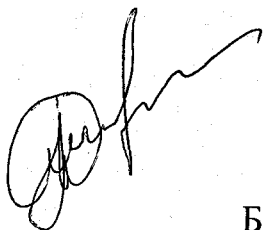


61:00-4/164-7

ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

УДК 504.064.2:550.4



БЛИНОВ Сергей Михайлович

**ОСНОВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ
ДЛЯ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Специальность 11.00.11 – Охрана окружающей среды и рациональное
использование природных ресурсов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
геолого-минералогических наук

Научный руководитель
зав. лабораторией
Геологии техногенных процессов
Естественнонаучного института
при Пермском университете,
К.Г.-М.Н.
Н.Г. Максимович

Пермь 2000

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Теория геохимических барьеров и ее развитие в современной геохимии	9
1.1. Миграция химических элементов	10
1.2. Геохимические барьеры.....	16
1.2.1. Понятие геохимических барьеров	16
1.2.2. Классификация геохимических барьеров.....	20
1.2.3. Механические барьеры	22
1.2.4. Физико-химические барьеры	24
1.2.5. Биогеохимические барьеры.....	34
1.2.6. Комплексные барьеры.....	35
Глава 2. Техногенные геохимические барьеры	36
2.1. Техногенез и ускорение миграции элементов.....	36
2.2. Формирование техногенных геохимических барьеров	38
2.3. Искусственные геохимические барьеры	45
2.3.1. Применение искусственных геохимических барьеров для охраны окружающей среды	45
2.3.2. Применение искусственных геохимических барьеров в других отраслях.....	49
Глава 3. Методологические основы применения геохимических барьеров для охраны окружающей среды	54
3.1. Концепция создания искусственных геохимических барьеров для охраны окружающей среды.....	55
3.2. Изучение природно-техногенных систем.....	61
3.2.1. Изучение локальных источников загрязнения.....	62
3.2.2. Изучение природных условий	63

3.2.3. Изучение техногенного воздействия локальных источников загрязнения на природную среду.....	65
3.3. Встраивание искусственных геохимических барьеров в природно-техногенные системы.....	77
3.4. Мониторинг природно-техногенных систем с встроенными искусственными геохимическими барьерами.....	82
Глава 4. Применение геохимических для охраны окружающей среды на объектах горнодобывающей, угольной, химической и металлургической отраслей промышленности.....	87
4.1. Снижение содержания взвешенных частиц в дренажных стоках при разработке месторождения алмазов.....	87
4.2. Нейтрализация кислых стоков на примере шахтных водоотливов Кизеловского угольного бассейна	101
4.3. Нормализация состава подземных и поверхностных вод в районах складирования породных отвалов угольных шахт Кизеловского бассейна	109
4.4. Применение соединений бария для снижения сульфатной агрессивности к бетонным конструкциям и обессульфачивания технической воды	113
4.5. Разработка комплексного барьера-экрана для защиты подземных вод в районе шламохранилища.....	124
Заключение.....	140
Литература.....	142

Введение

Актуальность темы. В последние десятилетия загрязнение окружающей среды достигло значительных масштабов, особенно в горнодобывающей, угольной, химической и металлургической промышленности. Охрана окружающей среды от загрязнения требует значительных затрат.

Создание геохимических барьеров на пути миграции загрязнителей имеет ряд экономических и технологических преимуществ перед традиционными методами. Это относительно невысокие затраты, сравнительно простые технологические решения, возможность использования отходов и др.

Однако широкое применение геохимических барьеров сдерживается отсутствием методологии, позволяющей перейти от разработанной А.И. Перельманом теории геохимических барьеров к их практическому использованию для охраны окружающей среды.

Цель работы. Разработка методологических основ создания искусственных геохимических барьеров для охраны окружающей среды.

Основные задачи исследований.

1. Рассмотреть современные представления о геохимических барьерах с позиций их практического использования для охраны окружающей среды.
2. Разработать концепцию создания искусственных геохимических барьеров для охраны окружающей среды от загрязнения.
3. Разработать методологические основы создания искусственных геохимических барьеров для защиты окружающей среды.
4. Провести опытные работы по созданию искусственных геохимических барьеров для охраны окружающей среды.

Фактический материал. Работа выполнена на основании проведенных полевых и лабораторных, экспериментальных и опытно-промышленных исследований на объектах горнодобывающей, угольной, химической и металлургической отраслей промышленности. При участии автора пройдено и

исследовано более 60 горных выработок, проводились полевые опытно-фильтрационные исследования, инженерно-геологические и инженерно-экологические изыскания, геофизические исследования (метод заряженного тела, термо- и резистивиметрия, метод естественного поля и др.). Выполнены различные виды химического анализа: воды – более 300 проб, грунтов – более 200 проб (гранулометрический, минералогический, рентгеноструктурный, общий химический, спектральный, микроэлементный анализы на атомно-абсорбционных спектрофотометрах, анализ водной вытяжки и др.).

Научная новизна. Предложена концепция и разработаны методологические основы создания искусственных геохимических барьеров для защиты окружающей среды, отсутствующие в настоящее время.

Практическая ценность работы. В результате исследований разработаны: способ очистки дренажных стоков от взвешенных веществ с применением грунтовых фильтров, способ снижения сульфатной агрессивности подземных вод и грунтов, способ обессульфачивания технической воды на угольном разрезе; разработан и внедрен комплексный барьер-экран в основании шламохранилища металлургическо-цементного завода, предложен и внедрен комплекс методов изучения техногенных геохимических аномалий.

Внедрение результатов исследований в виде отчетных материалов:

- По программам Министерства образования РФ УНИВЕРСИТЕТЫ РОССИИ – «Управление состоянием подземных вод в районах с интенсивной техногенной нагрузкой» и «Методологические основы применения геохимических барьеров для защиты гидросферы от загрязнения», ГЕОСИНТЕЗ – «Разработка способа защиты подземных конструкций от агрессивных сред на основе создания искусственных геохимических барьеров» и региональной программы ЭКОЛОГИЯ ЗАПАДНОГО УРАЛА – «Создание искусственных геохимических барьеров как способ улучшения экологической

обстановки на территориях, прилегающих к крупным предприятиям-загрязнителям».

- По 5 бюджетным темам Министерства образования в 1987-2000 г. связанным с разработкой комплекса методов оценки и борьбы с негативными изменениями геологической среды.

- По 18 научно-исследовательским работам, выполненным для ТСО «Главзападуралстрой» (площадки Губахинского химзавода, ПО Метанол, Березниковская ПТФ), ПО «Метанол» (шламонакопитель), МНИИЭКО ТЭК (угольные разрезы Холбольджинский ПО «Востсибуголь» и Березовский ПО «Красноярскуголь»), Губахинского городского комитета по охране природы (сброс шахт Шумихинская и 40 лет Октября, р. Губашка), Администрации г. Перми (оползневый склон р. Егошихи), АО Пашийский металлургическо-цементный завод (оценка влияния шламоохранилища на подземные воды и р. Пашийку), АО Институт Пермский Промстройпроект (Разработка технологической части рабочего проекта шламонакопителя Пашийского металлургическо-цементного завода), институт УралНИИ «Экология», АО «Гипросинтез», фирмы «Бектел» и «Парсонс» (Завод моторных топлив в г. Глазове, объект уничтожения химического оружия в г. Щучье), Пермский областной комитет по охране природы (полигон захоронения доменных шлаков Чусовского металлургического завода, бассейн р. Сылвы), СП «Пермьтекс» (месторождение Озерное, оз. Нюхти), институт ГИНалмаззолото, Уральский НИПКО (месторождения золота р. Велс, очистка дражных стоков от взвешенных веществ), Пермской ГРЭС (влияние ГРЭС на подземные воды с учетом ее развития), Международный Зеленый Крест (обследование мест уничтожение химического оружия на территории Пензенской области).

Разработаны лекционные материалы и проведены занятия по спецкурсу «Новые методы в инженерной геологии» для студентов геологического факультета ПГУ.

Основные защищаемые положения.

1. Концепция применения искусственных геохимических барьеров для охраны окружающей среды заключается в целенаправленном создании геохимических обстановок, для которых характерно резкое снижение миграции загрязняющих веществ за счет их перевода в малоподвижные формы, с обеспечением безопасности для человека и природной среды.

2. Целесообразность применения искусственных геохимических барьеров для охраны окружающей среды определяется на основании изучения природно-техногенных систем. Создание искусственных барьеров является эффективным и экономичным направлением снижения техногенного воздействия.

3. Встраивание в природно-техногенные системы искусственных геохимических барьеров включает: выбор геохимического барьера для перехвата загрязнителей; подбор реагентов и материалов для создания барьера; определение места барьера в природно-техногенной системе; проведение лабораторных и натурных опытов; моделирование миграции загрязнителей; расчет параметров барьера; разработку его конструкции и технологии применения; проведение проектирования и строительных работ по созданию барьера; контроль эффективности и корректировка функционирования искусственного геохимического барьера.

Апробация работы. Основные результаты доложены и обсуждены на 13 научных конференциях и совещаниях: Научно-практическая конференция «Проблемы гидроэкологии Башкирии» (Уфа, 1992); Научный семинар «Экологическая безопасность зон градопромышленных агломераций Западного Урала» (Пермь, 1993); VII International Congress Ass. of Engineering Geology (Portugal, Lisboa, 1994); Международная научно-практическая конференция «Регион и география» (Пермь, 1995); Международная научно-практическая конференция «Инженерно-геологическое обеспечение и недропользования и охраны окружающей среды» (Пермь, 1995); International Symposium on

Engineering Geology and the Environment (Greece, Athens, 1997); Школа - семинар «Промышленная экология» (Новороссийск, 1998); I Научный итало-русский симпозиум «Водные ресурсы: мониторинг и охрана» (Москва, 1998); I Всероссийское совещание «Мониторинг геологической среды на объектах горнодобывающей промышленности» (г. Березники Пермской области, 1999); XIII Геологический съезд республики Коми (Сыктывкар, 1999); Научно-практическая конференция «Геология, разработка, бурение и эксплуатация нефтяных месторождений Пермского Прикамья», посвященная 35-летию ОАО ПермНИПИнефть (Пермь, 1999); Международный симпозиум «Геохимические барьеры в зоне гипергенеза», посвященный памяти А.И. Перельмана (Москва, 1999); Годичная сессия научного совета РАН по проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии – «Сергеевские чтения» (Москва, 2000).

Личный вклад автора в выполнении работы заключался в его участии в период 1989-1999 гг. в проведении и организации полевых, лабораторных, экспериментальных и опытно-промышленных работ, обработке информации и обобщении результатов исследований. При проведении исследований по программам Министерства образования, госбюджетным и хоздоговорным темам автор выступал в качестве ответственного исполнителя или научного руководителя работ.

Публикация результатов исследования. Автором опубликована 51 работа; из них публикаций по теме диссертации – 42, в том числе 6 за рубежом.

Объем и структура. Диссертация объемом 160 страниц машинописного текста состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы, включающего 192 источника, из них 22 на иностранных языках. В ней содержится 20 рисунков и 17 таблиц.

В процессе работы автор пользовался поддержкой и консультациями Н.Г. Максимовича – научного руководителя, ученых Пермского университета Б.М. Осовецкого, Б.С. Лулева, В.Н. Катаева, В.Н. Быкова, В.А. Наумова,

которым выражает искреннюю благодарность. Полезный опыт приобретен в процессе сотрудничества с В.И. Сергеевым, Т.Г. Шимко, А.В. Леховым, М.В. Леховым, В.С. Савенко, Б.Е. Шенфельдом, А.З. Ощепковой. Автор постоянно чувствовал поддержку коллектива лаборатории Геологии техногенных процессов ЕНИ при ПГУ, без которого было бы невозможно выполнение настоящей работы.

Глава 1. Теория геохимических барьеров и ее развитие в современной геохимии

Учение о геохимических барьерах, разработанное А.И. Перельманом, в настоящее время стало одним из фундаментальных понятий геохимии. Понятие «геохимический барьер», введенное в науку в 1961 г., дало объяснение многим аномальным концентрациям элементов в зоне гипергенеза. Универсальность учения отражается в его использовании и развитии в той или иной степени фактически во всех науках о Земле и окружающей среде. В изучении процессов миграции и развитии теории и практики геохимических барьеров участвовали и участвуют известные ученые различных направлений естествознания К.И. Лукашев, В.А. Кузнецов, М.А. Глазовская, В.П. Зверев, С.Д. Воронкевич. Исследования геохимических барьеров активно ведутся в ряде крупных вузов и научных учреждений России и некоторых стран СНГ. Особо следует отметить географический и геологический факультеты МГУ (Н.С. Касимов, В.С. Савенко, В.И. Сергеев, Н.П. Солнцева, Е.М. Никифорова и др.), Институт геологических наук НАН Беларуси (В.А. Кузнецов и др.), Московский государственный горный университет (А.Е. Воробьев и др.), Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (Е.Н. Борисенко, В.И. Величкин, Ю.Ю. Бугельский и др.), ИО РАН (Е.М. Емельянов и др.), ИГЕМ РАН (А.А. Черников, В.Н. Левин и др.), Бурятский государственный университет и геологический институт СО РАН

г. Улан-Удэ (Т.Т. Тайсаев, А.М. Плюснин, А.Л. Ковалевский и др.), НИИ Геохимии биосферы г. Новороссийска (В.А. Алексеенко и др.). В Пермском государственном университете исследованиям процессов миграции элементов и концентрации их на геохимических барьерах посвящены работы А.М. Кропачева. Им запатентованы методы использования геохимических барьеров для защиты окружающей среды от загрязнения (1462/17, 1298/50 и др.). Защита подземных и поверхностных вод от загрязнения с применением геохимических барьеров является одним из направлений исследований лаборатории Геологии техногенных процессов Естественнонаучного института при Пермском университете (зав. лабораторией Н.Г. Максимович). Результаты этих исследований, в которых автор принимал непосредственное участие, изложены в главах 3 и 4.

1.1. Миграция химических элементов

Учения А.И. Перельмана о геохимических барьерах является составной частью геохимии процессов миграции. Согласно определению А.Е. Ферсмана, геохимическая миграция – это перемещение атомов химических элементов в земной коре, обычно ведущее к их рассеянию или концентрации. По мнению В.И. Вернадского и А.Е. Ферсмана изучение миграции атомов является главной особенностью методологии геохимии.

В монографии «Геохимия эпигенетических процессов», первое издание которой вышло в 1961 г., А.И. Перельман классифицировал процессы гипергенной миграции на отдельные типы. В основу классификации им положены формы движения материи (по Ф. Энгельсу), с которыми связана миграция атомов. Были выделены три основных *типа* гипергенной миграции: механическая, физико-химическая и биогенная. В более поздних работах (Перельман, 1977, 1987, 1989) эти подразделения были названы *видами*, а интенсивное развитие промышленности и сельского хозяйства, в связи с

которым актуальными стали проблемы защиты окружающей среды, способствовало выделению вида техногенной миграции химических элементов.

Предложенное выделение видов миграции в настоящее время является признанным в нашей стране и используется в различных направлениях геохимии (Войткевич, Закруткин, 1976, Алексеенко, 2000, Безуглова, Орлов, 2000). Однако даже в последних изданиях различные авторы для обозначения одного и того же понятия используют два термина – «типы» и «виды» миграции, что, в общем-то, не изменяет сути, но вызывает путаницу в терминологии.

Необходимость использования одного термина вызвана еще и тем, что другой термин может быть предложен для обозначения другого понятия. Так В.А. Алексеенко (2000) предлагает выделять типы миграции, связывая миграцию химических элементов с формами их нахождения.

Оригинальная классификация миграции представлена в публикации И.Я. Илалтдинова и А.М. Кропачева (2000). Понятие «виды миграции» заменено диалектическим понятием «формы миграции». В качестве признаков форм миграции рассматриваются внешние факторы миграции, которые вызывают перемещение атомов в пространстве (табл. 1). Согласно данной классификации пассивное перемещение ионов и молекул в составе водных потоков и живых организмов относится к механической форме миграции, тогда как по А.И. Перельману – это физико-химическая и биогенная виды миграции. К физико-химической форме миграции относится перемещение атомов под воздействием кулоновской силы, диффузии, испарения в растениях, капиллярного подъема. Длина пути физико-химической миграции не превышает десятков метров. К биогенной форме миграции относится лишь перемещение атомов на уровне клеток.

Таблица 1 – Классификация форм миграции элементов (Илалтдинов, Кропачев, 2000)

Форма миграции	Мигранты	Среда миграции	Внешние факторы миграции
Механическая	Частицы, обломки минералов, пород и органических веществ	Тропосфера	Гравитация, сила ветра
		поверхностные воды	гравитация, сила течения, сила мышц
		почвогрунты	сила мышц
	Животные	Тропосфера	Сила мышц, сила ветра
		почвогрунты	сила мышц
		поверхностные воды	сила мышц, сила течений
	Полимолекулы, воды	Атмосфера	Гравитация, сила ветра
		гидросфера	– " –
	Мономолекулы, воды	Атмосфера	Температура, тепло
	Ионы	Гидросфера	Гравитация, сила течений
		атмосфера	гравитация, сила ветра
	Молекулы	Гидросфера	Гравитация, сила течений
		атмосфера	гравитация, сила ветра
	Коллоиды	Гидросфера	Гравитация, сила течений
	Физико-химическая	Атомы	Кристаллы
Ионы		– " –	– " –
		гидросфера, тропосфера	кулоновские силы, С, Р, Т- диффузия, гидратация
Полярные молекулы		Гидросфера	Кулоновские силы
Мицеллы		– " –	– " –
Твёрдые, жидкие, газообразные включения		Кристаллы	Диффузия
Водные растворы		Растения	Испарение, засасывание
	капиллярные полости в почвогрунтах	капиллярный подъём	
Биогенная	Ионы	Живые организмы	Мембранные насосы
	Молекулы	– " –	– " –

Важным аспектом анализа процессов миграции является исследование факторов миграции химических элементов, которые А.Е. Ферсман разделил на внутренние и внешние. Внутренние факторы – это свойства химических элементов, определяемые строением атомов, их способность давать летучие и растворимые соединения, осаждаться из растворов и расплавов.

К внешним факторам относятся параметры обстановки миграции – температура, давление, кислотно-щелочные, окислительно-восстановительные условия и др. Во множестве исследований, посвященных изучению факторов миграции, заслуживает внимания позиция А.М. Кропачева. Он кроме физико-химических (внутренних и внешних) выделяет геолого-географические факторы миграции, к которым относит климат, тектонику, вулканизм, литологию, гидродинамику и строение бассейнов осадконакопления (Кропачев, 1973). Такой подход является более полным, чем устоявшееся выделение только физико-химических факторов миграции.

Не менее важным при изучении миграции является исследование форм нахождения химических элементов. В.И. Вернадский выделял 4 основных формы: горные породы и минералы (включая природные воды и газы), живое вещество, магмы и рассеяние. Б.А. Гаврусевич (1968) предложил отдельно выделять водные растворы, газовые смеси и изоморфные примеси. Дополнительно к этим формам В.А. Алексеенко (2000) предлагает выделять коллоидную форму с жидкой дисперсной средой и форму нахождения в виде техногенных соединений, не имеющих природных аналогов.

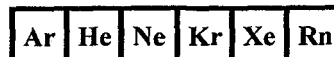
Миграционные свойства элементов (формы, интенсивность и контрастность миграции, способность осаждаться на геохимических барьерах) положены А.И. Перельманом (1989) в разработанную геохимическую классификацию элементов по особенностям гипергенной миграции (рис. 1).

ВОЗДУШНЫЕ МИГРАНТЫ

АКТИВНЫЕ
(образуют химические соединения)



ПАССИВНЫЕ
(не образуют химических соединений)



ВОДНЫЕ МИГРАНТЫ

Катионогенные элементы

Анионогенные элементы

Очень подвижные ($Kx=10n-100n$)

С постоянной валентностью



С переменной валентностью



Подвижные с постоянной валентностью ($Kx=n-10n$)

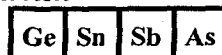


Слабоподвижные ($Kx=0, n-n$)

С постоянной валентностью



С переменной валентностью



Подвижные и слабоподвижные в окислительной и глеевой обстановках ($Kx=0, n-n$) и инертные в восстановительной сероводородной обстановке ($Kx<0, n$), осаждаются на сероводородном барьере

Хорошо мигрируют в кислых водах окислительной и глеевой обстановок и осаждаются на щелочном барьере



Мигрируют и в кислых и щелочных водах окислительной обстановки



Подвижные и слабоподвижные в окислительной обстановке ($Kx=0, n-n$) и инертные в восстановительных обстановках, осаждаются на сероводородном и глеевом барьерах

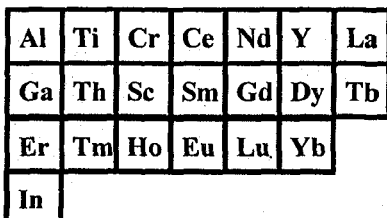


Подвижные и слабоподвижные в глеевой обстановке ($Kx=0, n-n$) и инертные в сероводородной и окислительной обстановках, осаждаются на сероводородном и кислородном барьерах

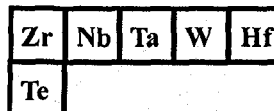


Малоподвижные в большинстве обстановок ($Kx=0, n-0,0n$ и менее)

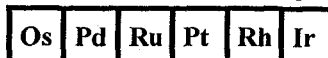
Слабая миграция с органическими комплексами, частично мигрируют в сильнокислой среде



Слабая миграция с органическими комплексами, частично мигрируют в щелочной среде



Не образуют или почти не образуют соединений, характерно самородное состояние



○ Биогенное накопление играет существенную роль в истории элемента

□ Биогенное накопление отсутствует или не существенно

Рис. 1. Геохимическая классификация элементов по особенностям гипергенной миграции (по А.И. Перельману)

Все элементы А.И. Перельман разделил на воздушные и водные мигранты. Среди водных мигрантов он выделил катионогенные и анионогенные элементы, которые подразделяются по интенсивности и контрастности водной миграции. При этом учитывается коэффициент водной миграции химических элементов K_x , их подвижность в различных геохимических обстановках и способность осаждаться на геохимических барьерах.

Классификация имеет большое теоретическое и практическое значение. В главе 3 она положена в основу разработки методологических основ применения искусственных геохимических барьеров для защиты подземных и поверхностных вод от загрязнения.

В данной работе, исходя из цели и задач, рассматривается в основном водная миграция химических элементов. Вода в зоне гипергенеза рассматривается как самая универсальная и важная среда миграции. С этой точки зрения А.И. Перельманом (1982) была предложена геохимическая классификация природных вод со следующей системой таксономических единиц:

- группа – температура;
- тип – окислительно-восстановительные условия, ведущие газы;
- класс – щелочно-кислотные условия;
- семейство – общая минерализация;
- род – растворенное органическое вещество;
- вид – ведущие катионы и анионы.

Рассмотрим выделение типов и классов в группе холодных и слаботермальных вод зоны гипергенеза. По окислительно-восстановительным условиям этим автором выделено три типа вод: кислородные, глеевые и сероводородные воды. Для каждого типа выделено по четыре класса вод по щелочно-кислотным условиям: сильнокислые ($pH < 3$), кислые и слабокислые ($pH = 3,0-6,5$), нейтральные и слабощелочные ($pH = 6,5-8,5$), сильнощелочные ($pH > 8,5$).

В последствии элементы этой классификации (типы и классы природных вод) были использованы А.И. Перельманом для выделения типов концентраций элементов на геохимических барьерах биосферы.

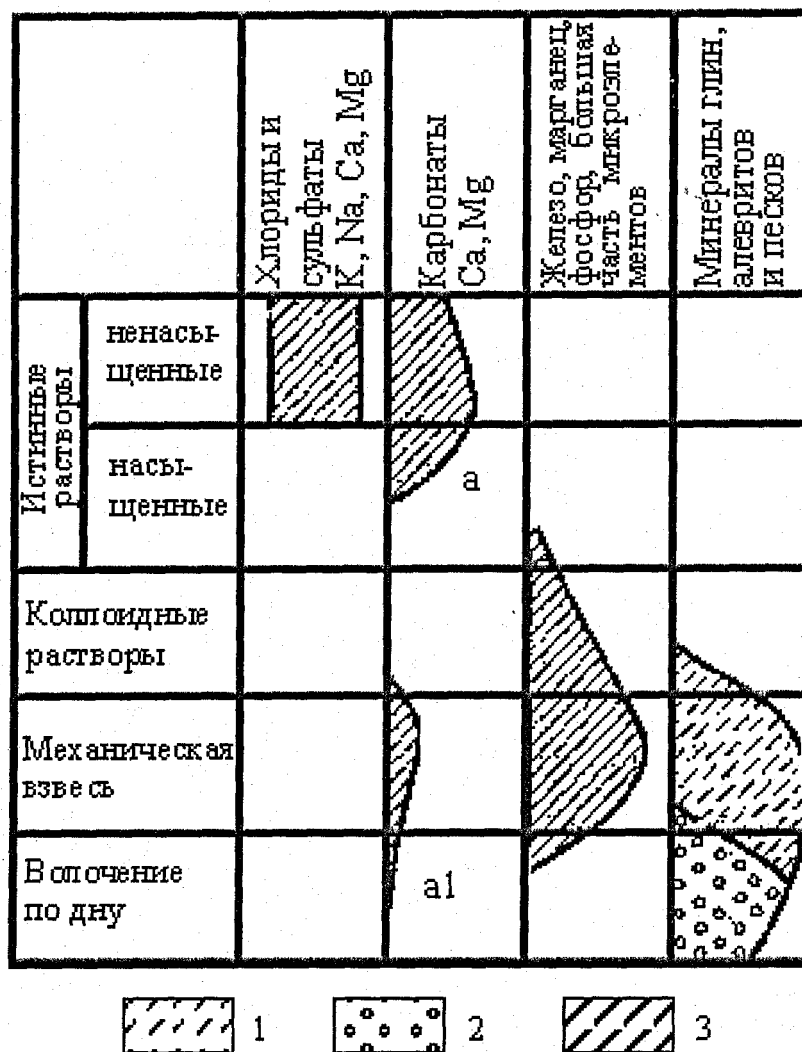
Ряд исследователей уделяли внимание количественному изучению миграции химических элементов в природных водах. Прежде всего, были рассмотрены особенности миграции химических элементов в поверхностных водотоках и дана их количественная оценка. Наиболее полная оценка стока растворенных веществ для территории СССР дана О.А. Алекиным и Л.В. Бражниковой (1964). Вопрос о соотношении между химической и механической эрозией в горноскладчатых и платформенных областях решался Н.М. Страховым (1963). Им установлены формы миграции основных компонентов осадков в равнинных и горных реках (рис.2).

Проведение количественной оценки миграции веществ с подземными водами предложено Ф.П. Саваренским (1948), который для бассейна верхней Волги вычислил химический модуль стока и дал оценку химической денудации. Изучение подземного химического стока позволило В.П. Звереву (1982) подойти к количественной оценке интенсивности современных геохимических процессов, связанных с деятельностью подземных вод. Исследования процессов миграции химических элементов послужили основой создания теории геохимических барьеров и имеют большое значение в ее современном развитии.

1.2. Геохимические барьеры

1.2.1. Понятие геохимических барьеров

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



1 – минералы глин; 2 – минералы песков и обломков пород;
3 – прочие компоненты: а – для равнинных рек, а1 – для горных рек в условиях засушливого климата

Рис. 2. Формы переноса в реках основных компонентов осадков
(по Н.М. Страхову)

Как пишет сам ученый (Перельман, 1977): «Участки земной коры, которые мы теперь именуем геохимическими барьерами, конечно, и раньше привлекали внимание исследователей, но только как конкретное проявление различных процессов, как частные случаи. Теперь же они рассматриваются с общих позиций – как самостоятельный объект исследования, особое научное понятие».

