X-ray analysis, the most dispersed clay fraction consists of hydromica - 2,8 %, kaolinite - 2,5%, microcline - 3,1 %, mixed-layer minerals - 10,2 %, and quartz - 80%. Albite, chlorite, and goethite are present in minor amounts. The clay is characterized by a significant hypergenic alteration of alumino-silicate material, especially clay minerals. The alteration is expressed in poor crystallinity, high dispersion, partial amorphization, and as a consequence, very low degree of structural perfection. Mixed-layer minerals (the products of leaching of hydromicas and destruction of chlorite) predominate in the clay fraction. Their formation relates to refining and leaching of hydromicas and to destruction of chlorite. Therefore, their composition is not uniform and predominated swelling layers may alternate with mica-like and chlorite. Goethite and small amount of structureless iron oxides are also the products of destruction and oxidation of chlorite.

The sorption potential of the clay was evaluated through experiments and analysis of available published data. Sorption properties of the clay were studied using model solutions of sulfate salts of Cd, Zn, Cu, and Pb (the main pollutants). The weighted rubbed clay sample was placed into a flask with a measured volume of the solution at a specified concentration level. The residual concentration in the solution was determined in 24 hours after solution-clay interaction. The sorption capacity of clay (N) was estimated from the difference in the contents of the metals before and after the experiment. It appeared that the clay capacity to absorb heavy metals is satisfactory.

However, the experiments with the liquid phase of the discharge under both static and dynamic conditions did not show any

positive effect. There was practically no significant absorption of Pb, Zn, Cu, and Cd by the clay. High mineralization of the discharge liquid phase and large amount of dissolved organic substances prevented constructing the screen from the clay only, primarily due to formation of organic-metal complexes that impedes absorption of metals by the clay.

This fact dictated performing a number of static experimental runs on heavy metals removal from the solution with controlled amounts of chemical and mineral agents, specifically, gypsum, peat, gel of humic acid, superphosphate, lime, slag, pyrite tailings (FeS), sodium sulfide, iron sulfate, active carbon, and their combinations. Attempts were made to decompose organic complexes with ultraviolet radiation, aeration, and oxidation by such strong oxidizers as hydrogen peroxide, potassium persulfate, and manganese dioxide. Static tests showed positive results on immobilization of heavy metal complexes by active carbon (absorption of copper complexes by 80%, lead - by 77%, zinc - by 58%, and cadmium - by 30%) and iron monosulfide (absorption of Cu by 80-90%, Pb - by 70-80%, Zn - by nearly 100%, and Cd - by 20-30%). These experiments demonstrated that ferric clay, iron monosulfide FeS (pyrite tailings) and active carbon could be the main screen components.

Such screen however is not capable of completely solving the problem of groundwater protection from oxianions of As, Se, V, Mo, Ti, Be, and, in part, Zn, if concentration of salts in the pulp and its alkalinity are high. Peat may be used as a good absorbent for oxianions. Experiments showed that FeS powder possesses good element capturing properties controlled by different from absorption mechanism of fixing metals to sulfides during FeS dissolution. Reaction properties of FeS surface may improve under filtration conditions, if accumulation of hydroxides of Fe (II) on the surface with is prevented. Peat humates are good dissolution reagents for iron. Therefore, it was decided to abandon the usage of active carbon and fix metals with FeS at a reaction barrier directly to poorly soluble sulfides.

The dynamic experimental runs considered projected filtration load onto the bottom of the sludge settler in the location of the future screen. The experiments showed that a number of main pol-