Снижение интенсивности миграции и концентрация элементов на геохимических барьерах происходят из-за резкой смены параметров миграции (скорость потока, давление, температура, рН, 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.

По масштабности А.И. Перельман (1990) выделил макро-, мезо- и микробарьеры. В таком выделении важны не абсолютные размеры барьеров, а их соотношение с размерами примыкающих геохимических обстановок. По способу массопереноса им выделены диффузионные и инфильтрационные геохимические барьеры, по направлению движения вод – радиальные и латеральные. Радиальные барьеры определяют закономерности распределения природных и техногенных веществ в вертикальном профиле горных пород и почв. По данным Н.П. Солнцевой (1999) в вертикальном профиле почв может наблюдаться чрезвычайно контрастная радиальная «перемежаемость» геохимических барьеров. Одним из наиболее ярких примеров является профиль шоровых солончаков, где сероводородная, окислительная, глеевая обстановки сменяют друг друга на расстоянии нескольких сантиметров. Радиальные барьеры являются основной формой защиты почвенно-грунтовых вод от загрязнения. Латеральные барьеры возникают в природе в условиях геохимической контрастности смежных природных объектов. Так, в частности, они могут формироваться при фациальном замещении одних пород другими.

Барьерными функциями могут обладать не только твердофазные субстраты, но и зоны смешения разных по составу потоков. Движение элементов к барьеру в этом случае происходит с двух сторон, в результате происходит осаждение разнородной ассоциации химических элементов. Для обозначения таких барьеров А.И. Перельманом предложен термин «двусторонние барьеры». Понятие о подвижном геохимическом барьере было разработано В.С. Голубевым (1981). В подземных водах перед барьером повышается содержание химических элементов, а барьер перемещается медленнее фильтрации вод.

Основными характеристиками геохимических барьеров являются градиент и контрастность. Градиент барьера характеризует изменение геохимических показателей в направлении миграции химических элементов. Контрастность характеризуется отношением величины геохимических показателей в направлении миграции до и после барьера (Перельман, 1989).

С точки зрения устойчивости природной среды важны также и другие характеристики геохимических барьеров. Емкость барьера определяется возможностью удержания определенного количества поступающих к нему компонентов. Избирательная проницаемость барьера выражена в способности сепарировать мигрирующие компоненты. Устойчивость барьера определяется длительностью удержания тех или иных компонентов на барьере.

Несмотря на важность этих характеристик геохимических барьеров, каких либо количественных критериев, позволяющих точно оценить, сколько и каких веществ может быть удержано на геохимическом барьере, не выработано. По мнению Н.П. Солнцевой (1999) разделение геохимических барьеров по степени емкости в настоящее время осуществляется практически на интуитивном уровне. Фактически критериями емкости геохимических барьеров служат теоретическая активность перевода мигрирующих компонентов из одного состояния в другое и потенциальная сорбционная емкость субстратов, в зависимости от их механического состава. Такие оценки являются лишь

характеристиками потенциальной емкости геохимических барьеров. Предельная емкость геохимических барьеров (сколько может быть удержано вещества из потока) величина конечная и определяется физико-химическими параметрами барьера, свойствами поступающих к нему с потоком компонентов, а также структурной организацией барьера, определяющей его реально работающий объем. Структурная организация определяет возможность-затрудненность доступа вещества к активным центрам взаимодействия поток-частица.

1.2.2. Классификация геохимических барьеров

Первоначально А.И. Перельманом в соответствии с формами миграции были выделены три основных типа геохимических барьеров: механические, физико-химические и биогеохимические (Перельман, 1961, 1965). В последних работах (Перельман, 1989, стр. 68) типами он предложил именовать более крупные подразделения разработанной им классификации. Учитывая значительную и постоянно возрастающую роль техногенных процессов, им выделены два основных типа геохимических барьеров – природные и техногенные. И природные, и техногенные барьеры разделяются на три класса – механические, физико-химические и биогеохимические.

Более детально А.И. Перельман разработал классификацию для физико-химических барьеров, которые по ряду причин оказались наиболее изученными. Принцип выделения более дробных таксономических единиц для физико-химических барьеров основан на выделении внешних факторов миграции, изменение которых обуславливает концентрацию элементов. Это позволило ученому выделить следующие барьеры, обозначенные буквами латинского алфавита: кислородный (А), сульфидный или сероводородный (В), глеевый (С), щелочной (D), кислый (Е), испарительный (F), сорбционный (G), термодинамический (H), сульфатный (I), карбонатный (K). Эти подразделения

классификации геохимических барьеров первоначально А.И. Перельман (1961, 1965) с таксономических позиций отнес к классам. В последующих работах также используется таксономическая единица «класс» (Перельман, 1977, 1989, 1990), но, как уже было сказано выше, классами им предложено называть более крупные подразделения классификации (Перельман, 1989).

Таксономическое разночтение в классификации геохимических барьеров присутствует и в работах других ученых. Это конечно никак не снижает теоретической и практической значимости разработанной классификации. Однако, принятие единой таксономической системы в классификации геохимических барьеров, по мнению автора, является необходимым. Путем решения подобных проблем, по мнению самого А.И. Перельмана, может быть дискуссия и принятие решения авторитетным форумом ученых, изучающих данную тему. Таким форумом может стать ежегодный международный симпозиум, посвященный памяти А.И. Перельмана.

В настоящее время теоретическими проблемами классификации геохимических барьеров занимается В.А. Алексеенко (Алексеенко, 1999, 2000). В.А. Кузнецов, исходя из опыта исследований на территории Беларуси, предлагает классификацию геохимических барьеров речных долин. В основу этой классификации положены представления о геохимии аллювиального литогенеза и пойменного педогенеза, геохимической дифференциации их продуктов (Кузнецов, 1998).

По мнению А.А. Черникова (1999) выделенные А.И. Перельманом геохимические барьеры и типы концентраций на них химических элементов в приповерхностной зоне гипергенеза в дальнейшем могут лишь дополняться или корректироваться.

1.2.3. Механические барьеры

Механические барьеры – это участки резкого уменьшения интенсивности механической миграции (Перельман, 1989). К ним приурочены различные продукты механической дифференциации осадков. Классификация механических барьеров А.И. Перельманом не была разработана.

В.А. Кузнецов среди механических барьеров выделяет водные, эоловые и гравитационные (Кузнецов, 1998). Многие авторы для обозначения различных механических барьеров используют термины аэродинамические, гидродинамические, фильтрационные и гравитационные барьеры. Некоторые исследователи выделяют механический суффозионный барьер (Тайсаев, 1999).

В.А. Алексеенко считает целесообразным разделять механические барьеры в зависимости от формы нахождения мигрирующих веществ и от формы нахождения элементов, составляющих поток, в котором эти вещества перемещаются (Алексеенко, 1999). Предлагаемая им классификация приведена в таблице 2.

Несмотря на предлагаемые различными авторами классификации, общепринятой классификации механических барьеров, по мнению автора, пока нет.

Более подробно рассмотрим водные механические барьеры. Формирование таких барьеров большей частью характерно для поверхностных водных объектов – постоянных и временных водотоков, озер, морей и океанов. Концентрация вещества на таких барьерах образуется на участках изменения скорости движения воды. Химические элементы мигрируют и накапливаются в форме минералов и примесей в них, а также коллоидных взвесей. Процессы механической миграции и аккумуляции вещества в водных потоках освещены в многочисленных научных трудах, выполненных, в основном, в связи с поисками россыпных месторождений полезных ископаемых. Наиболее важными являются работы М.А. Глаголевой, Г.С. Коновалова, В.А. Кузнецова,

Таблица 2 – Классификация механических барьеров (Алексеевко, 1999)

Характеристика миграционного потока (среды миграции)	Характеристика веществ, перемещающихся в миграционном потоке				
	Минералы, изоморфные примеси в минералах	Растворенные газовые смеси и пары	Коллоиды и сорбированные ими вещества	Животные и растительные организмы	Техногенные соединения
Водные растворы (I)	I ₁₊₊₊	-	I ₃₊	I ₄₊	I ₅₊₊
Газовые смеси (K)	K ₁₊₊	K ₂₊₊	K ₃₊₊₊	K ₄₊	K ₅₊₊

П р и м е ч а н и е: - барьер практически не получил развития; + роль барьера незначительна; ++ барьер получил широкое развитие в биосфере; +++ один из основных механических барьеров

Н.Т. Кузнецова, А.А. Лазаренко, Б.С. Лунева, А.И. Перельмана, Н.М. Страхова, С.Л. Шиманович. Концентрацию элементов и образование «месторождений механических процессов» рассматривает К.И. Лукашев (1960, 1963, 1964). Б.С. Лунев (1967) провел анализ процессов механической дифференциации аллювия, проявляющейся в гранулометрическом, минералогическом и химическом составе отложений. Б.М. Осовецким (1993) по данным дробного гранулометрического анализа описаны особенности детальной структуры аллювия, дана характеристика изменения детальной структуры аллювия в направлении от гор к равнинам. Концентрация элементов на водных механических барьерах речных долин рассмотрена в работах В.А. Кузнецова (1986, 1998).

В научных публикациях описано множество примеров формирования россыпных месторождений золота, платины и некоторых других полезных ископаемых на механических барьерах (Миляев и др., 1999, Тайсаев, 1999). Интересным примером в рамках данной работы может служить природный процесс коагуляции порового пространства ранее сформировавшихся грубообломочных аллювиальных отложений глинистым заполнителем. Другим интересным примером может служить формирование механических водных барьеров в проточных озерах.

1.2.4. Физико-химические барьеры

Физико-химические барьеры формируются на участках резкого изменения температуры, давления, окислительно-восстановительных, щелочно-кислотных и других параметров миграции. Физико-химическим барьерам до настоящего времени уделялось наибольшее внимание исследователей, поэтому теоретические основы применения этой группы барьеров наиболее проработаны.

Для условий биосферы А.И. Перельманом была разработана теоретическая классификация типов концентраций элементов на физико-химических барьерах. Она построена в виде матрицы, где одним параметром является класс геохимического барьера, а другим – состав вод, поступающих к барьеру (табл. 3). Состав вод приведен согласно «геохимической классификации вод» зоны гипергенеза, составленной А.И. Перельманом и приведенной в разделе 1.1. Согласно построенной матрице выделено более 100 типов известных и прогнозируемых концентраций элементов на геохимических барьерах. Разработанная классификация, наряду с геохимической классификацией элементов по особенностям гипергенной миграции, внесла значительный вклад в исследование природных и техногенных геохимических барьеров, и является теоретической основой при создании искусственных физико-химических барьеров для охраны окружающей среды от загрязнения и других целей.

Далее в этом разделе рассмотрены примеры природных физико-химических барьеров, изучение которых важно с точки зрения применения искусственных геохимических барьеров.

Окислительные (кислородные) барьеры образуются при резком увеличении окисленности среды. Для таких барьеров в условиях земной поверхности характерна концентрация Fe, Mn, Co, S, Se (Перельман, 1989). Чаще всего они формируются при смешении вод глеевого и сероводородного типов с кислородными водами вблизи поверхности или при контакте с кислородом воздуха (Перельман, 1973).

Кислородный барьер характерен для кор выветривания, которые формируются в субэрадных условиях. Наличие кислородного барьера является одним из главных факторов, влияющих на формирование крупнейших гипергенных железорудных и марганцевых месторождений. Железо и марганец в изверженных материнских породах находятся в основном в двухвалентной

Таблица 3 – Типы концентрации элементов на геохимических барьерах биосферы (по А.И. Перельману)

Физико-химические условия		СОСТАВ ВОД, ПОСТУПАЮЩИХ К БАРЬЕРУ											
Окислительно-восстановительные		КИСЛОРОДНЫЕ ВОДЫ				ГЛЕЕВЫЕ ВОДЫ				СЕРОВОДОРОДНЫЕ И СУЛЬФИДНЫЕ ВОДЫ			
Щелочно-кислотные		Сильнокислые	Кислые и слабокислые	Нейтральные и слабощелочные	Сильнощелочные (содовые)	Сильнокислые	Кислые и слабокислые	Нейтральные и слабощелочные	Сильнощелочные (содовые)	Сильнокислые	Кислые и слабокислые	Нейтральные и слабощелочные	Сильнощелочные (содовые)
Границы pH в зоне гипергенеза		<3	3 – 6.5	6.5 – 8.5	>8.5	<3	3 – 6.5	6.5 – 8.5	>8.5	<3	3 – 6.5	6.5 – 8.5	>8.5
Элементы подвижные в водах любого состава		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
		Na, K, Rb, Cs, N, Cl, Br, I											
Класс геохимического барьера	Парагенная ассоциация	Li, Tl, F, Mg, Ca, Ra, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Be, Al, Ga, In, Sc, Y, Tr, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Th, Cr, Mo, W, U, P, As, V, Nb, Ta	Li, Tl, F, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Ag, Au, Be, Al, Ga, In, Sc, Y, Tr, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Th, Cr, Mo, W, U, P, As, V, Nb, Ta	Li, Tl, Mg, Ca, Sr, Zn, Se, Cr, Mo, W, U, Re	Li, F, B, Zn, Cu, Ag, Au, Be, Al, Sc, Y, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Th, Cr, Mo, W, U, Re, V, Nb	Li, Tl, F, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Ag, Au, Be, Al, Ga, In, Sc, Y, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Th, Cr, Mo, W, U, P, V, Nb, Ta	Li, Tl, F, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Ag, Au, Be, Al, Ga, In, Sc, Y, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Th, Cr, Mo, W, U, P, V, Nb, Ta	Li, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Hg, Mo, W, U	Li, Tl, F, B, Mn, Cu, Zn, Cd, Hg, Be, Al, Sc, Ga, Y, Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Mo, W, U	Li, Tl, F, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg, Be, Al, Ga, Sc, Y, Tr, Ge, Sn, Zr, Th, Cr, P, As	Li, F, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba	S, Se	Li, F, Be, B, Al, Sc, Y, Tr, Zr
	Кислородный	A1 Fe	A2 Fe, Mn, Co	A3 Mn	A4 -	A5 Fe	A6 Fe, Mn, Co	A7 (Fe), Mn, Co	A8 (Mn)	A9 S, Se, (Fe)	A10 S, Se	A11 S, Se	A12 S, Se
	Сульфидный (сероводородный)	B1 Tl, Cu, Hg, Pb, Cd, Bi, Sn, As, Sb, Mo, W, U	B2 Tl, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Sn, Cr, Mo, U	B3 Tl, Cr, Mo, U, Se, Re, V	B4 Cu, Ag, Zn, Cr, Mo, U, V, As	B5 Tl, Pb, Cd, Ri, Sn	B6 Tl, Fe, Co, Ni, Pb, Cu, Zn, Cd, Hg, U	B7 Tl, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, (MO), (U)	B8 Tl, Cu, Zn, Cd, Hg, Mn, (Fe, Co, Ni, U)	-	-	-	-
	Глеевый	C1 Cu, U, Mo	C2 Cu, U, Mo	C3 Cu, Cr, U, Mo, Re, Se, V	C4 Cu, Ag, Cr, Mo, U, Re, Se, V, As	C5 Cu, U, Mo	C6 Cu, U, Mo	C7 Mo, U	C8 Mo, U	C9 -	C10 -	C11 -	C12 -
	Щелочной	D1 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Be, Al, Ga, Y, Tr, Cr, P, As, U	D2 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Be, (U)	D3 -	-	D5 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Be, Al, Ga, Y, Tr, Cr, P, As, (U)	D6 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Be, Al, Ga, Y, Tr, Cr, P, As, (U)	D7 Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Mn, Co, Ni	-	D9 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Pb, Cd, Be, Al, Ga, Y, Tr, Cr, P, As	D10 Mg, Ca, Sr, Ba	D11 -	-
	Кислый	-	E2 -	E3 Si, Mo	E4 (Cu), (Zn), Ag, Be, Al, Ga, Sc, Y, Tr, Si, (Ge), Zr, (Ti), Mo, Cr, V	-	E6 -	E7 Si, Mo	E8 (Cu), (Zn), Be, Al, Ga, Sc, Y, Tr, Si, Zr, (Ti), Mo	-	E10 -	E11 Si, Ge	E12 Be, Al, Ga, Sc, Y, Tr, Si, Ge, Zr, (Ti)
	Испарительный	F1 Na, K, Rb, Tl, Cl, Mg, Ca, Sr, S, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Al, Mo, U	F2 -	F3 Li, Na, K, Rb, Tl, N, B, F, Cl, Br, I, Mg, Ca, Sr, S, Zn, Mo, U, V, Se	F4 Li, Na, K, Rb, Tl, N, B, F, Cl, Br, I, Cu, Zn, Mo, U, Se	F5 Na, K, Rb, Tl, Cl, Mg, Ca, Sr, S, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Al, Mo, U	F6 -	F7 Li, Na, K, Rb, Tl, N, B, Cl, Br, I, Mg, Ca, Sr, S, Zn	F8 Li, Na, K, Rb, Tl, N, B, F, Cl, Br, I, Zn	F9 Li, Na, K, Rb, F, Cl, Br, I, Mg, Ca, Sr, S	F10 -	F11 Li, Na, K, Rb, F, Cl, Br, I, Mg, Ca, Sr, S	F12 Li, Na, K, Rb, N, B, F, Cl, Br, I
	Сорбционный	G1 Al, Sc, Ga, Si, Ge, R, V, As	G2 Si, Ba, Zn, Cd, Ni, Co, Pb, Cu, U, Cl, Br, I, F, S, P, V, Mo, As	G3 Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Zn, (Cl, Br, I, F, B, S, P, V, Mo, As)	G4 Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Zn, (Cl, Br, I, F, B, S, P, V, Mo, As)	G5 Al, Sc, Ga, Si, Ge, P, V, As	G6 Si, Ba, Zn, Cd, Ni, Co, Pb, Cu, U, Cl, Br, I, F, S, P, Fe, Mn	G7 Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Zn, (Cl, Br, I, F, B, S, P)	G8 Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, (Cl, Br, I, F, B, S, P)	G9 Al, Sc, Ga, Si, Ge, P, V, As	G10 Sr, Ba, (Cl, Br, I, F, B, S, P)	G11 Li, Na, K, Rb, Cs, (Cl, Br, I, F, B, S, P)	G12 Li, Na, K, Rb, Cs, (Cl, Br, I, F, B, P)
	Термодинамический	H1 -	H2 Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Zn, Pb, Co, Ni	H3 (Li), Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb	H4 Zn, (Cu), (U)	H5 -	H6 Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Zn, Pb, Co, Ni, Fe	H7 (Li), Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb, Mn	H8 Zn, (Cu), (U)	H9 -	H10 Mg, Ca, Sr, Ba	H11 Mg, Ca, Sr, Ba	H12 -

форме. В коре выветривания на кислородном барьере они переходят в форму трехвалентного железа и четырехвалентного марганца, теряют миграционную способность и накапливаются в верхней охристой зоне. Эта зона может формироваться на породах различного состава и является устойчивой в зоне гипергенеза. (Бугельский, 1999).

Кислородные барьеры, приуроченные к выходам холодных глеевых и сероводородных вод в зонах новейших и современных тектонических разломов, исследованы Т.Т. Тайсаевым в Байкальской рифтовой зоне. С этими барьерами связано ожелезнение и омарганцевание зон трещиноватости, образование разломных лимонитов. Часто разломные лимониты и окислы марганца обогащены Zn, Pb, As, Ag, Cu, Ni, Co, Cr и некоторыми другими элементами. (Тайсаев, 1999).

В природных условиях часто наблюдается совмещение кислородного и сорбционного барьеров, которое будет рассмотрено ниже.

Восстановительные сероводородные (сульфидные) барьеры формируются при резком понижении величины Eh и наличии сероводорода. На таких барьерах происходит концентрация металлов в форме нерастворимых сульфидов.

Сероводород может находиться в природных водах в свободном и диссоциированном состоянии. На форму нахождения сероводорода в водах оказывают влияние щелочно-кислотные условия. В сильноокислых водах преобладает H_2S , в нейтральных и слабощелочных – HS^- , в сильнощелочных – S^{2-} (Алексеев, 2000).

Природные сероводородные барьеры имеют широкое распространение. Они являются одними из основных барьеров, на которых формируются месторождения Pb, Zn, Cu, Cd, Ag, Mo, Hg, As, Sb, Bi, Ni. В случае дефицита сероводорода на барьере и поступления к нему природных вод А.И. Перельман приводит последовательность осаждения сульфидов металлов. В первую очередь будут осаждаться серебро и медь, затем кадмий, свинец, олово и цинк,

после этого никель и железо. Очередность осаждения внутри этих групп может зависеть от концентрации металлов в растворе. На месторождениях это может приводить к зональности сульфидных руд (Перельман, 1965).

Сероводородный барьер может формироваться на заболоченных флангах сульфидных месторождений. На Холдинском месторождении при разгрузке трещинных сернокислых вод в торфяники образуются аномалии Zn, Pb, Ag и Cu. В образовании этих аномалий участвуют также сорбционные и биогенные барьеры (Тайсаев, 1999).

Восстановительные глеевые барьеры формируются на участках резкого снижения pH при отсутствии сероводорода. Восстановителями в глеевых обстановках выступают органическое вещество, а также Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} . К числу наиболее распространенных глеевых барьеров относятся краевые части болот, которые чаще всего относятся к двусторонним барьерам. С одной стороны, на глеевом барьере могут концентрироваться Cu, Mo, U, Ag, Cr, V, As, с другой стороны, на кислородном барьере – Fe, Co и другие элементы (Алексеенко, 2000). Широко распространены также глеевые барьеры почв, пойменных речных отложений и др.

Щелочные барьеры формируются на участках резкого повышения pH среды. Они имеют большое значение для концентрации катионогенных элементов, интенсивность миграции которых в кислой среде выше, чем в щелочной. На щелочных барьерах образуются многие минералы. В основном это гидроксиды металлов, а также карбонаты, фосфаты и др. Поэтому при исследованиях осаждения на щелочных барьерах важно учитывать свойства этих соединений, например интервал pH осаждения гидроксидов металлов (Перельман, 1989).

В природных условиях щелочные барьеры имеют достаточно широкое распространение. Так, известно образование руд при повышении pH кислых растворов. Подобные явления могут быть связаны с внедрением кислых растворов в породы основного состава, например, образование скарнов с

полиметаллическим и редкометальным орудением. Другим примером может служить рудоотложение при нейтрализации кислых растворов в результате фильтрационного эффекта. С этим связаны многие жильные гидротермальные месторождения меди, молибдена и др. металлов (Коржинский, 1957). Щелочные барьеры также характерны для контактов кислых силикатных и карбонатных пород.

Щелочные барьеры формируются при окислении сульфидных руд в известняках. Образующиеся при этом сернокислые растворы Fe, Cu, Zn, Ni, Co и др. металлов при взаимодействии с вмещающими карбонатными породами нейтрализуются. В результате на щелочном барьере D1 осаждаются гидроксиды и карбонаты металлов (Перельман, 1989).

На Удоканском и Чинейском месторождениях медьсодержащих руд в Северном Забайкалье описано осаждение меди на щелочном барьере. Установлено, что основными формами миграции меди в водах месторождений являются Cu^{2+} , CuOH^+ , $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$, CuHCO_3^+ , CuCO_3^0 , CuSO_4^0 . В водных потоках рассеяния месторождений наблюдаются следующие закономерности: содержание CuSO_4^0 не превышает 0,5 %; в верхних частях потока характерно преобладание Cu^{2+} (до 80 %); ниже по потоку содержание Cu^{2+} уменьшается (до 25 %), но увеличивается содержание комплексов CuOH^+ , и в меньшей степени $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$, CuCO_3^0 ; еще ниже по потоку $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$ становится преобладающей формой. Такое поведение ионов и комплексов меди объясняется увеличением pH и содержания карбонатного иона при взаимодействии с карбонатными породами (Усманов и др., 1999).

Кислые барьеры. На Северном Урале известны аномалии Sc и Y, формирующиеся на совмещенном кислом и сорбционном барьерах. Эти элементы мигрируют в природных водах в виде растворимых карбонатных комплексов. В зоне окисления комплексы разрушаются и Sc и Y осаждаются в пределах участков с пониженной pH среды (Миляев и др., 1999).

Испарительные барьеры формируются на участках сильного испарения подземных и поверхностных вод, из которых осаждаются легко- и труднорастворимые соли (Перельман, 1965). Состав элементов, образующих концентрации на таких барьерах, зависит от состава поступающих к нему вод. Примерами испарительных концентраций могут служить гипсовые горизонты в породах и солончаках, солевые корки солончаков, засоленные почвы.

Испарительные барьеры наиболее распространены в районах с засушливым климатом, но встречаются и в степях и лесостепях. Так в Байкальской рифтовой зоне Т.Т. Тайсаевым исследовано формирование испарительных барьеров в степях и лесостепях межгорных котловин в местах разгрузки трещинных и артезианских вод. По составу солончаки и соленые озера сульфатные, содовые и смешанные. В прошлом из соленых озер добывали мирабилит, галит, соду. С испарительной концентрацией F, Mo, Sr, Li в лесостепях связаны биогеохимические заболевания домашних животных и человека (Тайсаев, 1999).

Сорбционные барьеры формируются на контакте вод с сорбентами. Процессы сорбции играют значительную роль в концентрации элементов при их водной миграции. Из растворов могут поглощаться ионы, молекулы газов, паров, органических веществ. Высокими сорбционными свойствами обладают высокодисперсные вещества, обладающие значительной поверхностной энергией. К ним относятся почвы, илы, глины, цеолиты, угли и др. коллоидные образования. На поверхности коллоидных частиц электрические заряды не полностью нейтрализованы соседними ионами. В результате поверхность частиц приобретает либо положительный, либо отрицательный электрический заряд. Коллоиды с отрицательно заряженной поверхностью способны поглощать из раствора и обменивать катионы: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Li^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ra^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} и др. К ним относятся глинистые минералы, органические вещества гумусового ряда, гель кремнекислоты, гидроксиды

Mn. Положительно заряженные коллоиды, к которым относятся гидрооксиды Fe, Al, Ti, Zr, поглощают и обменивают анионы: Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , VO_4^{3-} и др.

В природе процессы поглощения ионов из растворов и ионного обмена широко распространены. Коллоидные минералы богаты примесями. За счет сорбции происходит обогащение глин, гидрооксидов Mn, гумусовых веществ такими элементами как Cu, Ni, Co, Zn, Ba, Pb, другими металлами.

Примером природного сорбента с высокими барьерными свойствами могут служить гуминовые кислоты – главный компонент органического вещества почв, взвесей вод, речных и морских осадков. Они представляют собой наиболее высокомолекулярную и малорастворимую совокупность гумусовых кислот. Барьерная функция гуминовых кислот обусловлена присутствием в их структуре большого числа кислородсодержащих функциональных групп: карбоксильных групп и фенольных оксигрупп, ответственных за образование прочных комплексных соединений с ионами металлов. В процессе сорбции ионов металлов на гуминовой кислоте реализуется два главных механизма: ионный обмен и комплексообразование. Количественной характеристикой барьерных функций гуминовых кислот по отношению к ионам металлов служит их сорбционная емкость при определенных значениях pH. Гуминовые кислоты обладают высокой сорбционной емкостью по отношению к ионам металлов. Лабораторными исследованиями, проведенными в Институте геохимии и аналитической химии им. Вернадского, установлено, что 1 г гуминовой кислоты при pH 5-6 сорбирует (мг): Cd (9), Cu (18), Pb (120), Au (16), Cs (29), Sr (18), Ce (31), Y (19), Yb (28), Os (24). Зависимость сорбции от pH раствора имеет вид кривой с максимумом (Варшал Г.М. и др., 1999).

Другим примером концентрации элементов на сорбционных барьерах является осаждение меди на мелкодисперсном материале донных отложений в водных потоках рассеяния Удоканского и Чинейского месторождений в Северном Забайкалье (Усманов и др., 1999).

В.К. Хрусталеv описывает сорбционный геохимический барьер, формирующийся при участии глинистых пород и гидроксидов железа, на котором концентрируется золото из водных потоков на золоторудных месторождениях Забайкалья (Хрусталеv, 1999).

Сульфатные и карбонатные барьеры формируются в основном при смешении глубинных хлоридных рассолов, содержащих Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} , с инфильтрующимися сульфатными и карбонатными водами. В результате этих процессов возникает эпигенетическое огипсование и кальцитизация, образуются эпигенетические бариты, целестины, стронцианиты (Перельман, 1965).

Рассмотрим более подробно процесс формирования барита. Барит – устойчивый в гипергенных условиях минерал, обычно бесцветен или снежно-белый. Его химический состав: $\text{BaO} - 65,7\%$, $\text{SO}_3 - 34,3\%$. Характерна относительно высокая плотность – $4300-4500 \text{ кг/м}^3$ (Бетехтин, 1950).

По данным исследователей (Учаменшвили и др., 1980), существует несколько принципиальных схем образования барита:

- смешение вод, несущих раздельно Ba^{2+} и SO_4^{2-} ;
- раствор, содержащий Ba^{2+} , воздействует на сульфатные породы;
- раствор, содержащий SO_4^{2-} , воздействует на барийсодержащие породы;
- раствор, содержащий Ba^{2+} и S^{2-} , подвергается окислению с последующим осаждением барита.

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

В больших количествах (1-5 г/л) барий содержится в глубинных высокоминерализованных водах хлоридно-кальциевого состава. Известны минеральные источники с концентрацией BaCl_2 достигающей 0,31 г/л. На

острове Челекен глубокими скважинами вскрыты теплые рассолы (40-92°C) с концентрацией Ba^{2+} 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). Большой интерес для данной работы 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 Ba^{2+} , 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). В одной из скважин острова Челекен скопления барита достигают 10 т (Учаменшвили и др., 1980).

Формирование барита может происходить на месторождениях серы (Сребродольский, 1986). В условиях низких температур воздействие серной кислоты на ранее образовавшийся витерит $BaCO_3$ приводит к его замещению баритом (Петров, Делицин, 1986). Процесс образования вторичного барита протекает также при воздействии растворов содержащих барий на ангидрит $CaSO_4$ (Малинин и др., 1986).

Термодинамические барьеры формируются при резком изменении давления и температуры, с которыми тесно связан газовый режим природных вод. Примером таких барьеров могут служить зоны разломов, где разгружаются углекислые воды и понижается давление CO_2 . При этом карбонатное равновесие в водах нарушается, часть CO_2 выделяется в свободном виде и из вод осаждается CaCO_3 . С этим процессом связано образование кальцитовых жил и конкреций. Так в пределах Байкальской рифтовой зоны Т.Т. Тайсаевым описаны термодинамические барьеры, связанные с современными и древними очаги разгрузки углекислых вод (Тайсаев, 1999).

В карстовых районах в местах разгрузки подземных вод на термодинамическом барьере могут формироваться травертины (Перельман, 1965). В рудных районах вместе с травертинами из растворов могут концентрироваться металлы. В частности травертины Коксу-Текелийского полиметаллического района обогащены Pb и Zn (Алексеенко, 2000).

Ряд исследователей феномен «побеления» Мертвого моря, в результате которого по грубым оценкам (Bloch et al, 1944) выделяется до миллиона тон карбонатов, связывают с формированием термодинамического барьера в период достижения максимальной температуры воды (Асхабов и др., 1999, Neev, 1963, Friedman, 1993).

1.2.5. Биогеохимические барьеры

На биогеохимических барьерах происходит снижение интенсивности биогенной миграции элементов (Перельман, 1989). Различают геохимические барьеры связанные с микроорганизмами, растительным покровом и животными. Примером таких барьеров может служить растительный покров суши, гумусовый горизонт почв, колонии микроорганизмов. С концентрацией на биогеохимических барьерах связано образование ряда промышленных

месторождений полезных ископаемых – торфа, угля, некоторых металлических руд (Перельман, 1965). Хотя биогеохимические барьеры лишь косвенно связаны с темой данной диссертационной работы, хочется отметить их большую перспективность в использовании человеком и повышенный интерес исследователей.

Наиболее изученными в настоящее время являются биогеохимические барьеры почв и ландшафтов. Этому способствовало традиционно сильная школа почвоведения в нашей стране и интенсивное развитие ландшафтоведения. Уделяется достаточно большое внимание геохимическим барьерам, связанным с деятельностью микроорганизмов. В последнее время интерес исследователей привлекли биогеохимические барьеры растений (Ковалевский, 1991, Маликова и др., 1999, Ковалевский, Прокопчук, 1999). Так процесс образования биолитов, сульфидов и самородных элементов во внешних слоях коры стволов деревьев, рассмотрен как концентрация элементов на восстановительном и испарительном барьерах растений (Ковалевский, 1999). Исследуются биогеохимические барьеры животных и даже насекомых (Стебаев и др., 1999). Природные биогеохимические барьеры могут быть использованы при поисках месторождений полезных ископаемых (Зеликсон, 1999).

1.2.6. Комплексные барьеры

В земной коре происходит совмещение и комплексирование различных геохимических процессов. В связи с этим выделяются комплексные геохимические барьеры, которые образуются в результате наложения двух или нескольких взаимосвязанных геохимических барьеров. Так, например, наблюдается совмещение щелочного и сорбционного геохимических барьеров в нижних горизонтах коры выветривания (Перельман, 1989). Совмещение кислородного А и сорбционного G геохимических барьеров встречается в

местах контакта вод с восстановительной обстановкой, поднимающихся по разломам, и кислородных вод. На кислородном барьере осаждаются коллоидные гидроксиды Fe и Mn, которые в свою очередь являются сильными сорбентами для многих металлов. Сходные процессы наблюдаются в зонах окисления сульфидных месторождений.

Комплексные геохимические барьеры могут формироваться за счет наложения друг на друга различных барьеров одного или нескольких классов. Так в проточных озерах на механическом барьере могут накапливаться илистые и глинистые отложения, которые образуют сорбционный барьер. В донных осадках могут сформироваться восстановительные условия, что приводит к образованию глеевого барьера. В этих же условиях могут формироваться биогеохимические барьеры.

Современный активный слой донных осадков, занимающий пограничное положение между лито- и гидросферой, Н.Г. Патык-Кара (1999) рассматривает как мощный комплексный механический и физико-химический барьер, на котором происходит концентрация многих химических элементов, в том числе и выносимых из подстилающих слоев и нижележащих геологических тел.

Необходимость выделения комплексных барьеров в отдельный класс вызвана в основном изменением ассоциаций концентрирующихся на них химических элементов. Среди природных барьеров комплексные барьеры по распространенности занимают одно из первых мест. Примером может служить широко распространенное сочетание кислородного и сорбционного барьеров (Алексеев, 1999).

Глава 2. Техногенные геохимические барьеры

2.1. Техногенез и ускорение миграции элементов

В связи с бурным развитием промышленности и сельского хозяйства проблемы защиты окружающей среды от загрязнения становятся особо

актуальными. Появилась необходимость выделения особой категории геохимических процессов – техногенной миграции химических элементов. В настоящее время техногенная миграция стала одним из главных геохимических факторов на поверхности Земли. Мировое хозяйство только в нижние слои атмосферы ежегодно выбрасывает более 250 млн. т мелкодисперсных аэрозолей, около 200 млн. т оксида углерода, 150 млн. т диоксида серы, 120 млн. т золы., более 50 млн. т углеводородов, значительное количество фтористых соединений, ртути и других токсичных веществ (Воробьев, 1998, Науки о Земле, 1996, Круговорот ..., 1980). По данным ООН, ежегодно в атмосферу планеты выбрасывается 2,5 млрд. т пыли, 1,2 млрд. т оксидов азота (Воробьев, 1999). Ежегодно из недр извлекается около 100 млрд. т минерального сырья и каустобиолитов. Горные и строительные работы перемещают не менее 1 км³ горных пород, что соизмеримо с денудационной работой рек (Сергеев Е.М., 1978). Извлечение из недр металлов и освобождение металлов при сжигании угля значительно превышают их вынос с речным стоком. Деятельность человека оказывает ощутимое влияние на режим гидросферы Земли, что приводит значительной интенсификации влагооборота (Клиге и др., 1998). Ежегодно из недр извлекается до 20 тыс. км³ подземных вод (Плотников, 1976). В результате сброса сточных вод в реки уменьшается их прозрачность, возрастает минерализация, увеличивается содержание меди, хрома, никеля, сероводорода, нефти, фенола и других загрязнителей (Беус и др., 1976). Все это неизбежно оказывает негативное воздействие на воды, почвы и горные породы, живые организмы.

Хозяйственная деятельность человека, следствием которой является значительное ускорение миграции элементов, приводит к образованию техногенных геохимических аномалий. В зависимости от масштабов А.И. Перельман предлагает выделять глобальные аномалии, охватывающие весь земной шар, региональные и локальные аномалии. Локальные техногенные геохимические аномалии обычно связаны с конкретными

источниками (промплощадки предприятий, шламохранилища, отстойники, сбросы сточных вод, города и т.д.) и их радиус не превышает десятков километров. Среди техногенных аномалий различают: литохимические аномалии в почвах и породах; гидрогеохимические – в водах; атмогеохимические – в атмосфере; биогеохимические – в живых организмах. Совокупность техногенных аномалий от локального источника загрязнения называют техногенным ореолом или потоком рассеяния.

Концентрации отдельных химических элементов в пределах техногенных ореолов и потоков рассеяния часто превышают значения, безопасные для жизни и здоровья людей, нормального развития биотических компонентов природной среды. В таких случаях мероприятия природоохранного характера должны быть направлены на снижение техногенной миграции и локализацию загрязнения.

2.2. Формирование техногенных геохимических барьеров

В последние десятилетия для защиты окружающей среды от загрязнения наметилась тенденция использования геохимических методов. Большую роль в этом сыграло исследование процессов техногенной миграции элементов и введение А.И. Перельманом (1989) в науку понятия техногенного геохимического барьера. Этим термином он предложил называть такие участки, где происходит резкое уменьшение интенсивности техногенной миграции, и, как следствие, концентрация элементов.

Техногенные барьеры, как и природные, разделяются по размерам на макро-, мезо- и микробарьеры, по способу массопереноса – на диффузионные и инфильтрационные, по направлению действия – латеральные и радиальные. Латеральные барьеры в условиях техногенеза возникают из-за контрастности свойств объекта, выполняющего барьерные функции, и свойств поступающих к

ним техногенных потоков. Радиальные барьеры препятствуют техногенной миграции в вертикальном направлении.

Техногенные барьеры характеризуются градиентом, контрастностью, емкостью и избирательной проницаемостью. Новообразованные геохимические барьеры в зоне техногенеза могут быть как устойчивыми – долгоживущими, так и неустойчивыми.

Концентрация элементов на техногенных геохимических барьерах зависит от суммарной площади взаимодействия агрегатов с поступающими к ним потоками и, соответственно, от поглотительной способности (сорбционной, обменной, химической и др.) всех агрегатов. Важное место отводится структурной организации барьера, в первую очередь суммарному объему пространства, способному вмещать техногенные компоненты. Именно эти характеристики имеют основополагающее значение в оценке возможной емкости геохимического барьера, определяют его способность к удержанию тех или иных мигрантов и защите от загрязнения природных объектов (Солнцева, 1999).

Рассмотрим условия формирования техногенных геохимических барьеров. В процессе хозяйственной деятельности в окружающую среду поступает огромное количество веществ, которые включаются в природные миграционные потоки в форме растворов, газов, суспензий, тонких и грубых взвесей. В результате в природных системах нарушается совокупность устойчивых первичных природных связей. Вследствие этого в зоне техногенеза может происходить как полное или частичное разрушение природных геохимических барьеров, так и образование техногенных концентраций на бывших природных барьерах, т.е. их перестройка.

Формируются также и собственно техногенные геохимические барьеры. По мнению Н.П. Солнцевой (1999) среди них выделяются целенаправленно сконструированные и вторично преобразованные в процессе техногенеза геохимические обстановки (новообразованные техногенные барьеры). Среди

них следует различать а) «встроенные» техногенные барьеры, возникающие из-за введения (целенаправленного или как вторичное следствие) в природную среду веществ, резко меняющих геохимию природных процессов; б) вторичные, возникающие из-за техногенно обусловленных изменений хода природных процессов.

Различна роль техногенных геохимических барьеров с точки зрения охраны окружающей среды. По мнению А.И. Перельмана техногенные барьеры могут быть как полезными, так и нейтральными и вредными.

Техногенные концентрации на нейтральных и вредных барьерах формируются в результате побочных эффектов осуществления хозяйственной деятельности. Так, например, формирование техногенного геохимического барьера в районе влияния источника загрязнения на гидросферу может явиться причиной появления опасных для окружающей среды геохимических аномалий даже в тех случаях, когда содержание загрязнителей в водах значительно ниже ПДК. Кажущиеся безвредными концентрации элементов в сточных водах могут быть резко увеличены в осадках или почвах на определенном расстоянии от их источника, создавая угрозу для нормального развития компонентов природной среды в данном районе. Накопление токсичных компонентов на геохимических барьерах, как показывают наблюдения, могут достигнуть опасного уровня в течение нескольких лет (Беус и др., 1976).

Другим примером может служить формирование опасных техногенных концентраций на радиальных окислительно-сорбционных и биогеохимических барьерах нижних горизонтов почв на промышленных предприятиях и в городах, которое можно отнести к скрытому загрязнению урбанизированных территорий (Морозова и др., 1999). Огромный ущерб сельскому хозяйству наносит формирование техногенного испарительного барьера на орошаемых территориях, в результате чего на значительных площадях происходит засоление почв.

Полезные техногенные барьеры могут формироваться как в результате перестройки природных систем под воздействием техногенеза, так и создаваться целенаправленно для природоохранных и других целей. Так наличие геохимического барьера вблизи локального источника может препятствовать распространению загрязнения на значительные территории.

Пространственные сочетания различных геохимических барьеров определяют особенности местной миграционной структуры территории и характер вторичной дифференциации вещества, что позволяет с определенной вероятностью прогнозировать устойчивость природных систем к разным формам техногенеза.

В случае поступления в природную среду незначительных концентраций загрязняющих компонентов от источника геохимические барьеры могут служить чувствительными индикаторами загрязнения. Рассмотрение техногенных геохимических барьеров созданных с определенной целью будет сделано более подробно в разделе 2.3.

Техногенные барьеры, как и природные, разделяются на три класса – механические, физико-химические и биогеохимические. В.А. Алексеенко (2000) выделяет также социальные и комплексные барьеры. В образовании техногенных барьеров могут участвовать механические, физико-химические и биогенные процессы, но сущность данных барьеров определяется особенностями техногенной миграции элементов (Перельман, 1989).

Техногенные механические барьеры создавались еще со времен древних цивилизаций. Плотины, возводимые на реках для задержания воды, препятствовали механической миграции вещества в водных потоках. В результате отстаивания в искусственных водоемах происходит значительное накопление загрязняющих веществ (Клиге и др., 1998). В настоящее время сооружение плотин технологически возможно в нижнем течении крупных рек, что, по мнению В.А. Алексеенко (2000), может приводить к деградации морских пляжей.

Формирование техногенных механических барьеров происходит в районах крупных городов с развитой промышленностью. Включение техногенных частиц в природные водные потоки приводит к формированию их концентраций. Е.А. Меньшиковой (1998) исследовалась дифференциация техногенных компонентов на примере аллювия Уральского региона. На основании результатов исследований введены понятие техногенно-аллювиальных осадков и техногенных ассоциаций, рассмотрены принципы систематики техногенных частиц в аллювии, предложен подход к оценке миграционной способности твердых техногенных продуктов в составе донных наносов.

Разработка россыпных месторождений дражным способом влечет за собой не только разрушение устоявшихся природных условий в пределах речных долин, но и формирование техногенного русла с новыми участками аккумуляции речных отложений на техногенных механических барьерах.

К механическим барьерам можно отнести суффозионные выносы, характерные для отвальных полей карьеров и штолен ГОКов. Суффозионные выносы в подножии отвалов могут быть обогащены тяжелыми металлами, отражающими состав отвалов рудных зон (Тайсаев, 1999).

Формирование слабопроницаемых механических барьеров-экранов может препятствовать радиальной миграции потоков и активизировать процессы их латерального сброса. Примерами могут служить вечная мерзлота или грунтовые воды при разливах нефти (Солнцева, 1999).

Техногенные физико-химические барьеры. В результате развития процессов подтопления на застроенных территориях или вследствие создания водохранилищ могут формироваться техногенные восстановительные барьеры. В зависимости от присутствия сероводорода они могут быть как глеевыми, так и сероводородными.

При осушении болот на относительно больших площадях может сформироваться техногенный кислородный барьер, с характерной для него концентрацией Fe, Mn и других элементов (Алексеевко, 2000).

Кислородные барьеры часто формируются в местах складирования твердых отходов угледобычи или на участках сброса кислых шахтных вод. Для таких барьеров характерно осаждение гидроксидов и сульфатов железа, алюминия и других металлов (Максимович и др., 2000), с последующим формированием техногенного сорбционного барьера. Для этих же условий характерно формирование техногенного щелочного барьера, что обусловлено контрастом между низкими значениями рН кислых шахтных вод или стоков с отвалов и нейтральными значениями рН природных вод. На таких барьерах образуются концентрации катионогенных компонентов.

Техногенное поступление в природные ландшафты Cu, Zn, Ni и др. элементов может приводить к образованию их повышенных концентраций на щелочных барьерах. Процесс накопления этих элементов может быть значителен в том случае, если их внутриландшафтная миграция подавлена щелочной реакцией среды почвенных и поверхностных вод (Ворончихина и др., 1999).

Формирование техногенных испарительных барьеров, ведущее к засолению почв, может происходить как в результате орошения, так и в результате других процессов, следствием которых является подъем уровня грунтовых вод. Как уже было отмечено, это могут быть процессы подтопления на застроенных территориях или подпор в результате создания водохранилищ.

В настоящее время быстро возрастает загрязнение вод Мирового океана нефтепродуктами. Это может приводить к сокращению испарения воды с поверхности на 10-50 %, и, естественно, существенно изменяет миграцию элементов (Дуванин, 1981).

Как своеобразные *техногенные биогеохимические барьеры* некоторые авторы рассматривают сельскохозяйственные ландшафты, занятые

определенными культурами. Сельскохозяйственные культуры, как правило, накапливают определенные химические элементы.

По аналогии с термином «социальная миграция химических элементов» В.А. Алексеенко (1999, 2000) предлагает дополнительно к механическим, физико-химическим и биогеохимическим барьерам выделять *социальные геохимические барьеры*. Этим термином он предлагает именовать зоны складирования и захоронения промышленных и бытовых отходов. Основными геохимическими особенностями «социальных барьеров» являются: образование концентраций химических элементов различных генетических ассоциаций; значительную неравномерность распределения химических элементов и участков с различной геохимической обстановкой; а также высокая концентрация техногенных соединений, не имеющих природных аналогов.

Совмещение двух или нескольких различных техногенных барьеров приводит к формированию техногенных комплексных барьеров. Техногенные комплексные барьеры распространены также широко, как и природные. В качестве примера можно рассматривать процесс возникновения различных классов техногенных барьеров у плотин, перегораживающих реки. Как уже отмечено выше, сначала формируется техногенный механический барьер, концентрирующий обломки горных пород, минералов и взвешенные частицы. Эти частицы обладают высокими сорбционными свойствами и формируют сорбционный барьер. К плотине постепенно сносятся водоросли с территории водохранилища, что приводит к образованию биогеохимического барьера. Отмершие водоросли, попадая в донные осадки, служат источником органики. В результате этого процесса в донных отложениях формируется восстановительный глеевый, а при наличии сульфатов – сероводородный барьер (Алексеенко, 2000).

2.3. Искусственные геохимические барьеры

Определение «искусственных барьеров» пока не дано, однако ряд авторов используют этот термин по аналогии с другими терминами, содержащими прилагательное искусственный. Например, термин искусственные грунты в инженерной геологии подразумевает горные породы и почвы, которые сознательно переделаны человеком при решении различных инженерных задач или подверглись переработке в результате хозяйственной деятельности людей (Сергеев, 1978).

Автор под термином «искусственные геохимические барьеры» подразумевает такие барьеры, которые целенаправленно созданы в результате деятельности человека.

2.3.1. Применение искусственных геохимических барьеров для охраны окружающей среды

Разработка методов улучшения экологической ситуации до последнего времени проводилась в основном путем совершенствования технологических схем предприятий (совершенствование систем очистки сбросов и выбросов, переработка отходов и т.д.). Наиболее важным и перспективным для развития этого направления несомненно является создание безотходных технологий. Однако, быстрый переход к безотходным технологиям в нашей стране маловероятен, так как для этого необходимы огромные капиталовложения. В период перехода от современного состояния технологий к безотходному варианту возникает задача обеспечения минимального техногенного воздействия промышленности на окружающую среду и, в том числе, на подземные и поверхностные воды, являющиеся важнейшим ее компонентом (Свиточ и др., 1992).

В последние десятилетия для защиты окружающей среды от загрязнения наметилась тенденция использования геохимических методов. Наиболее важным в этом направлении может явиться целенаправленное создание искусственных геохимических барьеров. Применение для защиты окружающей среды искусственных геохимических барьеров в ряде случаев позволяет отказаться от строительства сложных очистных сооружений и проведения дорогостоящих природоохранных мероприятий. Использование геохимических барьеров по сравнению с существующими методами требует значительно меньше затрат.

Сущность методов защиты окружающей среды от загрязнения с применением геохимических барьеров заключается в переводе загрязняющих компонентов в малоподвижные формы. При этом возможно использование, как существующих природных геохимических барьеров, так и целенаправленное создание искусственных барьеров. В качестве материалов для создания барьеров, в зависимости от состава загрязнителей, могут применяться природные образования (грунты, горные породы и т.д.) или иные вещества, например, производственные отходы. При выборе участков складирования или сброса отходов локализация загрязнителей может осуществляться за счет учета природных геохимических особенностей грунтовой толщи (Сергеев и др., 1992).

Накопленный к настоящему времени опыт в этой области позволяет говорить о возможности использования для защиты подземных и поверхностных вод от загрязнения искусственных барьеров различных классов.

Искусственные механические барьеры нашли применение для очистки сточных вод промышленности от взвешенных частиц. Известны способы очистки сточных вод от грубых и тонких взвесей путем создания грунтовых фильтров на предприятиях угольной промышленности (Лесин, 1986). 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.

Для защиты подземных и поверхностных вод наиболее часто применяются искусственные физико-химические барьеры. Техногенные геохимические барьеры щелочного класса нашли применение для защиты подземных и поверхностных вод от загрязнения. Так, в Молдавии применение медьсодержащих пестицидов для обработки виноградников от вредителей привело к значительному загрязнению почв, подземных и поверхностных вод. На пути миграции Си предложено создавать щелочной геохимический барьер с использованием карбонатов (Перельман, 1989).

В районах добычи и переработки сульфидных руд развивается сернокислородное загрязнение окружающей среды. Основными источниками загрязнения являются карьеры, шахты, отвалы, обогатительные фабрики, склады концентратов и др. Подземные и поверхностные воды загрязняются сернокислыми растворами металлов. Известны случаи использования карбонатного материала, в частности известняков, для осаждения тяжелых металлов на щелочном геохимическом барьере. Так, Д.В. Макаров и др. (1999) для снижения отрицательного воздействия на окружающую среду продуктов окисления сульфидов горнопромышленных отходов предлагают создание искусственных щелочных барьеров с использованием карбонатов, в первую очередь кальцита.

Г.А. Леоновой и В.А. Бычинским (1999) предложена физико-химическая модель очистки сточных вод Селенгинского целлюлозно-картонного комбината на 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 охраны окружающей среды от загрязнения часто используются сорбционные барьеры (Защита подземных вод от загрязнения, 1992). При выборе участков складирования отходов предприятий учитываются геохимические особенности пород верхней части разреза (зоны аэрации), которые можно рассматривать как естественный барьер на пути миграции токсичных элементов (Думцев и др., 1992). Подземные воды более защищены на тех участках, где в основании шламохранилищ залегают глинистые грунты, обладающие высокими сорбционными свойствами по отношению к загрязнителям, содержащимся в отходах. При отсутствии природных сорбционных барьеров на пути миграции загрязнителей, в основании хранилищ отходов часто создают искусственные экраны из глинистых грунтов. Подбор материала для создания экрана осуществляется таким образом, чтобы кроме противofильтрационных функций он обладал бы высокими сорбционными свойствами к определенному набору загрязнителей.

В качестве материала для создания искусственных сорбционных барьеров могут использоваться не только природные образования, но и синтетические вещества. Так, сотрудники лаборатории Охраны геологической среды МГУ предлагают при создании искусственных геохимических барьеров на пути техногенной миграции в качестве реагента использовать силикатные гели, широко применяемые в технической мелиорации пород. Результаты их исследований показали, что создание барьеров из силикатных гелей на пути техногенных потоков загрязнения 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 к использованию гелево-

силикатный экран для очистки промышленных отходов, содержащих тяжелые металлы (Лапицкий и др., 1992, Боткин и др., 1992).

Искусственные биогеохимические барьеры также могут применяться для защиты окружающей среды от загрязнения. Так, известны способы микробиологической очистки подземных вод и промышленных и бытовых стоков. Для рекультивации породных отвалов широко применяется их озеленение. Применение искусственных комплексных барьеров особенно актуально в тех случаях, когда спектр загрязнителей не позволяет защитить подземные и поверхностные воды с помощью создания какого-либо одного вида барьеров.

2.3.2. Применение искусственных геохимических барьеров в других отраслях

Техническая мелиорация пород. Учение о геохимических барьерах нашло свое применение в инженерной геологии. Наибольшее значение оно приобрело в таком ее направлении, как техническая мелиорация грунтов. Так, при разработке геолого-минералогических основ инъекционного закрепления пород С.Д. Воронкевич использовал понятие о геохимических барьерах. Сходство геохимии некоторых эпигенетических процессов с физико-химической сущностью инъекционного закрепления позволило ему при разработке методов улучшения физико-механических свойств грунтов использовать метод аналогий.

Образование природных флюидов в гипергенных условиях, их метаморфизация и выпадение твердых веществ в результате изменения геохимической обстановки, т.е. на геохимическом барьере, нередко сопровождается цементацией пород. Им выявлены наиболее целесообразные процессы и явления, контролирующие уплотнение и цементацию отложений, как в природных, так и в техногенных условиях. Это гидратация и гидролиз

силикатов, поведение кремнезема и глинозема в коллоидно-дисперсном состоянии, конденсация органических соединений, обладающих высокой клеящей способностью (Техническая мелиорация пород, 1981).