lutants, i.e., Zn, Cu, Pb, Cd, and As, are immobilized nearly completely down to concentration levels not exceeding MPCs. The immobilization dynamics differs principally from that of sorption and corresponds to the reaction of FeS dissolution under alkaline reduction conditions. Concentrations in filtrate are generally minimal in first samples, if sorption entrapment runs. The effective entrapment of metals and their fixing to sulfides proceeds on the screen of this type after partial dissolution of FeS and reaching the stationary concentration of  $S_2$  ion, that is similar to the equilibrium one. It is important in such process to provide for a long time of exploitation of sludge settler the reaction accessibility of FeS surface to progressive filtrate portions. Peat serves the function. Peat humates are rather soluble under alkaline conditions and provide not only for iron dissolution in amounts 0,5-1 mg-equiv./l (correspondingly, 0,5-1 mg-equiv./l of HS and  $S_2$  ions) but also for preservation reducing conditions within the screen. These conditions inhibit oxidation of Fe (II) to Fe (III) and sulfide sulfur. Stability of sulfides in peats under anaerobic conditions is well known. Even such phases as troilite (FeS), hydrotroilite (FeS-nH<sub>2</sub>O) and pyrite (FeS<sub>2</sub>), which are susceptible to oxidation, are common minerals in peats under preserved reducing conditions.

The results of investigations have shown, that chemical fixing of the most toxicants at the screen-barrier is known to be provided by dissolution of FeS, that lasts for hundreds of years. This is true for both degradation of the FeS layer and repeated dissolution of pollutants. The process acts with rates of mass-output, which control concentrations of toxicants on background levels during infiltration of precipitation through the layer of not preserved sludge.

Iron behavior deserves special attention. The artificial geochemical barrier of the composition discussed above does not prevent iron from migrating down to the groundwater. Nevertheless, ferritization of limestone under infiltration of bog peat waters, which contain iron humates, is a common event. Formation of authigenic screen only requires a change from reduction conditions peat bogs to conditions to their sufficient aeration. Percolative karsted limestone under the sludge settler provides for oxidation conditions. These conditions guarantee oxidation of dissolved Fe (II) and transition of

positively charged (under carbonate equilibrium in limestone) colloid formations of  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  to a non-migratory state when they are occluded on a negatively charged surface of enleached limestone. Amorphous sediments of  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  that are formed serve the powerful additional absorbent for Hg, oxianions of As, Se, Ti, V, Mo, and anion hydroxide complexes of Be and Zn.

The authors, in cooperation with the Laboratory for Geo-Environment Protection (Moscow State University, Moscow, Russia), developed a complex multilayer screen capable of decreasing pollution of underground water (Figure 10). The recommended screen includes three layers:

- The bottom clay layer is at least 20 cm in thickness. The layer has to be leveled, compacted by rolling and finished to a true horizontal upper surface. This layer may be constructed from the local deluvial clay, the sufficient resources of which exist in the vicinity. Special attention should be paid to the layer integrity.
- The intermediate layer of the screen, which acts the main interceptor of the pollutants from the liquid phase, is constructed from the mixture of  $\text{FeS}$  and peat in proportion 13 tons of  $\text{FeS}$  per 3 tons of peat. The thickness of 10 cm is sufficient for the layer. It is necessary to use  $\text{FeS}$  or pyritic tailings with a minimal amount of metallic iron and prevalence of the fraction less than 0,1 mm. The second component is mesotrophic decomposed top peat of bog-lake origin. The components have to be thoroughly mixed before placing and compacting by rolling.
- The upper layer consists of gypsum clays with the addition of gypsum (up to 10-15%), 10 cm in thickness. The layer has to be compacted and finished to a true horizontal upper surface.

The upper (10 cm) and the bottom (20 cm) layers in the screen structure reduce and spread filtration load over the entire area of the sludge settler and preserve anaerobic reductive conditions of the intermediate layer ( $\text{FeS}^+$  peat, 10 cm). The smaller thickness of the upper clay layer provides for filtration retardation of solutions inside the  $\text{FeS}^+$  peat layer. This facilitates the spread of the liquid phase over the peat, which conserves air-dry across the extensive continuous area of the sludge settler, even if the discharge is confined to a single location.

Introduction of 10-15% gypsum or gypsum clays into the upper cover layer should decrease alkalinity of the filtered phase. According to the results of static experiments this allows to lower the pulp pH down to 7,4-7,5 and facilitate formation of calcium carbonate, i.e., to transfer a significant portion of carbonates in the liquid phase to solids. Lowering pH down to neutral values will facilitate hydrolysis and sedimentation of heavy metal oxianions.

Thus, the research performed by the authors confirmed high efficiency of recommended protective screen for the whole time of its planned exploitation in relation to pollutants present in the discharge. Construction and exploitation of the sludge settler with the protective screen at its bottom requires organization of a network of observation boreholes and hydrometric points for monitoring the underground and surface water.

## **Construction**

### **The problem of strong sulphate aggressiveness in relation to concrete.**

Underground engineering structures are to some extent always subject to chemical and physical-chemical attacks of the environment. Aggressive underground water or soils cause strength reduction or even failure of structures. In construction, concrete structures are most frequently subject to the influence of sulphate and acid corrosive media.

Corrosive media may be both of natural and technogenic origin, the latter being a result of production activities (spillage, leakage, artificial soils) (Maximovich, Gorbunova 1990). Technogenic corrosive media are formed as a result of changes in the hydrodynamic and geochemical parameters of natural media, for example, in the cases of saline soil underflooding, pyrite oxidation, etc. (Rethati 1981; Hawkins, Pinches 1989). Microbiological processes can also be of a certain effect (Boch 1984). The protection of underground structures is mainly restricted to the enhancement of their chemical resistance by some methods: addition of special ingredients to concrete, enhancement of its density, application of waterproofing compounds on concrete surfaces. These methods are described in Russian regulatory documents. Sometime it may be necessary to replace

the corrosive soil or lower the underground water. All these methods increase the operating cost of construction considerably. Most of the methods can not be used at operating facilities.

The experience of combating corrosive media shows that it is necessary to find new approaches to this problem considering economic and technological costs. One of such methods is the method of geochemical mitigation of corrosive media.

### **Strong sulphate aggressiveness of ground water associated with rocks in coal mine dumps**

This approach was used by the authors at one of the sites of the Industrial Association METANOL in Gubakha (Perm Krai, Russia). The site is located on a slope of the river Kosaya (the Kama River basin) in the west zone of folding of the Urals. There, the aleurolite and coaly-clay shale of Carbon are overlaid with eluvial clay containing gruss and quartz aleurolite debris 0.5-17.0 m thick. The clay is overlaid with deluvial clay 2.0-16.0 m thick containing inclusions of quartz sand and aleurolite debris and gruss.

During grading and formation of the embankment, rocks from coal mine dumps of Kizel Coal deposit were used in addition to the soil moved within the site. The soils from the dumps contained high concentrations of sulfur in various compounds with concentrations reaching 8,7 %. A considerable amount of sulfur was in the form of water-soluble compounds. The results of aqueous extract analysis showed that the content of sulfates could be as high as hundreds of grams per kilogram of soil. Weathering of the rocks on the surface caused pH of water that is in contact with the rocks to drop to 1.0-3.0.

As a result of underflooding of the back-fill soils concrete-corrosive water emerges at elevations above the levels of lower foundation surfaces. The observations conducted starting from 1984 showed that sulfate corrosiveness of the water has increased. In some zones, the content of sulfates has increased to 4.1 g/l, which is way over the MPC. The composition of the underground water is as follows (in g/l): 0.22 HCl, 2.57 SO<sub>4</sub>, 0.115 Cl, 0.414 Ca, 0.04 Mg, and 0.80 Na+K. The water pH is 6.6 to 7.9. Laboratory analysis suggests that chemical composition of the water is the result of its interaction with mine dump waste rocks. The interaction with clay soil

and inclusions of carbonate debris results in relatively high values of pH. Stripping away the foundations and conducting of corrosion-proofing work at an operating continuous cycle manufacturing complex is practically impossible. The lowering of water level and soil replacement under are often unacceptable or too expensive.