Конечно, по ряду вполне очевидных причин, при искусственном закреплении пород невозможно полностью воспроизвести природную обстановку. Поэтому используемые инъекционные растворы могут существенно отличаться от природных флюидов как по составу, так по состоянию и концентрации. Сохраняется только общая аналогия физико-химических процессов, приводящих к необходимому улучшению свойств пород. Повышенные, по сравнению с природными флюидами, концентрации растворенного или взвешенного вещества в инъекционных растворах необходимы для сокращения времени перехода в твердообразное состояние благодаря действию веществ-отвердителей либо вследствие взаимодействия с твердой или жидкой фазой инъецируемых пород.

Для создания искусственных грунтов с заданными свойствами при необходимости применяются комплексные методы. В этом случае кроме вяжущих добавок в грунт могут вноситься и другие реагенты, для уменьшения его физико-химической активности (Сергеев, 1978).

Другим применением искусственных барьеров в технической мелиорации грунтов может служить их использование при создании противofiltrационных завес гидротехнических сооружений. Роль таких завес сводится к обеспечению безопасного режима фильтрации, который сводит к минимуму возможность развития процессов растворения и суффозии пород и влечет снижение потерь из водохранилища.

Поиски и разработка месторождений полезных ископаемых. Высокая степень геологической и геохимической изученности территории в настоящее время практически исключает возможность открытия промышленных месторождений, проявленных на дневной поверхности в виде коренных выходов, рудных свалов или богатых вторичных ореолов рассеяния. В связи с

этим, в настоящее время большое значение при поисках и разведке месторождений полезных ископаемых приобретает изучение геохимических барьеров, расположенных на пути миграции элементов от рудного тела. К.И. Лукашевым и др. (1967^{1,2}, 1977) изучались различные геохимические барьеры при поисках месторождений полезных ископаемых на территории Белоруссии. Важно изучение геохимических барьеров при поисках месторождений золота (Миляев и др., 1999, Зеликсон, 1999, Зеликсон и др., 1999), платины (Ковалевский, 1999), урана (Перельман, Левин, 1999) и многих других элементов. В.К. Лукашев для поисков месторождений полезных ископаемых предложил использовать искусственные геохимические барьеры.

В ряде случаев искусственные геохимические барьеры могут применяться и при разработке месторождений полезных ископаемых. Так, искусственные геохимические барьеры могут использоваться для извлечения золота при разработке аллювиально-техногенных отложений (Наумов, 1994, Генералов, Наумов, 1998).

Учение о геохимических барьерах нашло свое применение при добыче полезных ископаемых методом техногенного выщелачивания руд. Сущность этих методов заключается в переводе добываемого элемента в массиве пород в подвижное состояние, его миграция с природным или техногенным потоком и последующая концентрация на геохимическом барьере. Еще в древности таким методом добывались рассолы, с целью последующего получения на испарительном барьере поваренной соли. В настоящее время с помощью закачки в скважины воды добывают каменную и калийную соли, другие легкорастворимые компоненты. Примерно шестая часть меди в мире добывается методами подземного и кучного выщелачивания (Перельман, 1989). С помощью этих методов эффективна добыча U, Mo, Pb, Zn, Mn, Ni и некоторых других элементов.

Подземное и кучное выщелачивание применяется при разработке месторождений золота. Схема применения метода включает обработку

золотосодержащих пород выщелачивающими растворами для перевода золота в подвижное состояние. Обработка может происходить в течение нескольких десятков дней, после чего золото осаждают из раствора на искусственных физико-химических барьерах (сорбция, электролиз и др.). Применение метода в нашей стране и за рубежом позволяет разрабатывать мелкие и очень мелкие месторождения, делает рентабельным извлечение золота из малопродуктивного минерального сырья (Мосинец, 1996, Тедеев, Коробанов, 1996, Забельский, Воробьев, 1996, Седельникова, 1996). При применении данного метода необходима организация мероприятий по охране окружающей среды, т.к. в качестве реагента могут применяться цианиды, тиокарбамиды и другие соединения. Эти соединения при взаимодействии с ионами тяжелых металлов образуют трудноразрушаемые комплексы, что существенно увеличивает миграционную способность токсичных элементов (Кулешова и др., 1992¹). Природоохранные мероприятия, при применении метода подземного и кучного выщелачивания, могут быть организованы на основе создания искусственных геохимических барьеров (Кулешова и др., 1992²).

Формирования техногенных месторождений полезных ископаемых. Еще в древности люди научились отгораживать небольшие участки моря, в которых на испарительном барьере осаждалась поваренная соль.

В настоящее время, в условиях ухудшения состояния минерально-сырьевой базы, возникает необходимость в стратегическом развитии горных технологий (Трубецкой, 1990). Основой совершенствования горных технологий К.Н. Трубецкой и А.Е. Воробьев (1999) предлагают избрать принцип «воспроизводства».

Воспроизводство минеральных ресурсов обязано, прежде всего, процессам миграции и концентрации элементов на различных геохимических барьерах. В настоящее время существует возможность целенаправленного формирования техногенных месторождений полезных ископаемых на природных или специально созданных искусственных геохимических барьерах.

Примером применения механических барьеров для этих целей может служить формирования техногенных месторождений в зоне приобья. Под воздействием волн происходит дифференциация труднорастворимого складированного сырья по плотности слагающих его минералов, а, следовательно, и по содержанию полезного компонента. Использование механических барьеров водных потоков возможно для получения обогащенного концентрата благородных металлов.

Для создания искусственных физико-химических барьеров при формировании техногенных месторождений возможно использование как образующихся непосредственно в горном массиве минеральных кислот, щелочей, солей металлов или комплексных соединений, так и специально подаваемые растворы реагентов. С учетом значительной продолжительности формирования месторождений предпочтительнее использование природных реагентов. В ряде случаев при создании техногенных месторождений возможно использование электрического тока.

Формирование техногенных месторождений возможно на земной поверхности в уже имеющихся техногенных минеральных объектах – отвалах металлосодержащих пород и некондиционных руд (Трубецкой, Воробьев, 1995). Складирование производится таким образом, чтобы обеспечить природное выщелачивание металлов из слоя металлосодержащих пород, миграцию металлоносных растворов и последующую концентрацию металлов в слое некондиционных руд. Повышение содержания металлов в этом слое до промышленной кондиции переводит техногенный минеральный объект в категорию техногенного месторождения. Так существует возможность целенаправленного формирования техногенных россыпных месторождений золота, путем образование концентраций на геохимических барьерах (Наумов, Наумова, 1997).

Наиболее существенным аспектом стратегии воспроизводства минерального сырья на основе создания искусственных барьеров является

осуществление процесса непосредственно в недрах Земли. Это может исключить необходимость в извлечении значительных объемов вмещающих пород или некондиционной горной массы (Трубецкой, Воробьев, 1999¹).

Источниками энергии при формировании техногенных месторождений могут служить солнечное излучение, живое вещество, гравитационные силы, экзотермические реакции, электрический ток, энергия радиоактивного распада, горное давление, внутрисластовая энергия, температура недр (Трубецкой, Воробьев, 1999²).

Для улучшения исходного качества минерального сырья возможно использование различных групп микроорганизмов, которые могут играть значительную роль в растворении, миграции и концентрации химических элементов. Одним из методов, применяемых для переработки металлосодержащих горных пород, является метод внутриотвального бактериального обогащения (Е.В. Хотченков, 1999). Сущность метода заключается во внесении в слой горных пород с низким содержанием металлов культуры металлорастворяющих микроорганизмов, а в слой с более высоким содержанием – культуру микроорганизмов, способных осаждать металлы из мигрирующих металлосодержащих вод.

Глава 3. Методологические основы применения геохимических барьеров для охраны окружающей среды

В настоящее время геохимические барьеры довольно часто применяются для защиты окружающей среды от загрязнения. В каждом конкретном случае проводятся исследования техногенной миграции химических элементов от локальных источников загрязнения, подбирается определенный геохимический барьер для локализации загрязнителей и разрабатывается технология его применения. В ряде случаев рассматривается возможность использования имеющихся природных геохимических барьеров в местах расположения

источников загрязнения. Однако общих подходов к использованию геохимических барьеров в природоохранных целях пока не выработано. Одной из основных задач данной работы является попытка обобщения накопленного опыта и разработка методологических основ практического применения геохимических барьеров для охраны окружающей среды. При разработке методологических основ использованы материалы публикаций, а также результаты собственных исследований, представленных в главе 4.

3.1. Концепция создания искусственных геохимических барьеров для охраны окружающей среды

Методологические основы применения искусственных геохимических барьеров должны базироваться на общих подходах и принципах геохимии. Главной особенностью методологии геохимии, установленной В.И. Вернадским и А.Е. Ферсманом, является изучение миграции, в результате которой происходит концентрация и рассеяние химических элементов (Перельман, 1989). С этих позиций рассмотрим один из примеров создания искусственных геохимических барьеров для охраны окружающей среды при разработке месторождений полезных ископаемых (рис.3).

Месторождения полезных ископаемых представляют собой ярко выраженные природные геохимические барьеры, на которых формируются концентрации элементов. Хозяйственная деятельность человека, включающая разработку месторождений, многократную переработку полезных ископаемых и др., приводит к разрушению этих барьеров. Из огромного количества вещества, изымаемого из природной среды, в конечный продукт превращается 1,5-2 %. Основным следствием этого, негативного с точки зрения человека и биотических компонентов процесса, является неконтролируемая миграция элементов или, в глобальном смысле, загрязнение окружающей среды.



Рис.3. Концептуальная схема создания искусственных геохимических барьеров для охраны окружающей среды (на примере разработки месторождений полезных ископаемых)

В районах расположения источников загрязнения формируются техногенные ореолы и потоки рассеяния элементов.

Основным направлением локализации загрязнения является создание условий для концентрации химических элементов, т.е. целенаправленное формирование геохимических барьеров. Этот путь представляется наиболее естественным, т.к. воспроизводит геохимическую обстановку близкую природной, для которой характерно образование концентрации элементов-загрязнителей. Поэтому, для рассматриваемого примера сущность применения искусственных геохимических барьеров в природоохранных целях выражается в переводе элементов из состояния техногенного рассеяния к техногенной концентрации, близкой первоначальной природной.

Исходя из близости природной и техногенной концентраций (с миграционных позиций) при создании искусственных геохимических барьеров следует рассматривать их природные аналоги. Из этих же соображений концентрации элементов на искусственных барьерах в ряде случаев возможно рассматривать как формирование техногенных месторождений, разработка которых будет возможна с появлением новых технологий.

Универсальная концепция применения геохимических барьеров должна учитывать возможное разнообразие техногенной миграции. В ряде случаев загрязнители могут быть представлены искусственными веществами, которые в силу своей специфики могут не иметь аналогов концентрации на природных барьерах. В настоящее время существует около 10 млн. синтетических веществ, из которых только около 2 млн. обнаружено в природе. Однако, изучая особенности миграции этих веществ в различных геохимических обстановках, принципиально возможно создание условий для перевода их в малоподвижные формы.

На базе теории геохимических барьеров А.И. Перельмана предлагается концепция создания искусственных барьеров для охраны окружающей среды, заключающаяся в целенаправленном создании геохимических обстановок, для

которых характерно резкое снижение миграции загрязняющих веществ за счет их перевода в малоподвижные формы, с обеспечением безопасности для человека и природной среды.

Участки размещения локальных источников загрязнения и зоны их влияния накладываются на природную обстановку и могут рассматриваться как природно-техногенные системы. Одной из основных задач такого подхода является изучение структуры системы, ее составных частей и способов связи между ними. При этом в каждой системе важно выделять главные части и связи, определяющие своеобразие данной системы, учитывать, что система – это единство противоположностей. С этих позиций в рассматриваемых системах можно противопоставить две основные части: техногенную – локальный источник загрязнения, и природную – часть природной среды, на которую оказывается или предполагается воздействие этого источника. Также можно выделить основные связи между частями, объединяющие систему в единое целое. Прямой связью является техногенное воздействие локального источника загрязнения на часть природной среды, приводящее к ее техногенному изменению. Если такое изменение становится неблагоприятным для человеческого общества и нормального развития биотических компонентов, то возникает отрицательная обратная связь, выраженная в необходимости снижения техногенного воздействия.

Количественными критериями качественного изменения природно-техногенных систем являются экологические нормативы, разработанные для различных компонентов природной среды, геохимические критерии, основанные на сравнении с фоновыми и кларковыми концентрациями, а также биогеохимические критерии (Экологические функции литосферы, 2000). Установление отрицательной обратной связи, подразумевающее проведение мероприятий по снижению техногенной нагрузки на природную среду, позволяет оптимизировать природно-техногенные системы, сделать их регулируемыми.

Снижение техногенного воздействия может осуществляться различными способами. Радикальным и дорогостоящим решением, нередко применяемым в развитых странах, может быть закрытие предприятия с последующим проведением реабилитации территории. По данным В.А. Мироненко (1995) предполагаемые затраты по программе реабилитации радиоактивно загрязненных территорий в США составляют 230 млрд. долларов. Действенным, но дорогостоящим способом является также изменение технологии предприятия, применение безотходных технологий. Эффективным и экономичным способом решения проблемы, наиболее приемлемым для сложившейся экономической ситуации в нашей стране, в настоящее время является проведение природоохранных мероприятий на основе создания искусственных геохимических барьеров.

Исходя из вышесказанного, алгоритм функционирования рассматриваемых природно-техногенных систем можно представить в виде схемы, изображенной на рисунке 4. Надо заметить, что на схеме отражены лишь основные элементы структуры, имеющие значение для раскрытия методологии применения искусственных геохимических барьеров.

Рассматриваемые природно-техногенные системы являются открытыми. В них постоянно происходит техногенное и природное поступление вещества и энергии. Основными техногенными источниками вещества и энергии являются месторождения полезных ископаемых, другие источники сырья, топлива и различных используемых материалов, электроснабжение и тепловое снабжение предприятий. Природное поступление вещества и энергии в рассматриваемые системы включает поступление вещества с водными потоками и атмосферными осадками, солнечную радиацию и др. Наряду с поступлением осуществляется вынос вещества и энергии из систем, обусловленный как природными, так и техногенными процессами.

Изучение количества вещества, поступающего в систему и выносимого из нее, может дать представление об аккумуляции вещества в системе. Подобные

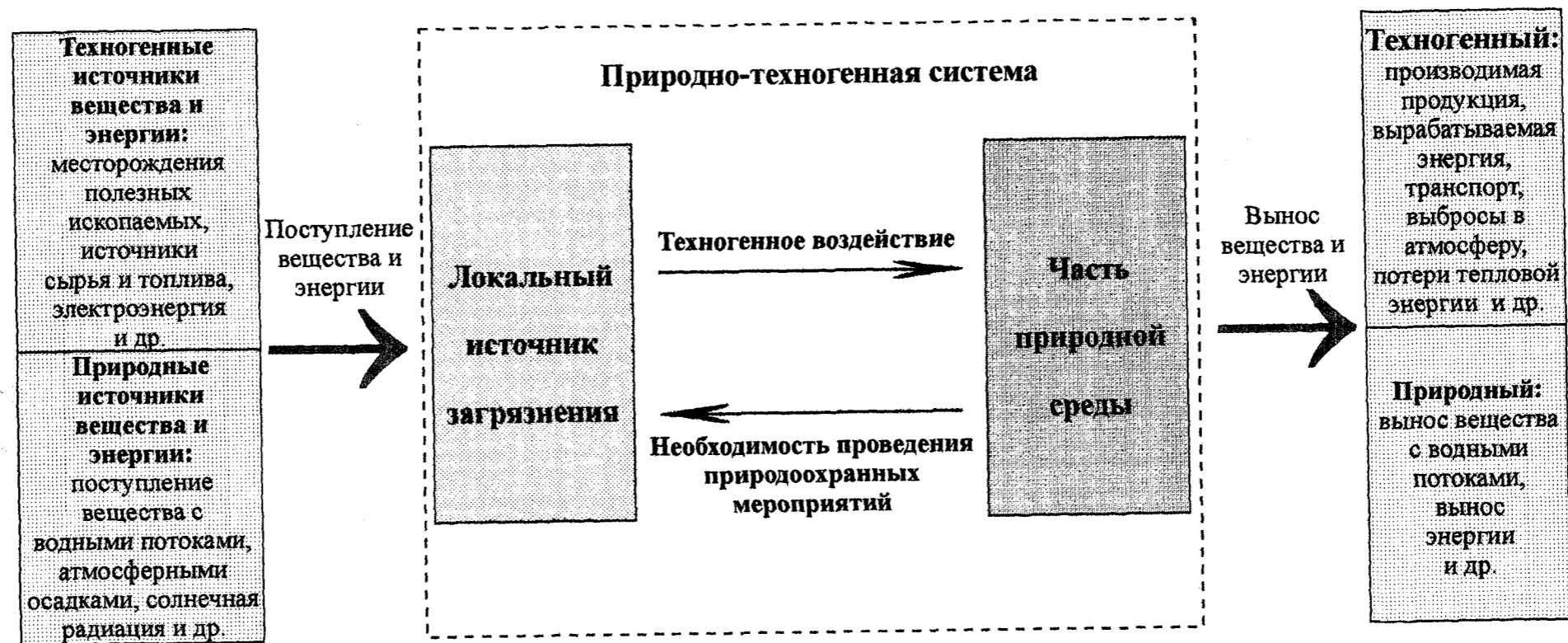


Рис.4. Схема функционирования рассматриваемых природно-техногенных систем

балансовые расчеты иногда применяются исследователями как у нас в стране, так и за рубежом для ориентировочного установления глобального, реже регионального загрязнения окружающей среды (Воробьев, 1998, Экологическая химия, 1997). Приблизительность таких расчетов для установления необходимости проведения природоохранных мероприятий на конкретных территориях объясняется: во-первых, сложностью точного учета поступающего и выносимого вещества; во-вторых, неравномерностью распределения аккумулируемого вещества в природной среде и возможностью образования опасных концентраций элементов на вредных (по А.И. Перельману) барьерах. Более точная оценка воздействия локальных источников загрязнения на окружающую среду может быть дана на основании изучения формирующихся природно-техногенных систем, а исследование поступления и выноса вещества может носить вспомогательный характер.

Таким образом, необходимость проведения природоохранных мероприятий и в частности встраивания в природно-техногенные системы искусственных геохимических барьеров может быть определена только на основании изучения этих систем с экологических позиций.

3.2. Изучение природно-техногенных систем

Изучение структуры и связей природно-техногенных систем, особенностей миграции в них элементов базируется на основных принципах геохимии систем. Рассматриваемые системы имеют ярко выраженный центр – источник загрязнения. Поэтому при их изучении целесообразно использовать подход, названный А.И. Перельманом (1987) принципом централизации. Согласно этому принципу изучение систем должно начинаться с установления и изучения центра.

3.2.1. Изучение локальных источников загрязнения

Локальные источники загрязнения обычно представляют собой промплощадки предприятий, участки складирования различных отходов, места сброса сточных вод и др. Процесс образования и движения отходов контролируется органами управления предприятий, где также накапливается и перерабатывается информация связанная с функционированием предприятия. В связи с этим начальным этапом изучения локального источника загрязнения является сбор и анализ информации. При изучении информации с точки зрения возможности применения искусственных геохимических барьеров, важными представляются сведения:

- об источнике сырья, топлива или других материалов, используемых на предприятии, их составе и объемах;
- о технологии предприятия, возможных ее изменениях;
- о составе и объемах образующихся отходов, технологиях их утилизации;
- о воздействии предприятия на окружающую среду, включая формы отчетности предприятия перед природоохранными органами.

Методы изучения информации включают сбор и проверку данных, создание баз данных, их статистическую обработку и анализ результатов.

Возможность применения искусственных геохимических барьеров также может рассматриваться для проектируемых предприятий и других планируемых источников загрязнения. В таких случаях может иметься лишь информация о планируемых источниках сырья или топлива и проектируемых технологиях производства. Данные об предполагаемых отходах часто недостаточны. Решение при выборе технологии и участков утилизации отходов, а также необходимость использования геохимических барьеров в природоохранных целях могут быть обоснованы с применением метода аналогий. Реализация этого метода в данном случае включает сбор и обработку

информации об объектах - аналогах, что подразумевает как анализ опубликованных и фондовых источников, так и получение информации непосредственно на объектах.

В ряде случаев информация об источнике загрязнения, полученная в органах управления предприятием, является достаточной с точки зрения защиты окружающей среды с помощью геохимических барьеров. Однако чаще всего требуются дополнительные полевые и лабораторные исследования. Такие исследования могут включать опробование и анализ образующихся отходов. При этом необходимо изучение механических, физико-химических и биогенных характеристик отходов. Важным является определение фазовой структуры отходов, гранулометрического состава твердой фазы, температуры, окислительно-восстановительных и щелочно-кислотных характеристик. Одной из основных задач анализа является установление фактического вещественного состава различных фаз отходов и форм нахождения химических элементов. На основании этого оценивается миграционная способность элементов в конкретных геохимических обстановках участка складирования и выделяются элементы – загрязнители, превышающие допустимые концентрации.

При проведении исследований используются стандартные методы анализа, широко применяемые в геохимии и других науках. При исследовании форм нахождения химических элементов в отходах возможно применение моделирования с применением современного комплекса программ (Леонова, Бычинский, 1997, 1999). С помощью физико-химического моделирования можно также дать анализ стабильности системы и прогнозировать возможное развитие процессов при долговременном складировании отходов.

3.2.2. Изучение природных условий

Следующим этапом изучения природно-техногенных систем является рассмотрение природных условий района размещения локального источника

загрязнения, включающее климатическую, орографическую, геологическую и гидрогеологическую характеристики территории. При этом используются стандартные методы соответствующих наук и подходы, применяемые при экологической оценке существующего состояния территории (Практическое пособие, 1998).

Необходимыми климатическими характеристиками, с точки зрения применения геохимических барьеров, являются данные по температурному режиму территории, количеству, составу и годовому распределению осадков, периоду с устойчивым снежным покровом и др. Орографическая характеристика района включает сведения о рельефе и поверхностных водных объектах района. Характеристика рельефа должна включать определение условий поверхностного стока на участках размещения источников загрязнения, выделение водоразделов и водосборных площадей имеющихся водотоков. Сведения о поверхностных водных объектах включают информацию об их использовании, необходимые гидрологические и геохимические параметры, режим поверхностных вод. Геогеологическая характеристика района подразумевает изучение верхней части геологического разреза, до глубины возможного техногенного воздействия источника загрязнения. Гидрогеологическая информация должна содержать сведения об использовании подземных вод, о водоносных горизонтах и комплексах, об областях питания и разгрузки подземных вод, направлении их движения и связи с поверхностными водами. Необходимы также гидрогеологические параметры водовмещающих и водоупорных пород, данные об уровнях и напорах и режиме подземных вод, геохимическая характеристика водоносных горизонтов и комплексов.

Источником информации характеризующей состояние природной среды района являются опубликованные источники, фондовые материалы научных, изыскательских и геологоразведочных организаций, данные территориальных органов по охране окружающей среды и др. Кроме того, для климатической

характеристики района необходимы данные наблюдений ближайших метеорологических станций и климатические справочники. Получение сведений о рельефе основывается на дешифрировании космических и аэрофотоснимков, крупномасштабных топографических карт.

При сборе информации чрезвычайно полезным является получение ретроспективных данных состояния окружающей среды района, например, до существования источника загрязнения. Сопоставление этих данных с современным состоянием территории реализует принцип историзма при изучении природно-техногенных систем.

При недостатке собранной информации о состоянии природной среды района требуется проведение комплекса дополнительных исследований, включающего полевые, лабораторные и камеральные методы. Проведение таких исследований целесообразно совместить с проведением следующего этапа изучения природно-техногенных систем, ввиду чего описание методов приведено ниже.

3.2.3. Изучение техногенного воздействия локальных источников загрязнения на природную среду

Следующим этапом изучения природно-техногенных систем является исследование прямой связи техногенной и природной частей системы, выраженной в техногенном воздействии локальных источников загрязнения на часть природной среды. При изучении техногенного воздействия с позиций возможности применения геохимических барьеров в природоохранных целях должны исследоваться подземные и поверхностные воды, горные породы и почвы. При необходимости проводятся ландшафтно-геохимические, биогеохимические и медико-биологические исследования.

Задачами данного этапа исследований являются:

- определение границ техногенных ореолов и потоков рассеяния от локальных источников загрязнения;
- выявление загрязнителей и изучение их миграции в природно-техногенных системах;
- установление уровня загрязнения компонентов природной среды;
- прогноз распространения загрязнения с учетом планируемого функционирования предприятий.

При исследовании техногенного воздействия целесообразно использовать принцип изучения зональности (Перельман, 1977), формирующейся в результате техногенной миграции элементов. Установление границ и уровня загрязнения может быть основано на выделении зон с различными техногенными изменениями природной среды под воздействием локального источника загрязнения. Как было отмечено выше, для такого выделения могут использоваться нормативные, геохимические и биогеохимические критерии (Экологические функции литосферы, 2000).

Нормативные критерии основываются на оценке медико-санитарной обстановки по геохимическим показателям и выражены предельно допустимыми концентрациями веществ в природной среде. В настоящее время действует ряд различных нормативных документов, разработанных для отдельных компонентов природной среды. Например, оценка загрязнения горных пород и почв неорганическими и органическими веществами регламентируется сборником правил проведения инженерно-экологических изысканий для строительства (СП 11-102-97, 1997). Критерии оценки степени загрязнения подземных вод в зоне влияния хозяйственных объектов регламентируются соответствующим документом, принятым Минприроды России 30 ноября 1992 г. Проведение оценки опасности загрязнения питьевой воды и источников питьевого водоснабжения основывается на критериях, рекомендованных соответствующими нормативными документами

Биогеохимические основы ..., 1993, СП 11-102-97, 1997, Предельно допустимые концентрации ..., 1983).

Геохимические критерии основаны на сравнении содержания химических элементов в оцениваемом объекте к его фоновому содержанию или кларку. Часто используется суммарный показатель содержания загрязнителей, что более приемлемо с экологических позиций. Этот показатель представляет собой сумму коэффициентов концентраций элементов, за вычетом числа элементов, уменьшенного на единицу (Экологические функции литосферы, 2000). Для определения степени загрязнения донных отложений рек тяжелыми металлами возможно использовать «игео-классы» или «индексы геоаккумуляции», которые разработаны и широко применяются в Германии (Mueller, 1979, Mueller, Foerstner, 1975).

Биогеохимические критерии основаны на принципе, согласно которому растения рассматриваются как интегральный показатель загрязнения почв и горных пород приповерхностной части литосферы. На этой основе выполняется эколого-биогеохимическое районирование территории (Ермаков, 1991, 1993, 1995).

Выделение на основании рассмотренных критериев зон с опасным уровнем техногенного воздействия должно служить основанием для принятия управленческих решений по проведению природоохранных мероприятий.

Исследование техногенного воздействия основывается на результатах анализа информации о локальных источниках загрязнения и характеристике природных условий территории, полученных на предыдущих этапах изучения природно-техногенных систем. При составлении программы исследований важно учитывать комплекс загрязнителей, характерный для данного локального источника, направление и возможность распространения загрязнения от этого источника с потоками подземных и поверхностных вод, возможность образования концентраций загрязнителей на геохимических барьерах. На этом же этапе проводится исследование недостающих параметров

природной среды, информация о которых по каким-либо причинам отсутствует.

Методика исследований. Анализ литературных источников, а также опыт, накопленный на объектах Пермской области и других регионов, делает возможным выделить комплекс основных методов исследования техногенного воздействия локальных источников загрязнения на геологическую среду. При этом среди множества использованных методов были выбраны наиболее информативные (Максимович, Блинов, 1993).

Полевые методы. При проведении полевых исследований на начальной стадии целесообразно использование геофизических методов, позволяющих оптимизировать расположение точек опробования и наблюдения. Эти методы являются относительно недорогими и несложными в применении. С учетом результатов геофизических исследований корректируется программа исследований, что позволяет проводить применение более дорогостоящих методов (бурение скважин и др.) на уровне достаточности. Среди большого разнообразия геофизических методов наиболее информативными являются прямые методы. Они основаны на непосредственном определении исследуемых параметров, либо свойств, тесно связанных с этими параметрами. Чаще всего применяются методы электроразведки, в развитие которых существенный вклад внес Б.К. Матвеев (1963, 1990). Многие из этих методов довольно широко применяются в инженерной геофизике (Огильви, 1990).

Термометрия предполагает измерение температуры подземных и поверхностных вод. Применение метода дает хорошие результаты, в случае если температура отходов или сбросов отлична от температуры природных вод, а также при поисках мест сосредоточенной разгрузки подземных вод в поверхностные водоемы и водотоки. Применение метода оптимально в комплексе с методом резистивиметрии.

Резистивиметрия основана на измерении удельного сопротивления воды, которое зависит от минерализации. Этот метод эффективно применяется при

исследовании поверхностных водоемов и водотоков. Его применение в комплексе с термометрией позволяет выделять участки разгрузки загрязненных подземных вод, что способствует оптимальному размещению точек опробования поверхностных водных объектов. Термо- и резистивиметрия не чувствительны к изменению внешних условий и позволяют получить достоверные результаты в полевых условиях.

Для исследования подземных вод может использоваться метод резистивиметрии скважин. Этот метод дает возможность выделять зоны активной циркуляции подземных вод, определять их общую минерализацию и следить за ее изменением на исследуемых территориях (Матвеев, 1963).

Метод естественного поля (ЕП) основан на исследовании самопроизвольно возникающего (естественного) электрического поля, природа которого связана с электрохимическими и электрокинетическими процессами (Матвеев, 1990). По аномалиям естественного поля можно выделять участки с более интенсивной фильтрацией подземных вод (фильтрационное поле), ориентировочно определять границы распространения подземных вод, обладающих повышенной минерализацией (диффузионное поле). Исследования возможны также и на участках дна поверхностных водоемов и водотоков. Применение метода ЕП в комплексе с термо- и резистивиметрией позволяет ориентировочно оконтуривать распространение загрязнения от локальных источников. Недостатком метода является его чувствительность к внешним условиям проведения исследований, например, к техногенным наводкам электрических полей, которые часто имеют место вблизи предприятий, работающих агрегатов и др.

Метод заряженного тела (метод заряда) применяется для определения направления и скорости движения подземных вод. Метод проводится в одиночных скважинах. Роль заряженного тела выполняет электролит, который вносится в скважину и распространяется по направлению движения потока подземных вод. Направление и скорость движения подземных вод

определяется по изменению во времени эквипотенциальных линий электрического поля, вызванного внешним источником питания. Метод ариженного тела широко применяется при изучении техногенного воздействия на природную среду, ввиду того, что загрязнение от локальных источников часто распространяется с потоком подземных вод. Метод достаточно стабилен, его использование давало хорошие результаты на различных объектах Термской области и других регионов. В ряде случаев для определения скорости движения подземных вод используется электролитический метод (Матвеев, 1963).

В зависимости от особенностей техногенного воздействия могут применяться и другие геофизические методы исследований. Так для выявления очагов радиационной опасности используется комплекс радиометрических методов. В отдельных случаях может проводиться исследование других геофизических полей.

В случае недостаточности геологической и гидрогеологической информации могут применяться методы вертикального электрического зондирования (ВЭЗ), электрического профилирования (ЭП) и другие методы геофизических исследований для уточнения геологического разреза, положения водоносных горизонтов и др.

После получения результатов геофизических исследований изучение границ и уровня техногенного загрязнения от локальных источников проводится геохимическими методами. Необходимо опробование подземных и поверхностных вод, горных пород, почв и донных отложений. Методики отбора, транспортировки и хранения проб приведены в соответствующих нормативных документах.

Проведение исследований необходимо как на загрязненных, так и на чистых участках, выявленных в результате предварительных исследований. Особое внимание должно уделяться изучению природных геохимических индикаторов, которые могут выступать как индикаторы загрязнения, в качестве

элементов, определяющих стабильность системы, или же на них могут формироваться опасные концентрации элементов.

При недостаточной изученности природных условий территории могут проводиться дополнительные исследования. Для уточнения гидрологической характеристики могут измеряться расходы водотоков, проводиться режимные наблюдения за уровнями поверхностных вод и др. Дополнительные гидрогеологические исследования могут включать опытное определение фильтрационных параметров водовмещающих и водоупорных пород (наливы в шурфы, одиночные и кустовые откачки и т.д.), наблюдения за режимом подземных вод. В отдельных случаях могут проводиться опыты с применением трассирования потока подземных вод красителями.

Лабораторные исследования включают определение состава подземных и поверхностных вод, горных пород, почв и донных отложений. Важным моментом при изучении вещественного состава является определение форм нахождения химических элементов. При определении химического состава подземных и поверхностных вод используют общий химический анализ, различные виды анализа для определения микроэлементного состава, а также специальные анализы для определения содержания загрязнителей, характерных для данного источника загрязнения.

При определении состава твердых субстратов применяются гранулометрический, минералогический, различные виды микроэлементного и рентгеноструктурный анализы. Рентгеноаморфные вещества могут анализироваться термическим и другими видами анализа. Для определения состава водорастворимых соединений пород, донных отложений и почв применяется общий химический и микроэлементный анализ водной вытяжки. Иногда существует необходимость проведения постадийных вытяжек с дальнейшим определением их состава. В ряде случаев применяются лабораторные исследования сорбционных и десорбционных свойств твердых субстратов по отношению к выявленным загрязнителям, что может

характеризовать барьерные свойства горных пород, донных отложений и почв. Для исследования донных отложений рек, в том числе и техногенных, могут использоваться шлиховой и шлихогеохимический методы (Осовецкий, 1985).

Необходимый комплекс лабораторных исследований в каждом конкретном случае определяется исходя из особенностей компонентов природно-техногенной системы, типов и форм миграции элементов и задач исследований.

Результаты исследований и прогноз развития природно-техногенных систем. Представление результатов исследований должно отображать влияние геохимических неоднородностей природно-техногенной системы на экологическое состояние исследуемой территории. Кроме традиционных форм представления результатов исследований в последнее время активно развиваются методы отображения экологической информации на эколого-геохимических картах. Согласно В.Т. Трофимову и Д.Г. Зилингу, эколого-геохимическая карта – это графоматематическая модель эколого-геохимической обстановки, дающая оценку состояния компонентов литосферы, которая определяет ее геохимическую экологическую функцию (Экологическая функция литосферы, 2000). Для представления результатов исследования техногенного воздействия локальных источников загрязнения на экологическую среду используются крупномасштабные эколого-геохимические карты масштаба 1:25000 и крупнее. При построении карт используются современные компьютерные ГИС-технологии.

Для оценки техногенного воздействия и прогноза развития природно-техногенных систем в настоящее время широко применяются методы математического моделирования. Математическое моделирование фильтрации и массопереноса позволяет проводить прогноз фильтрационных потерь из хранилищ отходов, проводить уточнение гидрогеологических параметров путем решения обратной задачи, оценивать эффективность

противофильтрационных сооружений, рассчитывать перенос загрязнителей и решать другие задачи (Шестаков, 1995, Лехов и др., 1998).

В качестве примера можно привести комплекс исследований, выполненных на промышленной площадке, расположенной на берегу оз. Гусиное в Бурятии (рис. 5). С целью оценки влияния отдельных объектов Холбольджинского угольного разреза на геологическую среду было проведено изучение района, включающее комплекс геофизических, гидрогеологических и геохимических методов. Исследование береговой зоны озера в районе предприятия для оценки его загрязнения техногенно - измененными подземными водами включало:

- исследование береговой зоны методом естественного поля (ЕП) для выявления участков сосредоточенной фильтрации по положительным аномалиям ΔU ;
- определение направления и скорости грунтового потока методом заряженного тела (МЗТ) в скважинах;
- гидрохимическое опробование грунтовых вод;
- геохимическое исследование породных отвалов предприятия, участвующих в загрязнении грунтовых вод, с изучением минерального состава, проведением рентгеноструктурного анализа и анализа водной вытяжки.

Проведенный комплекс методов исследования береговой зоны в районе предприятия позволил оценить объем грунтовых вод, разгружающихся в озеро, и выделить участки их сосредоточенной фильтрации. Установлено качество грунтовых вод и дана количественная оценка привноса загрязняющих компонентов в озеро с грунтовым потоком, выявлены факторы, влияющие на химический состав грунтовых вод. Все это позволило разработать рекомендации по проведению природоохранных мероприятий, снижающих загрязнение озера подземными водами.

При изучении влияния водоема технической воды на качество воды в озере комплекс методов исследования включал: исследование геолого-гидрогеологических условий, метод ЕП, термо- и резистивиметрию, гидрогеохимическое опробование, геофильтрационное математическое моделирование.

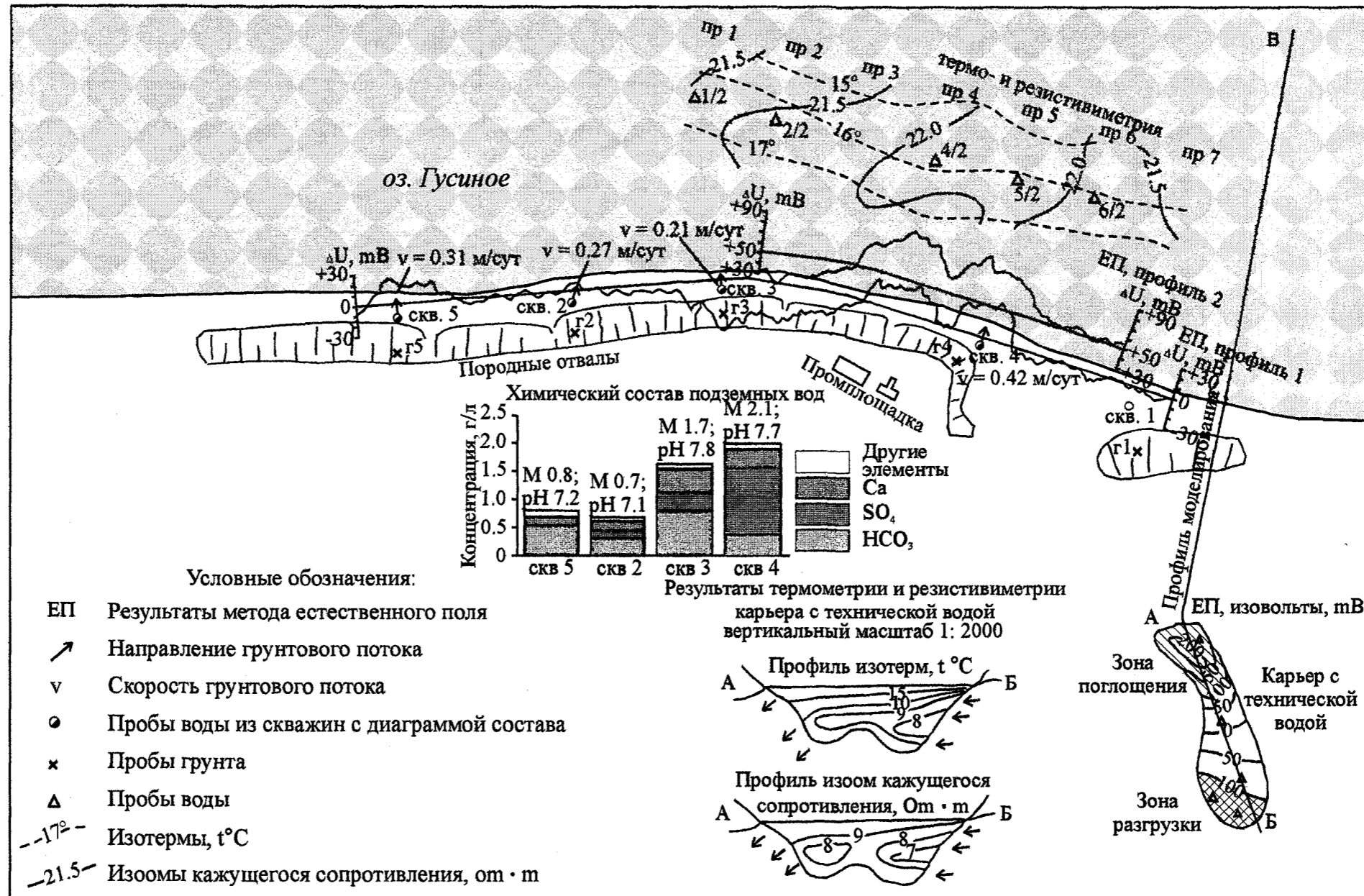


Рис. 5 Комплекс методов исследования техногенного воздействия угольного разреза Холбольджинский на оз. Гусиное

Метод ЕП проводился на акватории водоема технической воды с целью выявления зон разгрузки и поглощения через его ложе по положительным и отрицательным аномалиям ΔU . Для выявления гидрохимического режима водоема и связи с подземными водами на акватории водоема проведены термо- и резистивиметрические исследования и гидрохимическое опробование. С целью оценки характера влияния водоема на озеро составлена геофильтрационная профильная модель.

В результате проведения работ на акватории водоема установлен температурный и гидрохимический режим водоема, выделен участок разгрузки подземных вод в водоем, околонулена зона утечек воды через ложе водоема, что позволило дать рекомендации по проведению природоохранных мероприятий. Результаты математического моделирования позволили сделать вывод о том, что прогнозируемые утечки из водоема при предварительных расчетах были значительно завышены и в данном случае имеет место весьма затруднительная площадная разгрузка подземных вод. Этот вывод подтверждают также термо- и резистивиметрические исследования и гидрохимическое опробование, проведенные на озере, в результате которых сосредоточенной разгрузки подземных вод с повышенной минерализацией не выявлено.

Оценка техногенного воздействия проектируемых объектов. Для проектируемых источников загрязнения выполняется прогноз техногенного воздействия, исходными данными для которого являются изучение состояния компонентов природной среды и технологии предприятия. На основании особенностей миграции предполагаемых загрязнителей в конкретных геохимических обстановках проводится оценка устойчивости природных систем к будущему техногенному воздействию. Для этого необходимо выявление и исследование природных радиальных и латеральных геохимических барьеров, препятствующих техногенной миграции загрязнителей. Так при проектировании объектов, где миграция загрязнителей из подземные воды происходит в основном за счет инфильтрации, проводится

предварительная типизация грунтовой толщи зоны аэрации (Свиточ и др., 1992). При этом учитывается строение и мощность зоны аэрации, фильтрационные свойства слагающих ее пород и их оценка как геохимических барьеров по отношению к предполагаемым загрязнителям.

В процессе исследования определяются основные параметры геохимических барьеров – градиент, контрастность, емкость, проницаемость и продолжительность существования барьера. Для этих целей проводятся лабораторные исследования с использованием модельных растворов загрязнителей, либо отходов объектов-аналогов (Защита подземных вод от загрязнения, 1992). Возможно также проведение полевых опытных работ, применение математического моделирования и т.д.

Основными результатами, которые должны быть получены при прогнозе техногенного воздействия проектируемых объектов на окружающую среду, должны отражать:

- компоненты природной среды, которые будут подвержены техногенному воздействию;
- время достижения загрязнителями природных объектов, важных для жизни и здоровья людей, нормального развития биоты;
- максимальные концентрации загрязнителей на различных участках территории подверженной техногенному воздействию;
- максимально допустимый уровень техногенной нагрузки на природную среду от проектируемого объекта.

Если выполненный прогноз предполагает негативные изменения компонентов природной среды под техногенным воздействием проектируемого объекта, как и в случае с уже существующими локальными источниками загрязнения, требуется принятие управленческих решений по стабилизации в природно-техногенные системы искусственных геохимических барьеров или проведению других природоохранных мероприятий.

3.3. Встраивание искусственных геохимических барьеров в природно-техногенные системы

Целью встраивания искусственных геохимических барьеров в природно-техногенные системы является локализация загрязнения, распространяющегося от локального источника. Основными стадиями разработки и реализации метода защиты природной среды путем создания искусственных геохимических барьеров должны быть следующие:

- выбор геохимического барьера для перехвата загрязнителей;
- разработка способа и технологии локализации загрязнения;
- определение места искусственного барьера в природно-техногенной системе;
- встраивание искусственного геохимического барьера в природно-техногенную систему
- контроль и корректировка эффективности функционирования искусственных геохимических барьеров.

Выбор геохимического барьера для перехвата загрязнителей основывается на результатах предыдущих этапов исследований. Имеют значение вид и формы миграции выявленных загрязнителей, внутренние и внешние факторы миграции, особенности геолого-гидрогеологических, гидрологических и других условий территории.

Одной из основных задач при выборе геохимического барьера является определение геохимических обстановок, в которых снижается миграция загрязнителей и образуются их концентрации. В этой связи большое значение имеют индивидуальные геохимические особенности элементов и их соединений. Исходя из этого, начальной стадией выбора геохимического барьера является сбор геохимической информации об элементах-загрязнителях (Лукашев, Лукашев В., 1967, Иванов, 1994).

Необходимо использовать опыт, накопленный учением о месторождениях полезных ископаемых, которые представляют собой типичные природные геохимические барьеры. Используя метод аналогий можно достаточно достоверно прогнозировать образование концентраций загрязнителей на искусственных геохимических барьерах, создавать условия для их эффективного и долговременного действия. Также необходимо изучение опыта использования подобных искусственных геохимических барьеров по опубликованным и фондовым источникам.

Выбор для физико-химических барьеров может основываться на разработанных А.И. Перельманом классификациях: «геохимической классификации элементов по особенностям техногенной миграции» (см. рис. 1) и классификации «типов концентраций элементов на геохимических барьерах биосферы» (см. табл. 3). Зная перечень выявленных загрязнителей и физико-химические параметры миграционного потока, выбирается геохимический барьер, на котором будут концентрироваться загрязнители. При этом должна проводиться предварительная техническая и экономическая оценка возможности создания такого вида барьера в условиях конкретной природно-техногенной системы.

После выбора одного или нескольких альтернативных видов геохимических барьеров производится разработка способа и технологии локализации загрязнения. Одним из важных моментов является выбор материала для создания искусственного геохимического барьера. Возможно применение, как природных материалов, так и искусственных образований. В качестве природных материалов в зависимости от выбранного барьера могут рассматриваться различные горные породы, почвы, микроорганизмы и растения. Для создания искусственных механических барьеров наиболее часто применяются обломочные породы – галечники, гравий, пески, их неокатанные аналоги и смеси (Лесин, 1986, Maximovich, Blinov, 1996, 1997, Леонтьев, Бессонов, 1998). В качестве материала для физико-химических барьеров

щелочного класса применяются в основном карбонатные породы, чаще всего известняки, как наиболее химически активные (Леонова, Бычинский, 1997, Максимович, Блинов, 1998, Макаров и др., 1999, Блинов, 2000). Для создания сорбционных барьеров наиболее часто используются глинистые породы, торфяники, цеолиты, илы, почвы (Перельман, 1989, Защита подземных вод от загрязнения, 1992).

Среди искусственных образований для создания барьеров экономически оправдано использовать производственные отходы. Такими отходами могут быть отсев дробильных установок по производству щебня карбонатных пород, отходы содового производства, золошлаковые отходы, отходы производства активированного угля, пиритные огарки и другие виды отходов (Максимович, Блинов, 1998, Леонова, Бычинский, 1999, Шумилова и др., 1999, Осовецкий и др., 1999).

Кроме производственных отходов для создания барьеров могут использоваться и другие искусственные материалы. Известны случаи применения силикатных гелей (Лапицкий и др., 1992, Боткин и др., 1992), соединений бария (Максимович, Блинов, 1992, 1994, 1995, Блинов, 2000) и других соединений.

При выборе материала для создания искусственных барьеров необходимо руководствоваться следующими основными критериями:

- искусственный барьер из выбранного материала должен эффективно перехватывать выявленные загрязнители и удерживать их в течение расчетного времени эксплуатации;
- выбранный материал должен иметь относительно невысокую стоимость;
- материал не должен являться дополнительным источником загрязнения.

Первоначально может быть выбрано несколько альтернативных материалов с последующей их отбраковкой после проведения лабораторных исследований и расчетов.

Важным моментом при разработке способа локализации загрязнения является проведение лабораторных исследований, задачей которых является изучение свойств выбранного материала по отношению к выявленным загрязнителям (Sergeev et al., 1999). Комплекс лабораторных исследований может включать проведение опытов, как с модельными растворами загрязнителей, так и отходами предприятия. При необходимости исследуются гранулометрический и вещественный состав выбранного материала, его фильтрационные и другие свойства. Условия проведения опытов должны быть максимально приближены к условиям, которые сформируются после встраивания в природно-техногенную систему искусственного геохимического барьера.

Для проверки эффективности и внесения корректировки при разработке метода могут проводиться опытные натурные исследования, задачей которых является моделирование работы искусственного геохимического барьера в природно-техногенной системе. Такие исследования обычно заключаются в очистке небольших, относительно всего объема, частей отходов. Так, если разрабатывается способ очистки сброса предприятия, то отделяется часть сброса с небольшим дебитом и проводятся опытные натурные работы (Максимович, Блинов, 1995).

Важным моментом является определение места искусственного геохимического барьера в природно-техногенной системе. Мигрирующие в результате техногенеза элементы рано или поздно концентрируются на геохимических барьерах. Такая концентрация может происходить на значительном удалении от источников загрязнения. Вследствие этого загрязнение может охватывать значительные территории, оказывая негативное влияние на экологическую ситуацию. Учитывая то, что мигранты распространяются в основном с потоками подземных и поверхностных вод, загрязнению часто подвергаются водные объекты используемые для водоснабжения, рыбохозяйственных и др. целей. В связи с этим концентрация

элементов, вовлеченных в техногенную миграцию, наиболее желательна вблизи источников загрязнения, т.е. на участках добычи и первичной переработки полезных ископаемых, местах размещения отходов энергетики и транспорта и т.д. Эти участки уже нарушены в результате хозяйственной деятельности человека, в большинстве случаев не являются селитебными территориями и не используются для каких-либо других целей (сельскохозяйственное использование, водоснабжение и др.).

На основании проведенных лабораторных и натурных исследований, а также результатах исследования природно-техногенных систем рассчитываются необходимые параметры геохимического барьера – градиент, контрастность, емкость, проницаемость. Разрабатывается конструкция искусственного геохимического барьера и технологическая схема его применения, дается прогноз его устойчивости в течение расчетного срока эксплуатации. Выполнение такого прогноза возможно с применением математического моделирования.

При благополучном прогнозе и экономической рентабельности способа локализации загрязнения принимается решение по созданию искусственного геохимического барьера. Экономическую рентабельность В.А. Мироненко (1998) предлагает определять из соотношения затрат альтернативных вариантов, которыми могут быть локализация загрязнения, отказ от хозяйственной деятельности, с последующей реабилитацией территории, отселение населения и т.д. Перед началом работ должны быть выработаны рекомендации по созданию и эксплуатации искусственного геохимического барьера, а также разработана система контроля эффективности применяемого способа защиты природной среды от загрязнения.

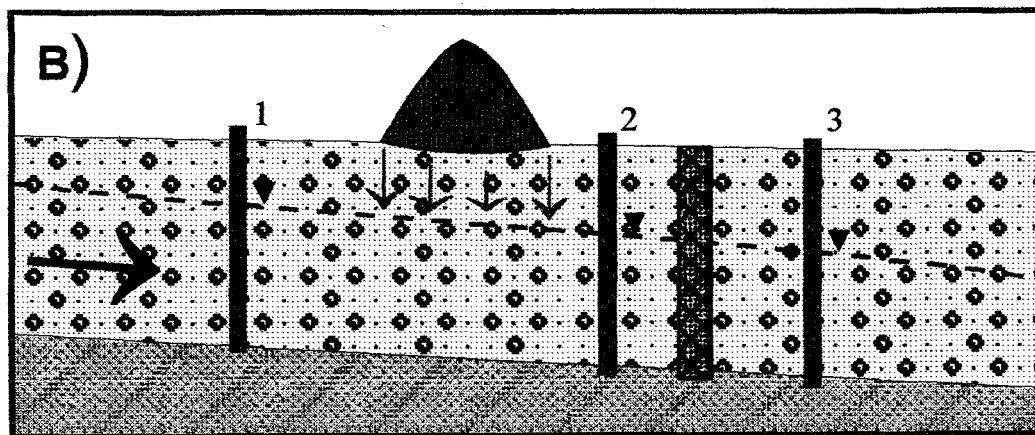
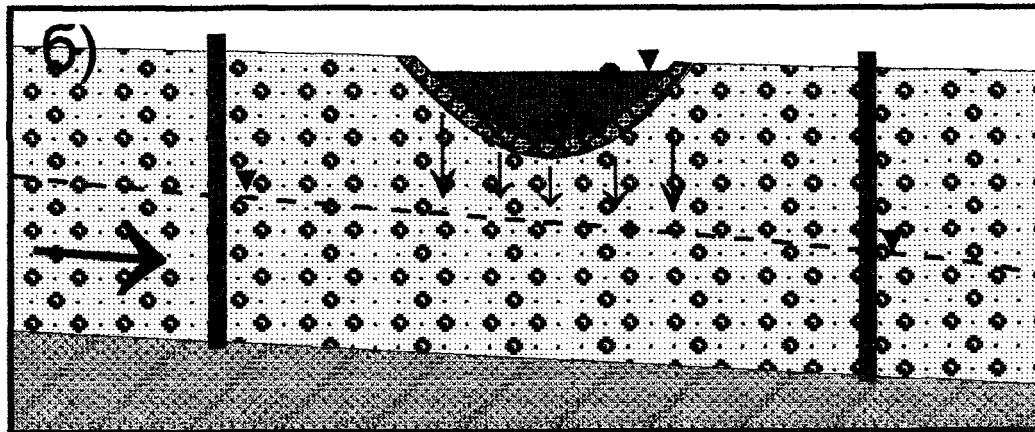
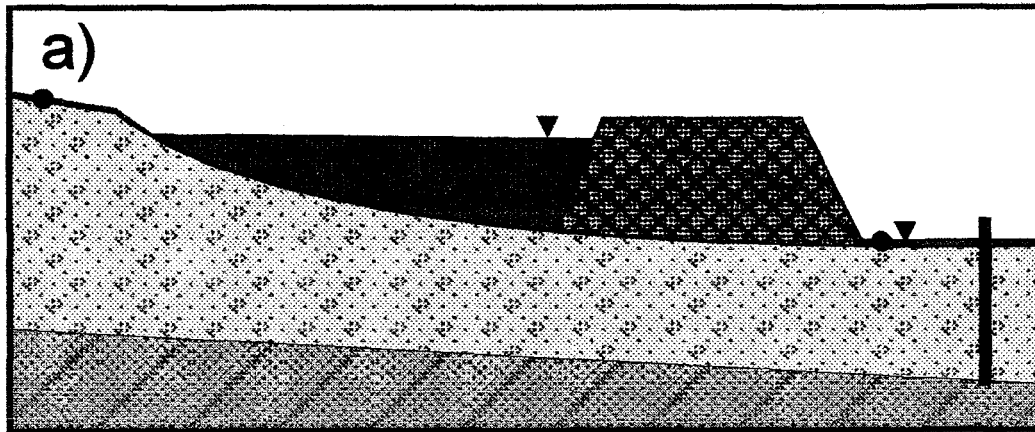
3.4. Мониторинг природно-техногенных систем с встроенными искусственными геохимическими барьерами

Основными задачами организации мониторинга являются систематический контроль эффективности функционирования встроенных геохимических барьеров и состояния природно-техногенной системы, а также своевременное принятие мер по недопущению загрязнения окружающей среды.