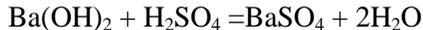
### **Protection of foundation from aggressiveness**

The experience gained in the reduction of sulfate and acid corrosiveness of the environment is relatively small. Few studies have investigated the possibility of using ash resulting from coal burning as an additive to soils to neutralize their acidity and to precipitate deleterious components. Positive results have been obtained from the use of alkaline additives such as lime, limestone and trona (Sanderegggen, Donovan 1984). Some investigators propose various additives to suppress microbiological oxidation of sulfides in soils to curb sulfate corrosiveness (Evangelon et al. 1985). However, these processes are difficult to control.

For the precipitation of sulfates the authors have offered to use soluble barium compounds.



This reaction is practically instantaneous and does not depend on medium pH. It is feasible to use barium hydroxide and barium chloride as the reagents. Barium chloride is highly soluble in water, so concentrated solutions can be used. The solubility of barium hydroxide is one order of magnitude lower than that of barium chloride but its use neutralizes the acid reaction of the medium and no extra components have to be added to the underground water.



The resulting barite is relatively stable under exogenic conditions and practically does not decompose under weathering. It is not toxic, is used in drilling muds, and may be used as concrete filler.

In nature, the processes of barite formation are rather widespread. The understanding of these processes is important in the development of methods aimed to combat corrosive sulfate water. There are several processes of barite formation: mixing of waters carrying separately barium ions and  $\text{SO}_4$  ions; reaction of solutions

containing barium ions with sulfate rocks; reaction of solution containing sulfate ions with barium-containing rocks; and oxidation of solutions containing Ba and S ions. In underground water occurring at small depths, barium ions are rare because this water always contains some quantity of sulfates.

The major barite deposits were formed in hydrothermal conditions. In the hypergenesis zone of the coastal areas of seas, barite occurs in the form of nodules in clay and sand deposits. Barite nodules can also occur in the oozes of recent sediments. Barite is formed as a result of chemical erosion of rocks. Sulfuric acid, which is the product of sulfide oxidation, reacts with barium ions and forms barite. With the other minerals evacuated, the so-called barite *syuchkas* are formed replacing the ore bodies.

Three kinds of soil with different sulfur contents taken on the site were studied in the laboratory to determine if barium compounds can be used for the neutralization of corrosive media and to define their optimal concentrations. Barium chloride and hydroxide solutions of various concentrations and distilled water were filtered through the soil samples placed in special devices. The filtered solutions were analyzed for the content of sulfate ions and pH. A total of 29 series of experiments were performed. When distilled water was flittered through the soil, 19 % to 62 % of the total sulfur content passed into solution.

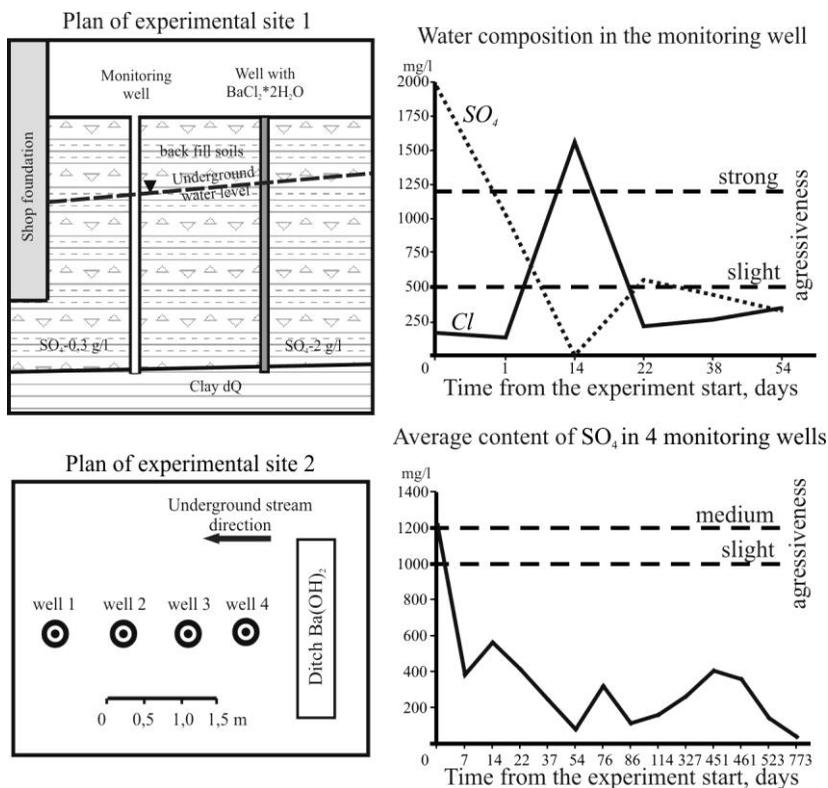
Also, the amount of barium salts required to precipitate sulfate ions was experimentally determined. It appeared that soil may precipitate up to 97% of mobile sulfur from the infiltrating solutions.