Контроль эффективности функционирования искусственных геохимических барьеров включает систематические наблюдения за входными и выходными параметрами миграционных потоков. В качестве входных параметров должны рассматриваться объем и состав техногенных потоков поступающих к барьеру от источника загрязнения, внешние факторы миграции (температура, рН, Eh и др.). Также должен осуществляться контроль фоновых характеристик природных водных потоков, на которые накладывается техногенная нагрузка от локального источника загрязнения. Контроль выходных параметров включает наблюдения за качеством подземных и поверхностных вод после прохождения искусственного геохимического барьера.

Рассмотрим несколько вариантов организации пунктов наблюдения для простых геолого-гидрогеологических условий, наиболее типичных источников загрязнения и применяемых конструкций искусственных геохимических барьеров.

На рисунке ба представлена схема очистки сброса предприятия с помощью искусственного геохимического барьера, выполненного в виде фильтрующей дамбы. В данном случае должны контролироваться объем и состав водосброса, уровень воды в верхнем бьефе дамбы, а также объем и состав профильтровавшейся через тело барьера воды. Наблюдения за объемом и составом сбрасываемых вод особенно важны, если схема очистки включает дозирование реагентов, добавляемых непосредственно в водоотлив. В случае



Условные обозначения:






-  - источник загрязнения
-  - искусственный геохимический барьер
-  - направление водного потока
-  - место контрольных наблюдений
-  - наблюдательная скважина

Рис. 6. Схема контроля эффективности функционирования искусственных геохимических барьеров

возможности загрязнения подземных вод при реализации данной схемы очистки, оборудуются наблюдательные скважины для контроля их качества.

На рисунке б₆ представлена схема защиты подземных вод с помощью искусственного барьера-экрана, выполненного в основании хранилища отходов. Непосредственно в карте хранилища осуществляется контроль за уровнем и составом отходов. Также фиксируется объем поступающих в карту отходов. Наблюдения за уровнем и составом подземных вод ведутся в скважинах, расположенных выше (1) и ниже (2) по потоку подземных вод от шламохранилища.

На рисунке б_в представлена схема очистки подземных вод на участке размещения отвалов твердых отходов. Контроль эффективности функционирования искусственного геохимического барьера в данном случае включает наблюдения за уровнем и составом подземных вод в скважинах, расположенных выше и ниже отвала по потоку, а также в скважинах, размещенных ниже барьера. Наблюдения в первой группе скважин дают представление о фоновом режиме подземных вод, во второй – фиксируется загрязнение от локального источника. В третьей группе скважин осуществляется контроль за качеством подземных вод после их очистки.

Организованная система контроля должна обеспечивать информацией, на основании анализа которой могут приниматься управленческие решения. В случае если наблюдаемые выходные параметры неблагоприятно отличаются от прогнозных, то принимаются конкретные меры по повышению надежности защиты геологической среды от загрязнения. Такие меры могут включать наращивание тела барьера, внесение изменений в технологию перехвата загрязнителей, предварительную подготовку отходов к утилизации, снижение количества утилизируемых на данном объекте отходов и т.д.

В ряде случаев, кроме наблюдений непосредственно на участках расположения искусственного геохимического барьера, требуется организация мониторинга состояния природно-техногенной системы. Например, на уже

загрязненных территориях необходимы наблюдения для определения масштабности процессов самоочищения после снятия техногенной нагрузки. Если характер деструкции загрязнения неудовлетворителен, то могут быть приняты решения по реабилитации территории.

В зависимости от конкретных задач наблюдения могут вестись за режимом подземных и поверхностных вод, за изменением состава пород и донных отложений и т.д. Для организации мониторинга необходимо, руководствуясь соответствующей документацией (Положение ..., 1994, Мониторинг ..., 1998, Методические основы ..., 1987, и др.) и исходя из особенностей природно-техногенной системы, обосновать режимную сеть наблюдений, перечень контролируемых параметров и периодичность осуществления наблюдений.

Обработку и анализ данных мониторинга возможно проводить с использованием математического моделирования (Лехов и др., 1999, Максимович и др., 1999). На основании данных исследований создается постоянно действующая модель природно-техногенной системы. Все получаемые данные заносятся в фактографическую базу данных, на основе которой формируется картографическая база данных месторождения для моделирования. На основании результатов мониторинга принимаются решения и разрабатываются мероприятия, направленные на улучшение состояния природно-техногенной системы.

Таким образом, основными этапами применения искусственных геохимических барьеров в природоохранных целях являются изучение природно-техногенных систем (включающее изучение локальных источников загрязнения, природных условий и техногенного воздействия этих источников на компоненты природной среды), принятие решения по локализации загрязнения, встраивание в природно-техногенную систему искусственного барьера, контроль и корректировку эффективности его функционирования. Структура применения искусственных барьеров приведена на рисунке 7.

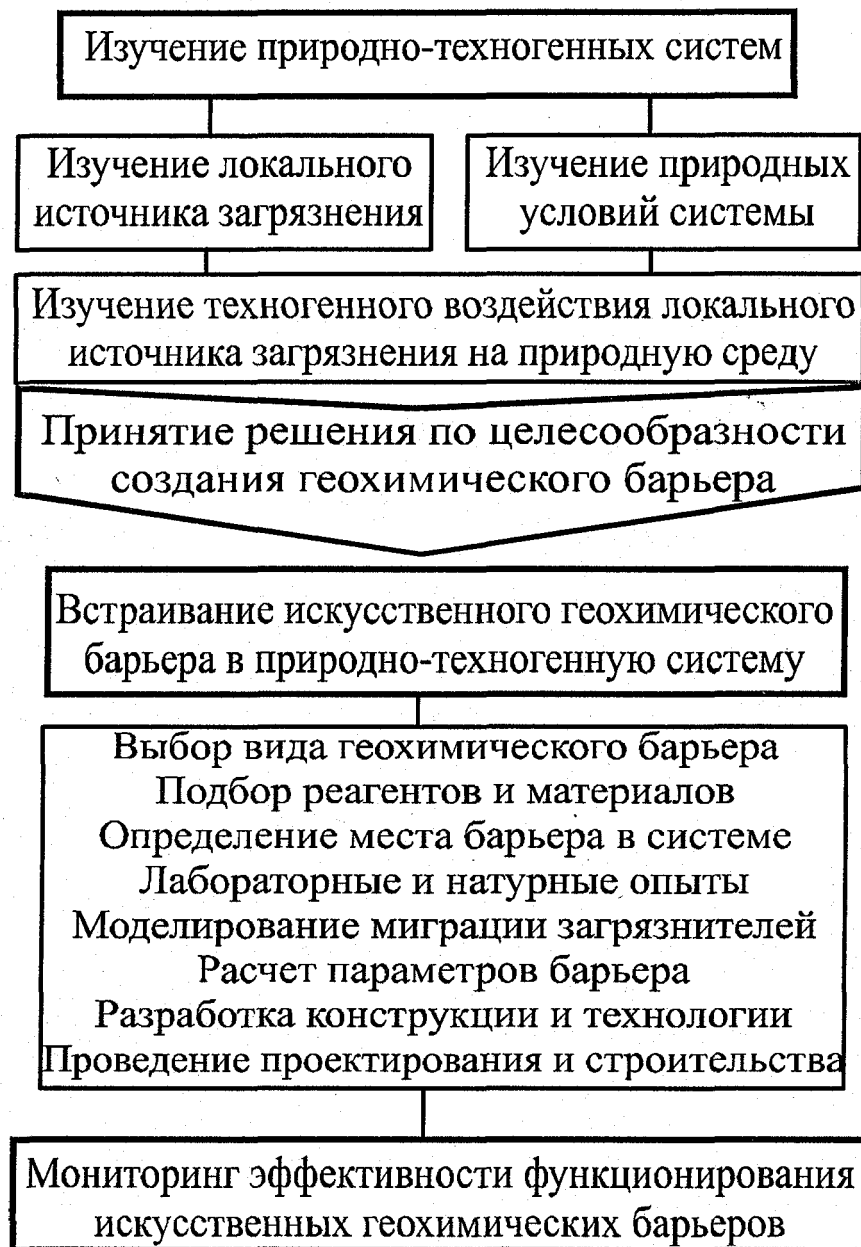


Рис.7. Основные этапы создания искусственных геохимических барьеров

Глава 4. Применение геохимических барьеров для охраны окружающей среды на объектах горнодобывающей, угольной, химической и металлургической отраслей промышленности

Разработанные методологические подходы опробованы на конкретных промышленных объектах, на каждом из которых проводилось изучение источников загрязнения и природных условий участков их размещения. При изучении техногенного воздействия применялся рассмотренный выше комплекс исследований.

4.1. Снижение содержания взвешенных частиц в дренажных стоках при разработке месторождения алмазов

Значительный ущерб окружающей среде при разработке россыпных месторождений оказывает сброс сточных вод с большим количеством взвешенных частиц. Технологический процесс разработки месторождений и извлечения алмазов заключается в максимальной дезинтеграции пород россыпей, что существенно замедляет применяемую обычно очистку сточных вод методом осаждения и делает отстойники малоэффективными. Химические и физико-химические способы очистки требуют значительных затрат и их применение влечет за собой поступление в геологическую среду дополнительных компонентов. Одним из возможных способов удаления взвешенных частиц могут быть искусственные механические барьеры, предусматривающие фильтрацию дренажных стоков через грунтовые фильтры. Природными аналогами таких барьеров могут служить процессы коагуляции порового пространства крупнообломочных грунтов аллювиальных отложений глинистым материалом при изменении режима рек.

Источник загрязнения. Разработка месторождений алмазов в Красновишерском районе Пермской области производится дренажным и

гидромеханическим способами. Основными производственными объектами являются: драга № 119 – на р. Северный Колчим; № 141 – в верховьях р. Рассольная; № 142 – на р. Илья Вож; № 148 – на р. Большой Щугор; сезонная обогатительная фабрика (СОФ) на р. Ефимовка. В результате деятельности этих объектов в долине реки формируются валунно-галечные и песчано-глинистые породные отвалы, высота которых обычно составляет первые метры. В речную воду поступает большое количество взвешенных частиц. С целью поддержания необходимого уровня воды для плавучих драг на реках ведется сооружение плотин.

Характеристика природных условий. Геологический разрез бассейна р. Вишеры, где разрабатываются россыпные месторождения алмазов, представлен 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 (Максимович Г.А., 1963). С перекрытым подаллювиальным и подфлювиогляциальным карстом связаны погребенные месторождения алмазов в эрозионно-карстовых депрессиях (Степанов, 1973, 1974).

Формирование эрозионно-карстовых депрессий и их заполнение рыхлыми отложениями происходило в мезозое и кайнозое. В эрозионно-карстовых депрессиях встречены флювиальный, склоновый и контактово-карстовый типы отложений. Отложения представлены разнообразными обломочными нецементированными породами с различной степенью окатанности и размерности частиц, в зависимости от их генетического типа.

Петрографический состав обломков мало меняется в различных генетических типах отложений. В целом преобладают песчаники, кварцито-песчаники, кварц, кремь, известняки, доломиты.

В песчаной части отложений эрозионно-карстовых депрессий преобладающей является легкая фракция. Состав ее довольно однообразен. Основное место занимает кварц. В значительно меньшем количестве

встречаются ожелезненный кварц, кальцит, доломит, кварцевый микропесчаник, фосфаты, полевые шпаты. Содержание тяжелой фракции в отложениях депрессий колеблется от 0,1 до 4,2 % (Казымов, 1992).

В минеральном составе тяжелой фракции встречены лейкоксен, циркон, турмалин, рутил, ильменит, хромшпинелиды, магнетит, анатаз, гранаты, эпидот, пироксены, амфиболы. Также в большом количестве присутствуют гидроксиды железа, в основном в зернах агрегатного строения. В состав зерен входят гидрогетит, кварц, лейкоксен, глинистые минералы, магнетит, гематит, сидерит, оксиды марганца, фосфаты.

Глинистые минералы составляют большую часть терригенного материала отложений эрозионно-карстовых депрессий (до 90%). Они представлены каолинитом, гидрослюдой, монтмориллонитом, хлоритом.

Техногенное воздействие. Источником веществ поступающих в поверхностные воды являются разрабатываемые отложения эрозионно-карстовых депрессий и породы дражных отвалов, которые подвергаются многократной переработке. Водная вытяжка разрабатываемых пород имеет преимущественно гидрокарбонатно-кальциевый состав и слабощелочные значения водородного показателя. Содержание водорастворимых веществ в исследуемых породах составляет 170-980 мг/кг. Особенностью состава водной вытяжки является высокое содержание общего железа – 1-10 мг/л и соединений азота. Повышенная концентрация железа связана с разрушением в процессе размучивания агрегатных зерен, минеральный состав которых приведен выше. Соединения азота в вытяжке представлены аммонием – до 11, нитритами – до 1,6, нитратами – до 33 мг/кг (табл. 4).

Основное техногенное воздействие при разработке месторождений оказывает на поверхностные воды. В результате размучивания и экстракции компонентов грунта в ходе технологических операций в реки поступает большое количество взвешенных веществ, содержание которых в разные

Таблица 4 – Химический состав водной вытяжки разрабатываемых пород и грунтов дражных отвалов

Место отбора, описание грунта	В мг/кг грунта											
	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	NH ₄ ⁺	Fe _{общ}	pH	Сумма водораствори- мых веществ
Глинистые породы из действующего карьера СОФ	265,4	31,2	23,0	0,0	0,65	38,1	7,30	70,1	0,25	9,90	7,25	437,60
	73,2	28,8	24,8	0,0	0,70	24,0	7,30	10,3	2,75	4,55	6,35	173,60
Песчано-глинистый грунт из отвалов СОФ	277,6	52,8	19,0	0,0	0,25	62,1	24,30	24,1	0,75	0,90	7,62	461,50
	265,4	26,4	15,9	1,9	0,90	65,1	6,70	34,5	0,0	3,25	7,35	418,80
	140,3	28,8	15,9	1,3	0,50	23,0	0,0	47,1	2,20	2,30	7,05	260,20
	73,2	57,6	26,6	38,0	0,65	12,0	7,30	51,7	3,15	3,30	6,40	272,10
Щебнисто-глинистый грунт из отвалов драги № 119	533,9	60,1	26,6	5,0	0,90	100,2	30,40	74,7	0,0	3,40	7,75	833,20
	326,4	26,4	16,0	32,8	0,40	107,2	3,05	20,7	4,50	2,70	7,65	539,0
Песчано-глинистый грунт из отвалов драги № 148	256,2	26,4	14,2	6,3	1,60	74,5	12,7	10,3	0,95	1,05	7,70	403,75
	729,1	33,6	28,3	9,5	0,55	130,2	30,4	6,95	11,0	1,40	7,95	980,40
	369,1	57,6	17,7	7,2	0,95	97,2	10,9	44,8	2,10	5,45	7,50	609,05
Песчано-глинистый грунт из отвалов драги № 141	73,2	28,8	33,7	6,05	0,65	12,0	0,0	47,1	2,10	2,90	5,98	205,15
	161,7	319,4	37,2	17,3	0,65	107,2	7,9	98,8	4,50	2,65	7,10	756,35
	372,2	228,1	28,3	8,1	0,70	81,2	37,0	98,8	5,90	2,70	7,66	861,65

периоды изменялось от 200 до 12000 мг/л. Содержание взвешенных веществ в р. Рассольная выше границы дражной разработки на период наблюдений с относительно низкой обильностью осадков (16.08..94) составляло 25 мг/л. В паводковые периоды это значение предположительно выше.

В связи с особенностями состава разрабатываемых пород наблюдается повышение концентраций общего железа. Его содержание ниже по течению от действующих драг повышается в 6-25 раз и составляет 1,7-8,0 мг/л (рис. 8), что превышает ПДК. Повышение содержания остальных определяемых компонентов и минерализации незначительно (табл. 5).

На участках рек, находящихся ниже дражных разработок, содержание железа повышается также и в донных отложениях. Его концентрация в водной вытяжке может достигать 10,4 мг/кг (рис. 8).

Встраивание геохимического барьера. Для очистки дражных стоков было предложено использовать механический барьер. На участке сброса драги № 141 (р. Рассольная) были проведены предварительные исследования по оценке возможности очистки воды от взвешенных веществ с помощью грунтовых фильтров (Максимович, Блинов, 1995, Тихонов, 1995, Maximovich, Blinov, 1996, 1997)

Ниже драги были выбраны участки, на которых в существующих условиях имеется частичный подземный сток реки, т.е. осуществляется фильтрация речной воды в грунтах дражных отвалов. Для проведения эксперимента также были созданы временные фильтрующие дамбы небольших размеров из пород дражных отвалов. Пробы воды на содержание взвешенных веществ отбирались при вхождении речной воды в грунтовый массив и на выходе из него, после чего измерялся путь фильтрации (рис. 9).

Данные анализов выявили существенное снижение концентрации взвешенных веществ в речной воде при ее фильтрации в грунтах дражных отвалов (табл. 6). В зависимости от величины пути фильтрации содержание взвешенных веществ может снижаться до 126 раз.

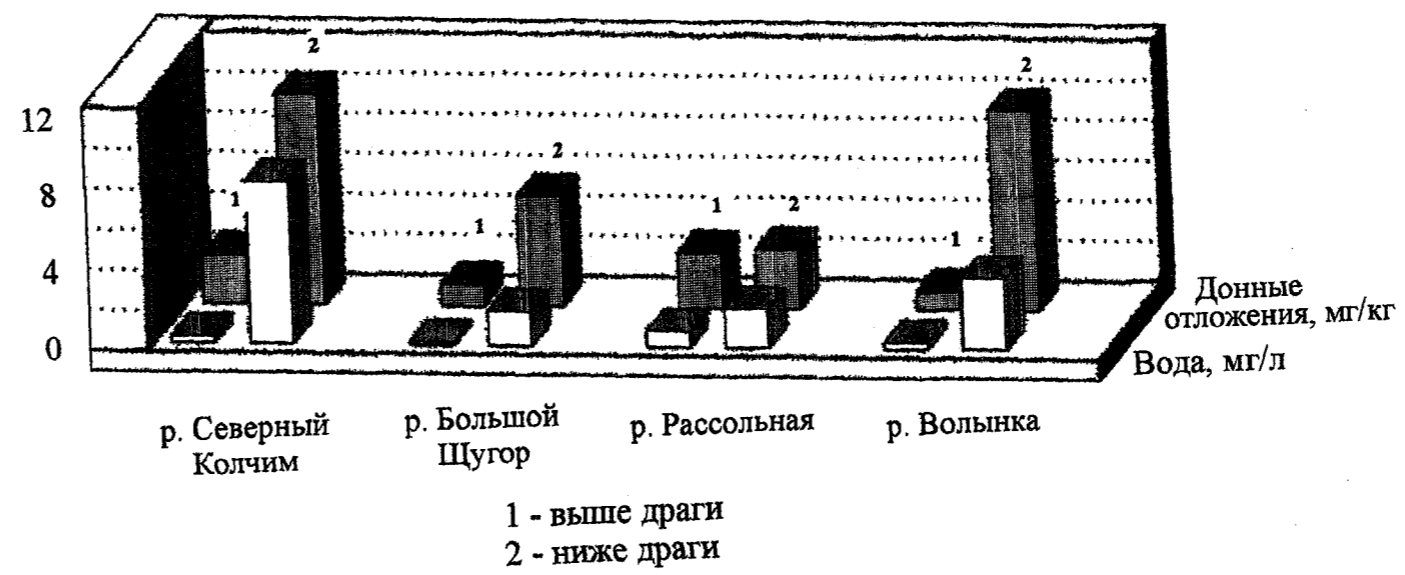


Рис. 8. Содержание железа в поверхностных водах и донных отложениях рек района разработки месторождений алмазов

Таблица 5 – Химический состав поверхностных вод района разработки россыпных месторождений алмазов

Место отбора		В мг/л											
		HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	NH ₄ ⁺	Fe _{общ.}	pH	Минерализация
р.Северный Колчим	Выше драги № 119	97,63	4,80	4,25	0,20	0,06	22,04	6,08	4,60	0,40	0,32	7,20	140,06
	Ниже драги № 119	112,0	9,61	4,25	0,00	0,08	32,06	6,08	4,60	0,28	8,00	6,82	178,99
р.Большой Щугор	Выше драги № 148	122,0	4,80	3,55	0,40	0,05	28,06	9,11	1,38	0,0	0,16	7,25	169,38
	Ниже драги № 148	170,8	4,80	4,25	2,60	0,06	46,09	4,86	8,05	0,26	1,70	7,45	241,82
р.Рассольная	Выше драги № 141	109,8	9,61	4,25	0,65	0,05	16,03	6,08	19,0	0,0	0,25	7,15	165,58
	Ниже драги № 141	79,32	19,21	2,84	1,50	0,16	20,04	7,29	3,91	0,0	1,94	6,20	134,95
р.Волынка	Выше СОФ	91,53	9,61	2,84	1,90	0,06	20,04	10,9	2,30	0,0	0,34	7,75	145,40
	Ниже СОФ	97,63	4,80	5,67	0,0	0,06	20,04	7,29	5,98	0,04	3,55	7,15	141,75

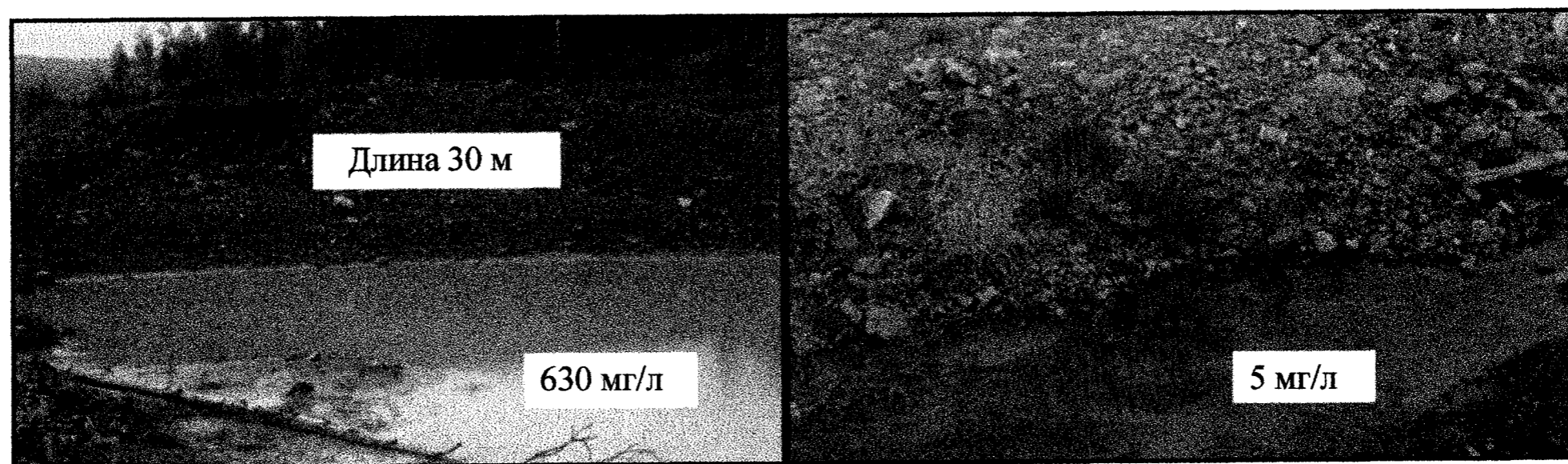
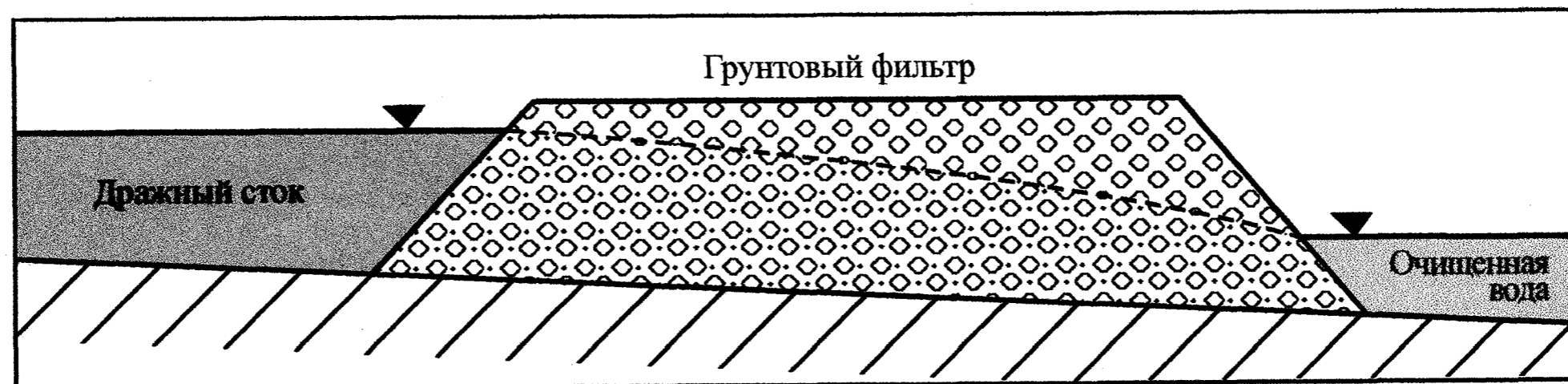


Рис. 9. Схема очистки дренажных стоков от взвешенных веществ с применением грунтовых фильтров

Таблица 6 – Снижение концентрации взвешенных веществ в стоках драги № 141 при фильтрации через грунтовые фильтры

Путь фильтрации, м	Исходная концентрация, мг/л	Концентрация ниже грунтовых фильтров, мг/л
30	183	8
30	630	5
10	630	161
30	3220	286
5	12000	6750

П р и м е ч а н и е – содержание взвешенных веществ в р. Рассольная выше по течению от дражной разработки на период наблюдений составляло 25 мг/л

Как показали эксперименты, проведенные Ю.В. Лесиным (1986), зависимость концентрации взвешенных частиц в нижнем бьефе дамбы C_x (мг/л) от длины пути фильтрации x имеет вид:

$$C_x = C_0 * \exp(-\eta * x),$$

где C_0 – начальная концентрация взвесей, мг/л; η – показатель фильтрования. Показатель η характеризует интенсивность осаждения взвесей и определяется размерностью и формой частиц пород, используемых в фильтрующей плотине и скоростью фильтрации воды. Полученное экспериментальным путем в натуральных условиях минимальное значение этого показателя для пород отвалов драги 141 составило 0,015, максимальное – 0,170 (рис. 10). Расчеты оптимальной длины фильтрующей плотины производились по среднему значению показателя η , которое составило 0,09.

Зависимость снижения концентрации взвешенных веществ от длины фильтрующей плотины при различных исходных значениях содержания взвешенных веществ показана на рисунке 11.

Установлено, что оптимальная длина фильтрующей плотины, позволяющая снизить более чем на 90 % содержание взвешенных веществ в воде, составляет около 30 м. При такой длине плотины расчетная очистка воды от взвешенных веществ, при начальной концентрации ниже 600 мг/л, будет производиться до значений ниже ПДК.