The experiments were carried out at two sites. At the first site where the underground water was of medium sulfate corrosiveness, two holes with a diameter of 60 mm were drilled; 30 kg of barium chloride ( $\text{BaCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) and 10 l of demineralized water were poured into each holes. The composition of the underground water was analyzed in the well located in underground water downstream direction. A day after the beginning of the experiments, the content of sulfates in the well decreased to zero. Shortly, sulfate corrosiveness and chlorine ions content increase in two holes was observed. Barium ion also appeared. Forteen days after, there were no Ba ions found in the water and the content of chlorine ions and mineraliza-

tion were close to their original values; the content of sulfates was 0,55 g/l. At a later time, the content of sulfates and mineralization was steadily decreasing (Figure 11). By the end of the fourth month of the observations, the concentration of sulfate ions was 0,18 g/l, i.e. the water became non-corrosive relative to concrete and its sulfate-calcium composition transitioned to the chloride-calcium. During the whole period of the observations, the content of chlorides was far less than in the water classified as salt corrosive.

At the second experimental site, two trenches to bury the reagent were dug and four observation holes were drilled in underground water downstream direction (Figure 11). The results of water extracts analyses showed that the content of sulfates in the soils varied within the range of 1,05-7,43 g/kg. The soils, in accordance with Russian regulatory standards, were classified as corrosive. The content of sulfates in the underground water this location before the experiments was 1,09-1,52 g/l and mineralization ranged from 2.81 to 3,422 g/l.

The experiments on the decrease of sulfates corrosiveness were performed in several stages. At the first stage, 45 kg of barium chloride ( $\text{BaCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) were buried in the trench. Chemical analyses showed that in all the observation wells, the content of sulfate ions decreased. By the end of the fourth month of the observations, their concentration did not exceed 0,36 g/l. The content of chlorides varied from 0,01 to 1,08 g/l and mineralization decreased to 1,50-2,48 g/l (Figure 11). The concentration of sulfates varied greatly due to their transport from the zone of aeration by atmospheric precipitation. There was a direct relationship between the amount of atmospheric precipitation and the content of  $\text{SO}_4$ , but during the whole period of the observations, their amount tended to decrease. At the second stage, barium hydroxide ( $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) was used to neutralize the corrosiveness of the medium. A year and a half after the beginning of the experiment, 60 kg of the reagent was buried in the second trench. The average content of sulfates decreased to 0,04 g/l and was. Water mineralization also decreased and was 0,39 to 1,40 g/l by the final stage of the observations (Figure 11).



**Figure 11.** Decrease of underground water sulphate aggressiveness by barium compounds

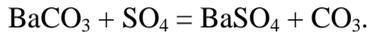
These experiments demonstrated that the medium to strong corrosive underground water at the site became non-corrosive relative to concrete. The content of chlorides and pH were normal during the entire period of the observations. Reagent introduction considerably changed the geochemical activity of the soils. Analyses of the water extracts showed that the content of soluble salts in the soil of site 2 decreased by a factor of 2,5 and was 2,69 g/kg by the end of observations; the contents of sulfides decreased by a factor of 3 and was 1,30 g/kg. The content of soluble salts at a distance of 1 m from the trench with the reagent, did not exceed 0,07 g/kg; hydrocarbon-

ate and calcium ions prevailed in the water extracts. To achieve a positive effect, 29 kg of barium chloride, or 22 kg of barium chloride, or 22 kg of barium hydroxide was required per a cubic meter of soil. Those values were close to the results of the calculations based on the laboratory analyses.