Ширину плотины B (м) и высоту H (м) находят из условия пропускания всего притока поступающей на очистку воды. При этом высота H должна не менее чем на 0,5 м превышать глубину фильтрационного потока в месте инфильтрации воды в плотину h (СН 496-77). B и h определяются из соотношения:

$$L = \frac{a}{i} * \left(\frac{1}{2} * \ln \frac{b+1}{b-1} - b \right),$$

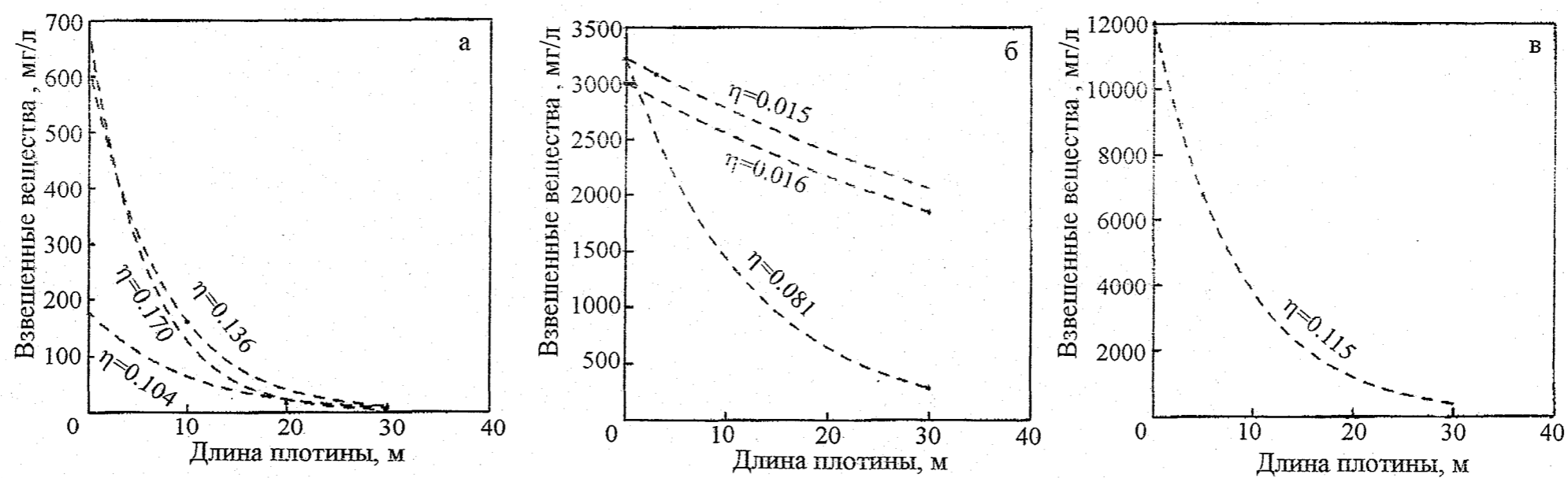


Рис. 10. Расчет показателя интенсивности осаждения взвесей при фильтрации воды в грунтах дражных отвалов при различной начальной концентрации взвешенных веществ

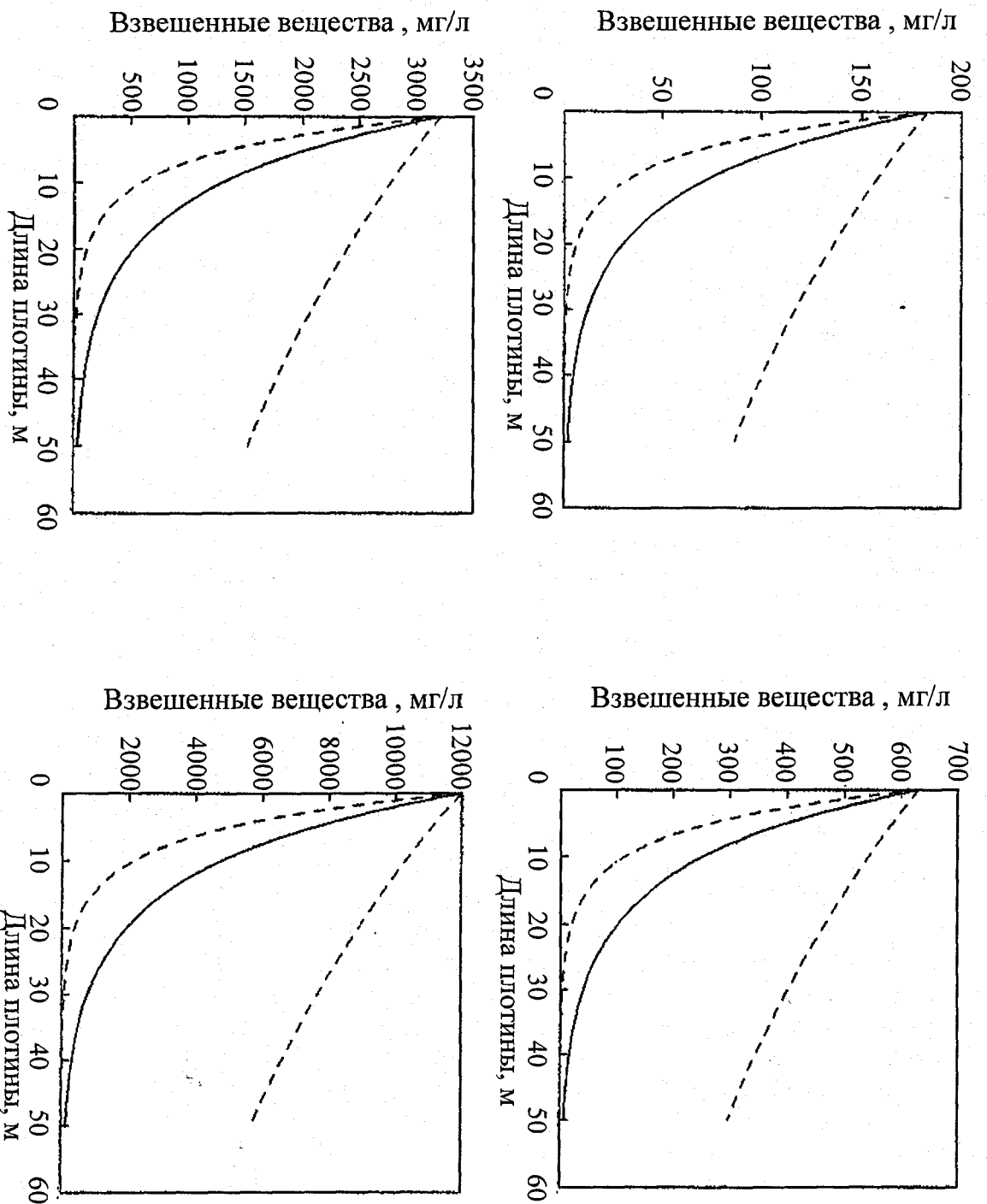


Рис. 11. Зависимость концентрации взвешенных веществ от длины плотины (при различной начальной концентрации взвешенных веществ)

где $a = \frac{Q}{k * B * i}$ – нормальная глубина потока, при которой наблюдается равномерное движение; $b = \frac{h}{a}$ – относительная глубина потока; Q – расход реки, м³/с; k – коэффициент фильтрации, м/сут; $i = \frac{\Delta H}{L}$ – величина уклона.

Для проведения расчетов приняты следующие значения исходных параметров:

$Q_c = 0,7$ м³/с – средний расход р. Рассольной;

$Q_m = 1,6$ м³/с – максимальный расход р. Рассольной;

$i = 0,12$ – средний уклон в русле р. Рассольной с учетом повышения уровня в верхнем бьефе фильтрующей плотины на 1 м;

$k = 5$ м/сут – табличное среднее значение коэффициента фильтрации для типа грунтов дражных отвалов: галька, гравий с разнородным песком и частично глиной (Справочное руководство гидрогеолога, 1967).

Зависимость ширины плотины B от фиктивной высоты плотины h при условии равномерной фильтрации всей поступающей воды представлена на рисунке 12. Расчеты выполнены для среднего многолетнего значения расхода р. Рассольной (рис. 12а) и для максимального расхода (рис. 12б). При условии принятия глубины потока в месте его инфильтрации в массив равной 1 м, ширина плотины для среднего расхода составляет 4 м, а для максимального расхода 12 м. То есть оптимальные параметры плотины, определенные приближительными расчетами, имеют значения: длина плотины $L = 30$ м; ширина плотины $B = 12$ м; высота плотины H ($h + > 0,5$ м) принята равной 2 м.

Приближительные расчеты срока эксплуатации плотины основывались на определении времени заполнения порового пространства взвешенными веществами на 75 %. Для среднего расхода реки и концентрации взвешенных веществ 0,2 г/л расчетный срок эксплуатации ориентировочно составляет 40 суток. На один сезон работы драги необходимо сооружение 4 таких плотин, что ориентировочно составляет 3 тысячи м³ перемещенного грунта.

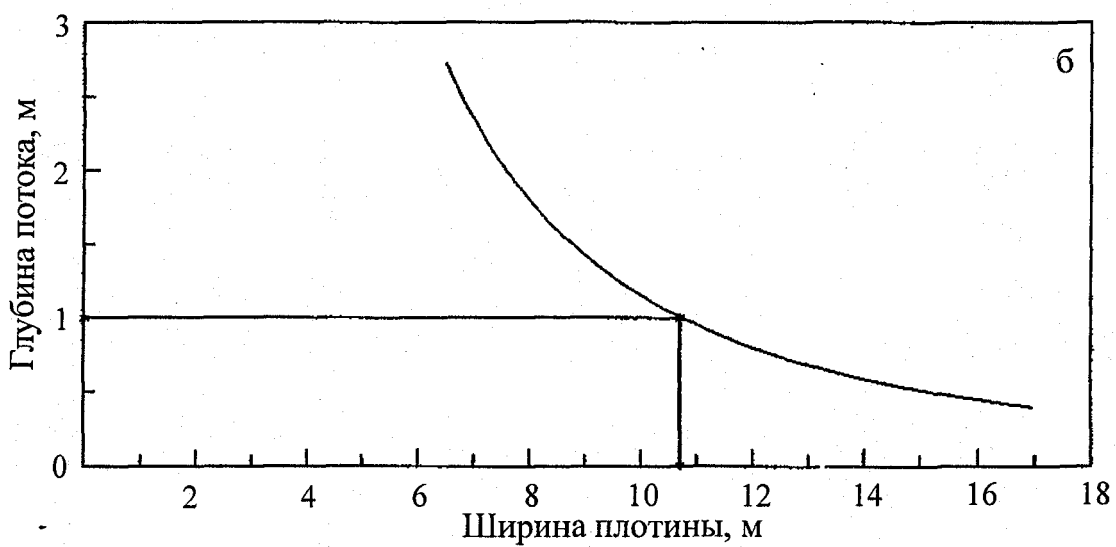
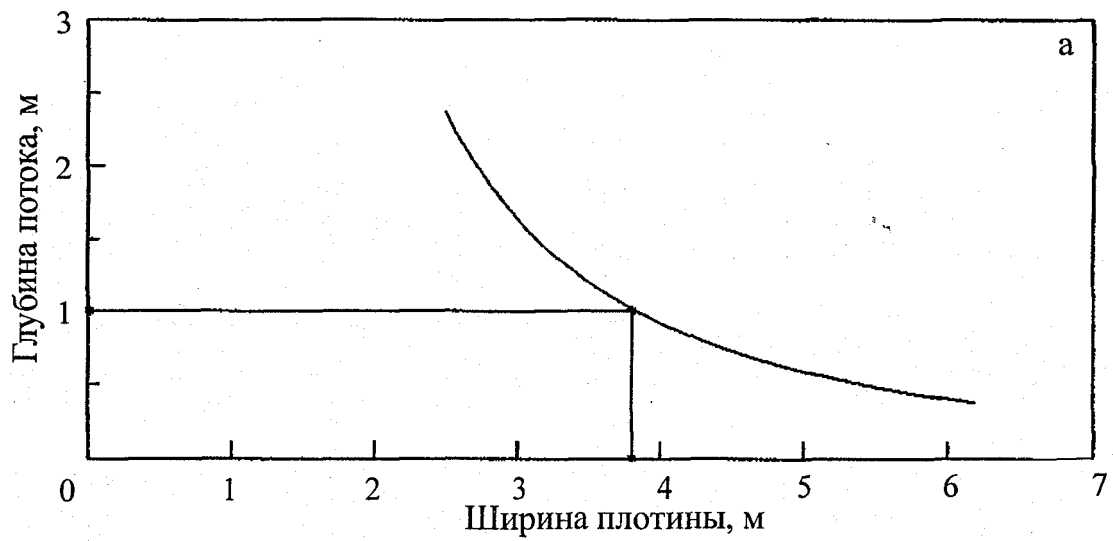


Рис. 12. Оптимальные параметры плотины: а - при среднем многолетнем расходе р. Рассольной; б - при максимальном расходе р. Рассольной

Заиливание нижних слоев при эксплуатации фильтрующей дамбы приводит к повышению уровня воды в верхнем бьефе, в результате включаются в работу верхние слои фильтрующей дамбы. Применение подобных методов очистки в угольной промышленности дало положительный результат при относительно малых экономических затратах (Лесин, 1986).

Таким образом, по результатам предварительных исследований использование грунтовых фильтров из дражных отвалов для очистки сточных вод от взвешенных веществ показали их высокую эффективность при незначительных затратах на их сооружение. Однако следует отметить, что при применении грунтовых фильтров в условиях горных рек со значительными колебаниями расхода воды могут возникнуть определенные сложности. Одним из вариантов технологии осуществления метода может быть распределение расхода реки в пределах долины на несколько частей и их отдельная очистка.

4.2. Нейтрализация кислых стоков на примере шахтных водоотливов Кизеловского угольного бассейна

Источник загрязнения. Разработка каменного угля в Кизеловском угольном бассейне ведется шахтным способом с конца XVIII в. Угли бассейна характеризуются высоким содержанием сульфидной и органической серы, достигающим 12-15 % при среднем уровне 5-8 % (Металлогения, 1987, 1988).

В результате создания окислительной обстановки при прохождении горных выработок происходит развитие сернокислотного процесса, который выражается в окисление сульфидов и других форм серы с образованием серной кислоты. Развитие сернокислотного процесса детально рассмотрено в многочисленных публикациях (Смирнов, 1951, Крамаренко, 1962, 1983, Чухров, 1976, Hawkins, Pinches, 1987 и др.). Помимо кислорода в качестве непосредственных окислителей сульфидов выступают сульфаты трехвалентного железа и серная кислота, образующиеся в результате реакций

окисления. Важным фактором сернокислотного процесса являются тионовые бактерии. Основная роль в окислении широкого круга соединений серы до сульфатов принадлежит представителям рода *Thiobacillus*.

В силу особенностей геолого-гидрогеологических условий территории, шахты бассейна характеризуются значительными водопритоками. Состав подземных вод, поступающих в горные выработки, претерпевает значительные изменения (табл. 7, 8). Развитие сернокислотного процесса приводит к снижению водородного показателя шахтных вод до 2-3, возрастанию в них содержания сульфатов до 0,6-6,2, железа – до 0,1-3,7, алюминия до 0,03-0,5 г/л. Для кислых шахтных вод характерны высокие содержания цинка, никеля, меди, свинца, марганца, кобальта, стронция и других микроэлементов. Сброс шахтных вод, объем которых до закрытия шахт бассейна составлял около 100 млн. м³/год, приводил к значительному загрязнению геологической среды.

Проблема нейтрализации и очистки кислых шахтных вод решалась путем создания очистных сооружений (Красавин, 1991). Для пяти шахт бассейна были разработаны проекты очистных сооружений. Для нейтрализации шахтных вод предлагалось использовать известь или известняк фракции 0,2 мм в сочетании с известью. Затем предполагалось разделение твердой и жидкой фаз с использованием вакуум-фильтров, фильтр-прессов или центрифуг. Образующийся осадок после обработки мог быть использован для производства строительных материалов и др. По своим технико-экономическим показателям очистные сооружения не уступают зарубежным аналогам (Красавин, 1991), однако, в условиях убыточности Кизеловского бассейна проекты фактически не реализованы.

Природные условия. Режим поверхностных водотоков зависит в значительной степени от режима атмосферных осадков. В полной мере это относится к относительно крупным водотокам, поскольку сформировавшийся в них долины аллювий изолирует воды от трещиноватого цоколя. Валунно-галечниковый аллювий с песчано-глинистым заполнителем и слоями

Таблица 7 – Макрокомпонентный состав подземных и шахтных вод Кизеловского угольного бассейна (Металлогения, 1988)

В мг/л

Воды	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$	$Fe_{общ}$	Al^{3+}	pH	Минерализация
Подземные	12 -	2 -	2 -	4 -	0,5 -	0,5 -	нет	Нет	7,3 -	60 -
	280	99	44	148	24	10			7,5	890
Шахтные	нет	644 -	7 -	40 -	17 -	115 -	131 -	29 -	2,2 -	2500 -
		6174	74	243	115	629	3727	494	3,1	19000

Таблица 8 – Микроэлементный состав подземных и шахтных вод Кизеловского угольного бассейна (Металлогения, 1988)

В мг/л

Воды	Pb	Cu	Zn	Ag	Ni	Co	Mo	V	Cr	Ba	Sr	Ti	Mn
Подземные	0,0017	0,003	0,0079	0,00052	0,0071	0,00064	0,0001	0,0029	0,0016	0,053	0,061	0,053	0,074
Шахтные	0,003 -	0,048 -	0,63 -	0,010 -	0,036 -	0,067 -	0,005 -	0,18 -	0,025 -	нет	2,7 -	0,28 -	0,65 -
	0,022	0,56	4,10	0,027	3,89	2,88	0,010	0,25	0,102		9,2	0,91	33,0

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 экологической системе региона в целом. Состав поверхностных вод характеризуется $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$ гидрохимической фацией, и невысокой минерализацией – 0,1-0,3 г/л.

Влияние сброса шахтных вод на природную среду. В результате сброса шахтных вод основное воздействие оказывается на поверхностные воды. Малые реки, в которые использовались для сброса шахтных вод, как бы включались в технологическую цепочку горнодобывающего производства и становятся источником загрязнения подземных и поверхностных вод (Зуев, Бакина, 1980). Режим этих рек зависел в основном от объема сброса, а состав вод аналогичен составу шахтных вод (Катаев и др., 1995). Сброс шахтных вод в карстовые долины приводил к временному затуханию карстовых процессов в донной части суходолов и увеличению зоны поверхностного стока от верховьев к устьям (Максимович, Блинов, Катаев, 1994, Максимович, Блинов, 1996). В результате сброса изменялся состав воды крупных рек. Так, для р. Косьвы ниже г. Губахи были характерны повышенная минерализация, увеличение содержания сульфатов и значения рН – 4-6 (Катаев и др., 1995, Maximovich, Kataev, Blinov, 1995). Техногенными осадками загрязнены донные отложения (Максимович, Меньшикова, Блинов, 1995¹, 1995², 1995³). По мере закрытия шахт Кизеловского бассейна экологическое состояние района улучшается, однако остается проблема очистки остаточного водоизлива. Одним из методов снижения негативных последствий сброса шахтных вод является применение искусственных геохимических барьеров.

Исследование возможности нейтрализации шахтных вод. На территории Кизеловского угольного бассейна широко распространены карбонатные породы, представленные известняками и доломитами. Поэтому, было бы целесообразно на пути водной миграции загрязнителей создание щелочного барьера с использованием карбонатных пород. Однако, наличие в шахтной воде большого количества растворенного железа, создает трудности при применении простых методов очистки (например, фильтры из щебня и дресвы известняка). Образующийся при повышении рН коллоидный осадок гидрооксидов железа и алюминия тонкой пленкой покрывает поверхность карбонатных пород, что препятствует контакту шахтной воды с известняками. Этот процесс наблюдается при сбросе кислых шахтных вод в карстовые суходолы. Так водосброс шахты им. 40 лет Октября исчезает в карстовой воронке и около 10 км проходит в закарстованных известняках. Однако, вода источника в месте разгрузки шахтных вод в р. Косьву имеет низкие значения рН, т.е. нейтрализации шахтных вод в массиве закарстованных известняков практически не происходит (Максимович, Блинов, 1993, 1996, 1997).

Была исследована возможность создания щелочного барьера с использованием для нейтрализации кислых шахтных вод отходов щелочного состава. В качестве реагента были выбраны отходы содового производства. Большие запасы этих отходов накоплены предприятием по производству соды в г. Березники, расположенном в 100 км севернее Кизеловского бассейна. Предварительный анализ отходов показал, что они более чем на 50 % состоят из щелочных компонентов – окислов и карбонатов кальция и магния. Водная вытяжка имеет сильнощелочную реакцию среды. Для различных проб отходов рН водной вытяжки изменялся от 7,5 до 11,8. Шахтная вода для лабораторных исследований была отобрана из остаточного водоотлива неработающей шахты им. Калинина. Состав воды приведен в таблице 9. Исследований включали

Таблица 9 - Состав шахтной воды до и после нейтрализации отходами содового производства

в мг/л

Условия	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	$\text{Fe}_{\text{общ}}$	Al^{3+}	Минерализация	pH
до нейтрализации	н.о.	1513	21	44	11	51	240	98	1978	2,5
после нейтрализации	36	1200	23	460	20	20	0,5	н.о.	1759	6,5

Примечание - н.о. - содержание ниже пределов чувствительности анализа

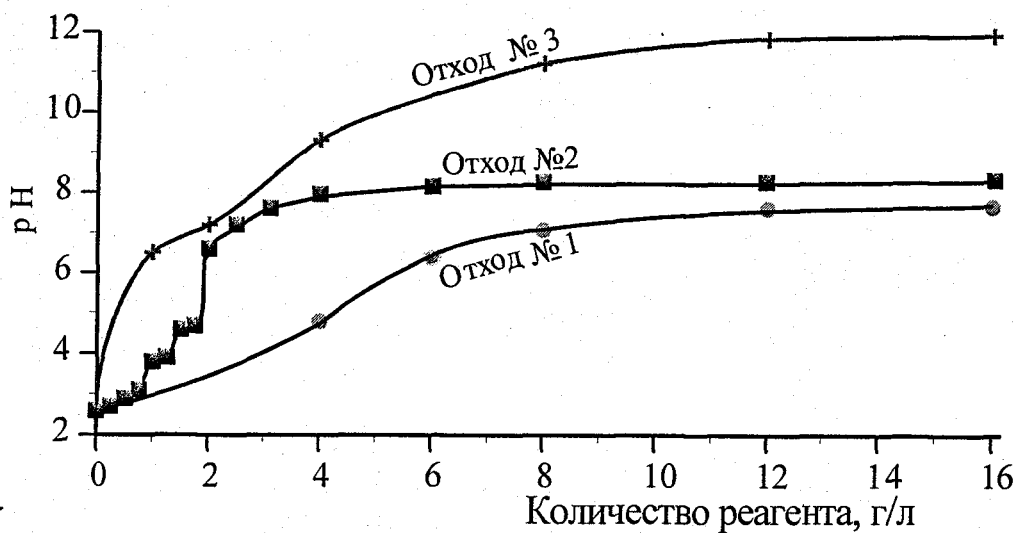


Рис. 13. Изменение pH шахтной воды при нейтрализации щелочными отходами содового производства

определение оптимального количества расхода выбранного реагента и время, требующееся для нейтрализации шахтной воды. Также было определено качество воды после нейтрализации и количество образующегося осадка.

Лабораторные работы показали, что при использовании отходов содового производства водородный показатель шахтных вод можно повышать с 2,5-2,7 до нейтральных значений. Оптимальное количество реагента, при использовании наиболее щелочного отхода № 3, составляет 1-2 г/л (рис. 13). Изменение рН шахтной воды от времени контакта с щелочным отходом определялось при разовом перемешивания в течение 1 минуты и дальнейших статических условиях проведения опыта. Таким способом имитировались простейшие условия нейтрализации – добавление отхода непосредственно в шахтный водоотлив и дальнейшее поступление воды в отстойник. Установлено, что нейтрализация происходит достаточно быстро. Более 90 % повышения рН наблюдается в первые часы проведения опыта (рис. 14). Опыт включал также определение сухого остатка шахтной воды при нейтрализации различными навесками щелочного отхода. Минимальное значения сухого остатка наблюдаются при расходе реагента 1,0-1,5 г/л (рис. 15).

После проведения нейтрализации установленным оптимальным количеством отхода равным 1 г/л, был определен состав шахтной воды (табл. 9). В результате нейтрализации шахтная вода очищена от железа и алюминия. Содержание сульфатов снизилось на 300 мг/л. Повышение рН шахтной воды до 6,5 выводит из миграционного потока катионогенные металлы Pb, Cu, Zn, Ni и др.

В серию лабораторных исследований входило определение массы образующегося осадка в зависимости от количества добавляемого реагента. Используя данные, полученные опытным путем, можно рассчитать объемы осадка при разработке технологии очистки. В образующемся осадке преобладают гидроксиды железа и алюминия. Обнаружены ярозит и гипс.

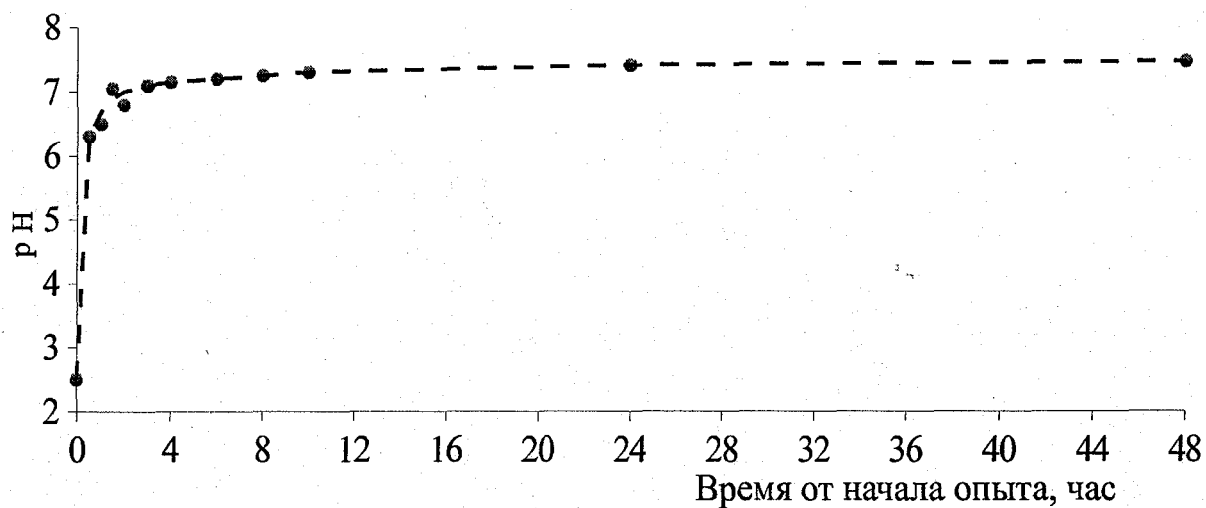


Рис. 14. Изменение pH шахтной воды при нейтрализации в зависимости от времени контакта со щелочным отходом № 3 (навеска 1,5 г/л)

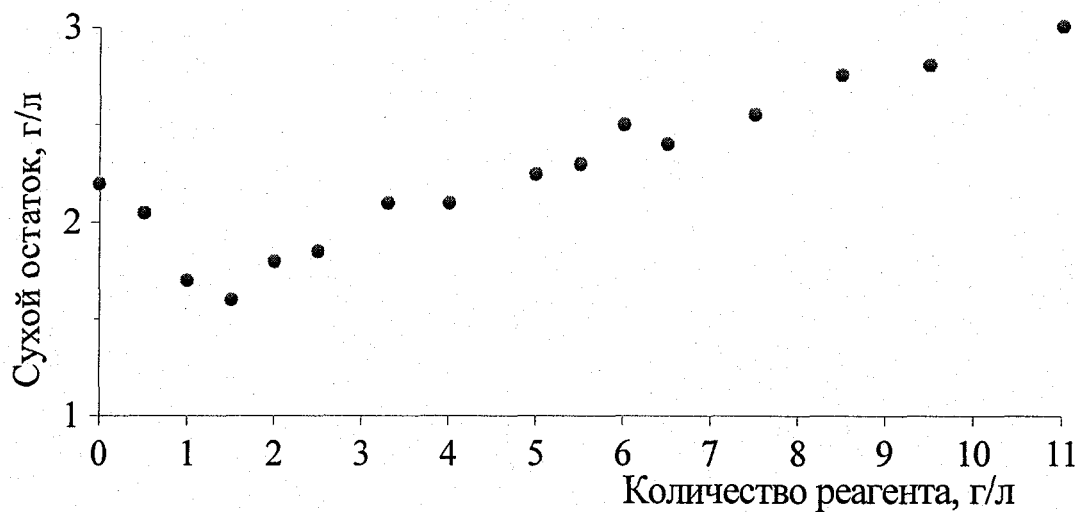


Рис. 15. Изменение сухого остатка шахтной воды при нейтрализации щелочными отходами содового производства

Таким образом, предварительные лабораторные исследования показали, что для нейтрализации и очистки кислых шахтных вод от железа, алюминия, тяжелых металлов можно использовать отходы содового производства. Оптимальный расход реагента для водоотлива шахты им. Калинина составил 1 кг на м³ нейтрализуемой воды. Однако следует отметить, что применение отходов предприятий возможно лишь в том случае, если их использование не влечет поступления дополнительных загрязнителей в окружающую среду.