The treatment of soils with soluble barium compounds caused changes in the mineral composition and properties. Yellow sediment was found at the bottom of the trench filled with barium hydroxide. Roentgenometric analyses showed that the sediment contains 24 % of barite, 15 % of calcite, 30 % of witherite, and 30 % of quartz gypsum. The soil in the walls and in the lower part of the trench was cemented and difficult for cracking with a pinch.

To determine the composition of the precipitate separating from the underground water due to the reaction with barium salts, water was sampled from the hole at the first located of the site. The water had the following composition (in g/l): 0,23 HCO<sub>3</sub>, 4,08 SO<sub>4</sub>, 0,07 Cl, 0,37 Ca, 0,04 Mg, 1,51 Na+K, and 0,02 Fe\*\*\* with the total mineral content of 6,31 at pH 5,65. An excess of barium hydroxide or barium chloride was added to the water. The resulting precipitate was collected and subject to X-ray structural analyses. In the case of barium chloride, 99 % of the precipitate was barite and in the case of barium hydrochloride, the precipitate consisted of barite (72 %) and witherite.

It is known that if a solution contains sulfate ions, there is an exchange reaction because the solubility of barite is much lower than that of witherite (Bisehberg, Plummer 1986):



This should be considered as a positive factor because if sulfate ions penetrate into the soil under the treatment they precipitate in accordance with the above reaction. The formation of barite and witherite and the reaction of the alkaline component with the soil result in a considerable increase in its strength. The filling of the pores decreases the water permeability of the soil. These additional effects represent other positive factors decreasing soil permeability to water and the intensity of water exchange. This in turn diminishes the impact of corrosive water on concrete structures, increases soil strength, and enhances the reliability of structures foundations. The

use of barium chloride and barium hydroxide does not cause negative changes in the composition of the underground water. In holes adjacent to the source, barium ions are found only during the first moments after the start of the treatment. In the case of barium chloride, the concentration of chlorine ions increases only at the initial stage, but its content is always lower than the MPC. No increase in pH was observed when barium hydroxide was used. Barium ions are not corrosive for concrete.

Depending on the actual geological conditions and the features of structures, various ways of application of the new method are possible. If the underground water occurs at the small depths, trenches that are upstream of the structure to be protected may be used to introduce the reagents into the soil. If the underground water occurs at the great depths, the reagents can be injected. If there is a possibility that corrosive media may be present, the reagents can be introduced into the soil in the course of construction. Thus, the experiments performed showed that these non-traditional approaches can be successfully used to combat media corrosive to structures.

The experiments also indicated that actual conditions of the natural environment and the availability and properties of materials considered for creation of geochemical barriers should be carefully evaluated when used in the models and computational methods in the assessment of pollutants migration.

The mitigation methods developed by the authors, allow avoiding building expensive protection structures by realizing features of the natural environment. The use of the geochemical barriers discussed in this book can considerably lower the cost of construction while providing effective protection from an array of different pollutants in many fields of industrial activity.

*Учебное издание*

**Максимович Николай Георгиевич  
Хайрулина Елена Александровна**

**Геохимические барьеры  
и охрана окружающей среды**

Учебное пособие

Редактор Л.Л. Савенкова  
Корректор Л.И. Морскова  
Компьютерная верстка А.В. Денисова

Подписано в печать 15.06.2011. Формат 60×84 1/16  
Усл. печ. л. 14,42. Тираж 500 экз.

Редакционно-издательский отдел Пермского государственного  
университета 614990. Пермь, ул. Букирева, 15

Типография Пермского государственного университета  
614990. Пермь, ул. Букирева, 15