4.3. Нормализация состава подземных и поверхностных вод в районах складирования породных отвалов угольных шахт Кизеловского бассейна

При разработке угольных месторождений существенное влияние на окружающую среду оказывает складирование твердых отходов угледобычи (Айруни, 1979, Максимович, 1997). В Кизеловском угольном бассейне общая площадь земель занятых породными отвалами оценивается более чем в 200 га, общий объем пород в отвалах составляет около 20 млн. м³. Твердые отходы угледобычи складировются в виде терриконов различной формы, высотой до 80 м.

Породы, поступающие в отвал, образуются за счет проходки выработок (52 %), их ремонта и восстановления (48 %). В литологическом отношении отвалы представлены аргиллитами (60-80 %), алевролитами (10-30 %), песчаниками (4-10 %), углем (6-20 %) и другими породами. В них присутствует древесина, металлические предметы (Айруни, 1979, Миронов, 1982).

Основной геохимической особенностью пород отвалов Кизеловского бассейна, определяющей их неустойчивость в условиях земной поверхности, является высокое содержание различных форм серы. Она входит непосредственно в состав углей месторождения, а также представлена в виде сульфидов металлов, преимущественно пирита (Металлогения, 1987). Перемещение пород из зоны кислородного дефицита в окислительную

обстановку земной поверхности приводит к их интенсивному выветриванию и развитию сернокислотного процесса, что рассмотрено выше.

Инфильтрация, богатых растворенным кислородом, атмосферных осадков через отвалы угольных шахт приводит к активизации сернокислотного процесса. Снижается рН фильтрующихся вод, в процесс водной миграции вовлекаются сера (сульфаты), железо, алюминий, тяжелые металлы.

В зависимости от рельефа и геолого-гидрогеологических условий участков складирования часть этих вод в период снеготаяния и обильных атмосферных осадков образует поверхностный сток в виде временных водотоков от отвалов (рис.16а), загрязняющий поверхностные воды. Водородный показатель таких временных водотоков чаще всего менее 3. Воды имеют высокую минерализацию (иногда до 45 г/л) и повышенное содержание характерных для сернокислотного процесса загрязнителей.

На площади отвалов происходит загрязнение подземных вод. В результате этого в местах размещения твердых отходов угледобычи снижается рН подземных вод. Загрязнение может наблюдаться на глубинах 30-50 м от поверхности. Содержание сульфатов может достигать 300-350 мг/л, минерализация – 700-760 мг/л (Никифорова, Солнцева, 1986).

В результате инфильтрации кислых вод шахтных отвалов для участков долговременного складирования характерна техногенная метаморфизация пород верхней части разреза (Блинов, 1990). Так в измененных суглинках уменьшается содержание неустойчивых в кислой среде плагиоклазов, калиевых полевых шпатов, монтмориллонита, увеличивается содержание каолинита, появляется ярозит. Увеличивается содержание частиц фракции менее 0,005 за счет сокращения песчаной и пылеватой фракции. Породы загрязнены продуктами сернокислотного процесса, водная вытяжка имеет кислую реакцию среды. Изменение в составе суглинков приводят ухудшению несущих способностей грунта, появлению агрессивных свойств.

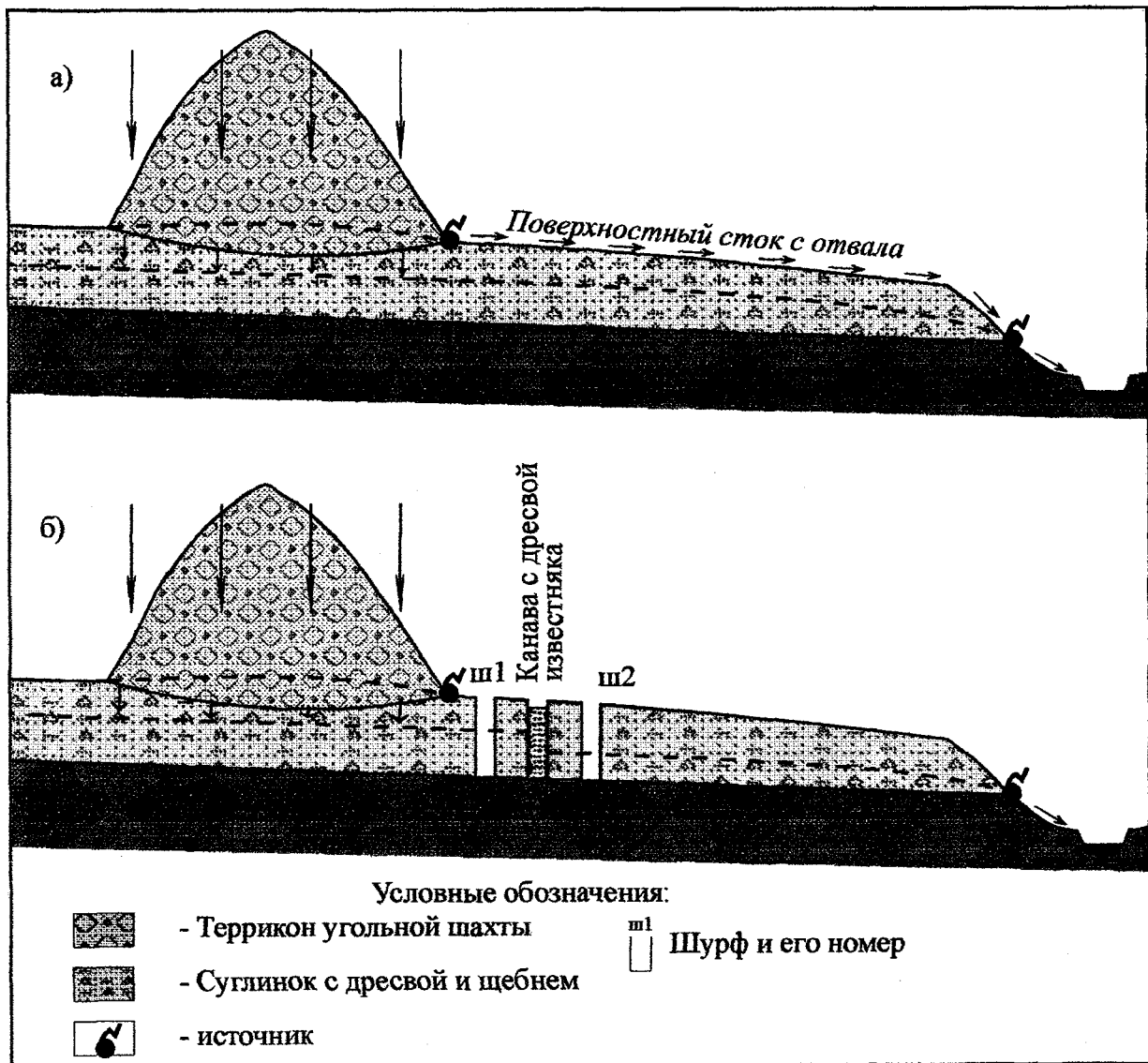


Рис. 16. Схема применения дресвы известняка для снижения интенсивности загрязнения подземных и поверхностных вод в районах породных отвалов угольных шахт

Таблица 10 - Химический состав подземных вод на участке террикона шахты № 4 при снижении интенсивности их загрязнения с использованием карбонатных пород

Место отбора	Время от начала опыта	в мг/л									
		HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	Al^{3+}	Fe	Минерализация	pH
Шурф 1	до начала	нет	19693	71	125	121	2512		5005	27550	1,75
	1 месяц	нет	15850	17	160	97	2144		3920	19783	1,97
	1 год	нет	17770	23	220	97	877	464	4580	24067	1,82
Шурф 2	до начала	нет	18252	43	200	134	3175		3900	25718	1,90
	1 месяц	940	1729	7	721	122	117	нет	2,3	3684	6,16
	1 год	1208	1634	26	501	103	199	нет	8,4	4003	6,75

Для снижения негативного влияния породных отвалов на состояние окружающей среды в угольной промышленности наиболее распространено озеленение шахтных терриконов. Известны способы микробиологической рекультивации отвалов (Красавин, 1991). Однако, для Кизеловского угольного бассейна, в условиях интенсивного развития сернокислотного процесса, эти способы требуют дополнительных мер. В первую очередь необходимы мероприятия по снижению кислотности среды, а также локализация распространения загрязнителей с поверхностным стоком и подземными водами.

Для снижения кислотности и загрязнения стоков с отвала и подземных вод были организованы опытные работы на участке размещения конического террикона шахты № 4. Исследовалась возможность создания щелочного барьера с применением дресвы известняка, укладываемой в канаву в зоне стока с отвалов (рис. 16_б).

Опытные натурные исследования показали, что в результате применения метода на опытном участке водородный показатель подземных вод повысился с 1,8-2,0 до 6,2-6,8 и сохранял близкие значения в течение года наблюдений. Минерализация воды, которая перед опытом составляла 19-28 г/л, снизилась до 3,5-4,0 г/л. Значительно снизилось содержание основных загрязняющих компонентов, мг/л: сульфаты – с 15000-17000 до 1600-1800, железо – с 3900-4600 до 1-2. Содержание алюминия в конце опыта находилось ниже пределов чувствительности анализа, при начальной концентрации 464 мг/л (табл. 10). Ниже канавы по потоку грунтовых вод произошло заполнения порового пространства грунтов образующимися гидроксидами и сульфатами железа и алюминия. В этой зоне наблюдалось снижение фильтрационных свойств грунтов, что привело к формированию местного подпора грунтовых вод выше канавы с известняком. На этом же опытном участке получены положительные результаты по снижению кислотности и загрязнения подземных вод с использованием гидроксида бария.

4.4. Применение соединений бария для снижения сульфатной агрессивности к бетонным конструкциям и обессульфачивания технической воды

Подземные конструкции инженерных сооружений в той или иной степени подвержены химическому и физико-химическому воздействию среды. Агрессивные подземные воды или грунты могут привести к снижению прочностных характеристик или даже к их разрушению (Котлов, 1962). В практике строительства чаще всего приходится сталкиваться с воздействием сульфатных и кислотных агрессивных сред на бетонные сооружения (Дзекцер и др., 1968).

Агрессивные среды могут иметь наряду с естественным 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 обстановки формируются при изменении гидродинамических (Retbati, 1981) и геохимических параметров природной среды (Тютюнова и др., 1988), например, при подтоплении засоленных грунтов (Проблемы строительства ..., 1991), окислении пирита и т.д. (Hawkins, Pincbes, 1987). Определенную роль могут играть микробиологические процессы (Воск, 1984). Защита подземных конструкций сводится к повышению их химической устойчивости с использованием технологических приемов - специальных добавок в бетоны, повышения их плотности, нанесения гидроизоляции на их поверхность. Эти способы нашли отражение в нормативных документах (СНиП 2.03.11-85). Известны также случаи, когда производилась замена агрессивного грунта, снижался уровень подземных вод. Указанные способы существенно повышают затраты на строительство и эксплуатацию сооружений. Большая часть из них неприменима в условиях действующих производств.

Практика борьбы с агрессивными средами указывает на необходимость разработки новых подходов к этой проблеме с учетом экономической и технологической целесообразности. Одним из методов является геохимическое воздействие на агрессивные среды.

Такой подход был применен на одном из объектов Губахинского ПО Метанол (Пермская область). Площадка расположена на склоне долины р. Косой (бассейн Камы) в западной складчатой зоне Урала. Здесь на алевролитах и углисто-глинистых сланцах карбона залегают элювиальные глины с дресвой и щебнем кварцевого алевролита, мощностью 0,5 - 17,0 м. Выше залегают делювиальные глины с включениями щебня и дресвы кварцевого песчаника и алевролита, мощностью 2,0 - 16,0 м.

При планировочных работах и формировании насыпей наряду с грунтом, перемещенным в пределах площадки, использовались породы отвалов угольных шахт Кизеловского бассейна. Грунты отвалов характеризуются высоким содержанием различных форм серы, достигающим 8,7 %, при чем значительное ее количество входит в водорастворимые соединения. Содержание сульфатов по данным анализа водной вытяжки может достигать сотен г/кг. В условиях земной поверхности породы выветриваются, что сопровождается снижением водородного показателя контактирующих с ними вод до 1 - 3.

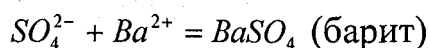
В результате подтопления в насыпных грунтах, на отметках выше заложения фундаментов, сформировались агрессивные к бетону подземные воды. Режимные наблюдения, проводимые с 1984 г., показали тенденцию к увеличению сульфатной агрессивности вод. На ряде участков содержание сульфатов достигло 4,08 г/л, что превысило допустимые СНиП 2.03.П-85 значения. Для подземных вод характерен следующий состав (г/л): HCO_3^- - 0,22; SO_4^{2-} - 2,57; Cl^- - 0,115; Ca^{2+} - 0,414; Mg^{2+} - 0,04; $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ - 0,80; при значениях рН - от 6,6 до 7,9.

Состав вод формируется в результате взаимодействия их с породами шахтных отвалов, что подтверждено лабораторными экспериментами (Максимович, Горбунова, 1990). Относительно высокие значения водородного показателя обусловлены нейтрализацией кислотности при взаимодействии с глинистыми грунтами и карбонатными щелочистыми включениями.

Вскрытие фундаментов и проведение работ по антикоррозийной защите в условиях действующего комплекса с непрерывным циклом практически невозможны. Водопонижение, замена грунтов, в существующих условиях неприемлемы или имеют высокую стоимость.

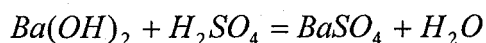
Практика снижения сульфатной и кислотной агрессивности среды, сравнительно невелика. Изучалась возможность использования золы, получаемой при сжигании угля, в качестве добавок к грунтам для нейтрализации кислотности и осаждения вредных компонентов. Положительные результаты получены при внесении щелочных добавок - извести, известняка, троны (Sandereggen, 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, 1978). Однако в случае высокого содержания сульфатов среда остается агрессивной. При наличии в грунтах сульфидов некоторые исследователи предлагают различные добавки для подавления их микробиологического окисления в тех случаях, когда оно является причиной появления сульфатной агрессивности (Evangelou et al., 1985, Kleinmann, 1982). Однако, эти процессы трудноуправляемы.

Снижение агрессивности подземных вод и грунтов возможно с применением искусственных геохимических барьеров сульфатного класса (Максимович, Блинов, 1992, 1994, 1995, Maximovich, Blinov, 1994). В качестве реагента для осаждения сульфатов предлагается использовать растворимые соединения бария.



Указанная реакция происходит практически мгновенно и не зависит от pH среды. В качестве реагента целесообразно применять гидроксид 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 нейтрализуется кислая реакция среды и в подземные воды не вносятся дополнительные компоненты.



Образующийся барит довольно устойчив в экзогенных условиях и практически не разрушается при выветривания. Он не токсичен, используется в буровых растворах, может применяться как наполнитель бетона, а также в медицине при рентгеновском просвечивании пищевого тракта (Петров, Делицин, 1986, Вагит, 1988).

Предлагаемый искусственный сульфатный барьер имеет природные аналоги, подробно рассмотренные в главе 1. Рассмотрение природных процессов важно при разработке способа и технологии борьбы с агрессивными сульфатными водами (Воронкевич, 1980).

Лабораторные исследования. С целью определения возможности использования соединений бария для нейтрализации агрессивных сред и выявления оптимальных концентраций в лабораторных условиях исследовались отобранные на площадке три вида грунта с различным содержанием серы.

Через грунт, помещенный в специальную установку, фильтровались растворы хлорида и гидроокиси бария различной концентрации, а также дистиллированная вода. Профильтровавшийся раствор анализировался на содержание сульфат-иона и рН. Всего было проведено 29 серий опытов. Установлено, что при фильтрации через грунт дистиллированной воды в раствор переходит от 19 до 62 % от общего количества серы. На основании исследований рассчитано количество солей бария, необходимое для осаждения сульфат-иона (табл. 11). Установлено, что при обработке грунта можно осадить до 97 % подвижных форм серы.

Таблица 11 – Количество реагентов необходимое для нейтрализации агрессивных свойств грунтов

№ грунта	Общее содержание серы, %	Количество серы в формах, %		Расчетное количество соединений бария, необходимое для осаждения, кг/т			
		подвижн.	неподвижн.	подвижных форм		всей серы	
				$BaCl_2$	$Ba(OH)_2$	$BaCl_2$	$Ba(OH)_2$
3	2,17	0,42	1,75	27,2	22,5	140,4	116,2
2	1,56	0,97	0,59	62,7	51,8	100,8	83,3
1	1,68	0,33	1,35	21,3	17,6	108,7	89,8
Средн.	1,8	0,57	1,23	37,1	30,6	116,6	89,4

Таблица 12 – Химический состав воды наблюдательной скважины на опытном участке 1

Время от начала опыта, сут	В мг/л								
	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$	Ba^{2+}	рН	Минерализация
до - опыта	61,0	1967,8	163,8	310,6	85,0	306,7	нет	5,2	3177,2
	219,7	1030,7	130,5	240,5	72,9	133,1	нет	5,9	1933,9
1	48,8	нет	1559,9	190,3	190,3	309,9	1510,7	5,8	3627,4
14	805,4	552,8	212,7	220,4	42,5	126,4	нет	6,3	2210,9
22	537,0	443,3	261,6	173,3	33,4	146	нет	6,3	1792,9
38	158,6	325,1	347,4	140,3	6,1	268,4	нет	7,1	1245,9
114	109,8	183,5	396,4	166,3	38,9	98,7	нет	6,3	1019,5

Опытные натурные исследования. Опытные работы проводились на двух участках. На первом, где подземные воды обладали средней сульфатной агрессивностью, хлорид бария вносился в две скважины, по 30 кг в каждую (рис. 17). В скважине, расположенной ниже по потоку грунтовых вод, велось наблюдение за составом воды. До начала проведения опытов содержание сульфатов в подземных водах участка составляло 1,0-2,0 г/л. Через сутки после начала опытных работ содержание сульфатов в наблюдательной скважине снизилось до нуля. Отмечается кратковременное увеличение содержания ионов хлора, появляются ионы бария. Через 14 суток гидрохимические условия нормализуются: в водах не обнаружено ионов бария, содержание сульфатов составляет 0,55 г/л, содержание иона хлора и минерализация принимают значения, близкие к исходным. В дальнейшем отмечалось закономерное понижение содержания сульфатов и минерализации. К концу четвертого месяца наблюдений концентрация сульфат-иона составляла 0,18 г/л, т.е. вода становится неагрессивной по отношению к бетону. Содержание хлоридов за весь период наблюдений было намного ниже значений, обуславливающих солевую агрессивность подземных вод (табл. 12).

На втором опытном участке реагент вносился в канаву (рис. 17). Ниже по потоку подземных вод были оборудованы четыре наблюдательных скважины. Содержание сульфат-иона в подземных водах участка до проведения опытных работ составляло 1,1-1,5 г/л, минерализация - 2,8-3,4 г/л. Работы по снижению сульфатной агрессивности подземных вод проводились в два этапа. На первом этапе в канаву 1 было внесено 45 кг хлорида бария. По данным химического анализа во всех наблюдательных скважинах прослеживается тенденция к уменьшению содержания сульфат-иона, и к концу четвертого месяца наблюдений его концентрация не превышала 0,36 г/л. Минерализация уменьшилась до 1,50-2,49 г/л (табл. 13).

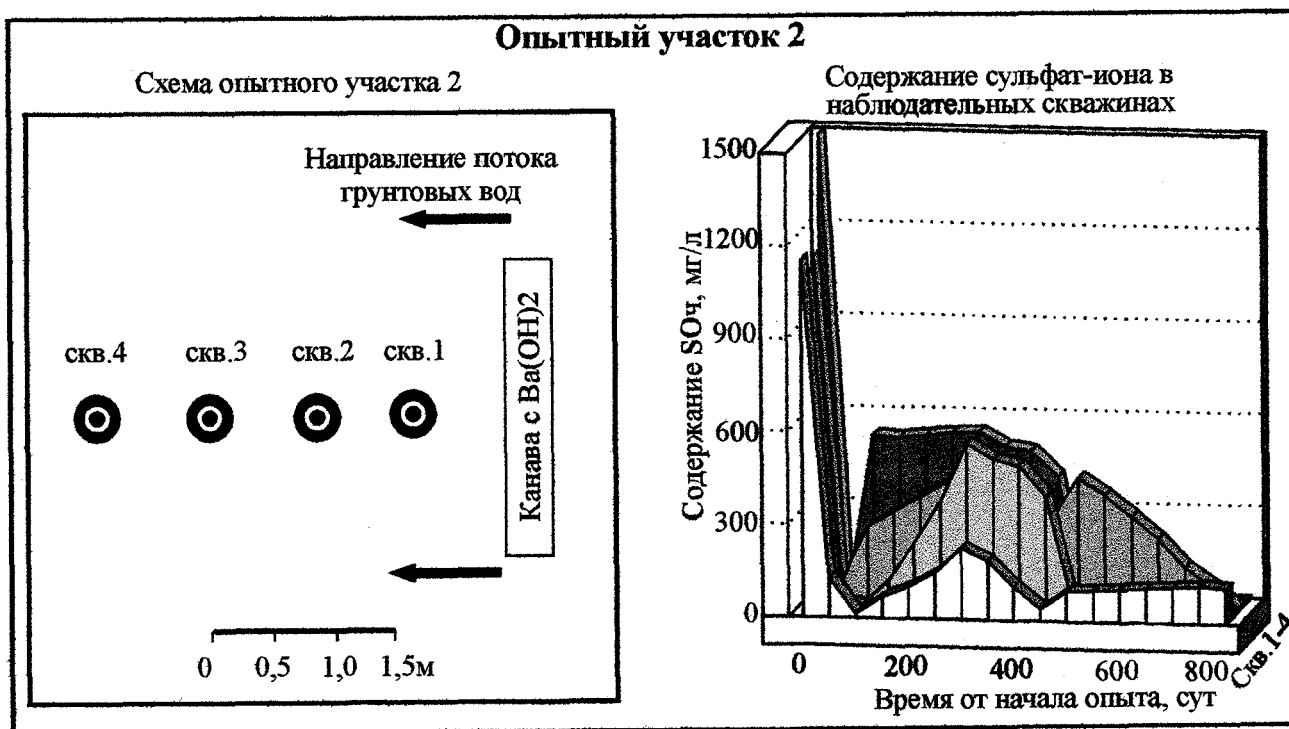
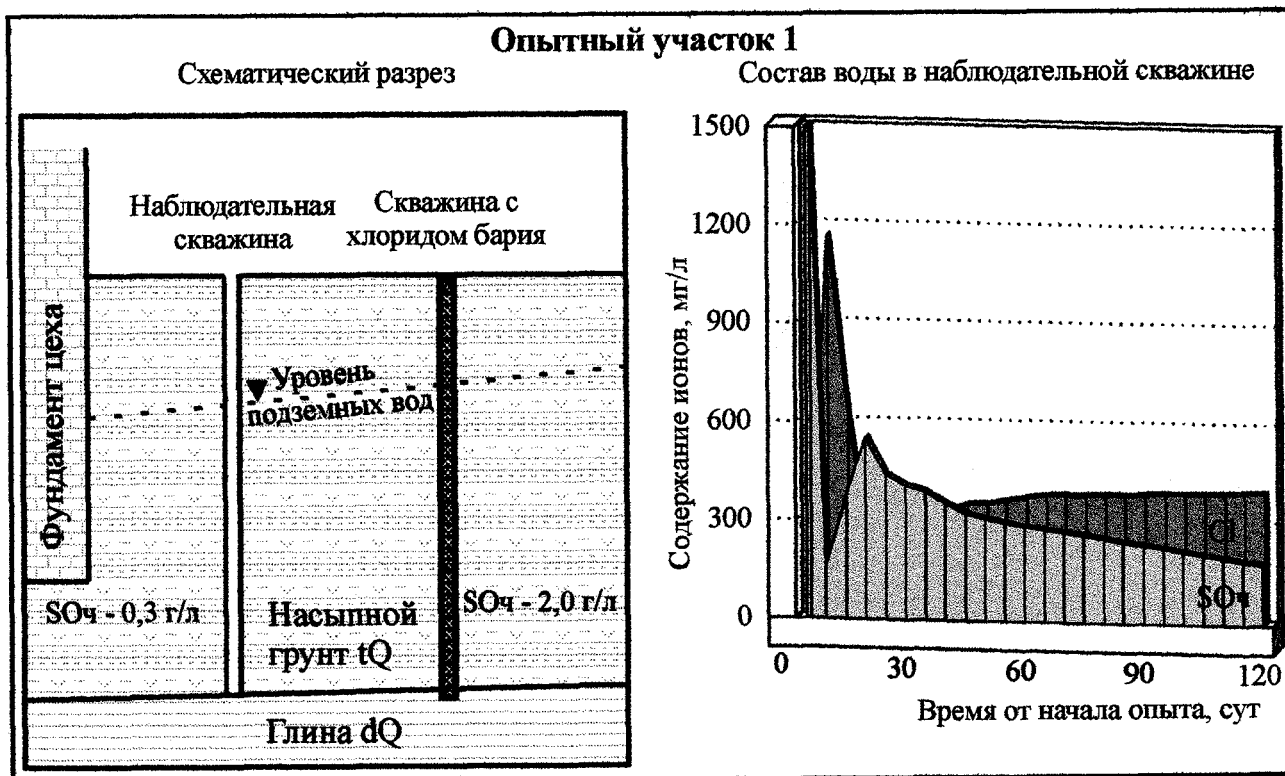


Рис. 17. Снижение сульфатной агрессивности подземных вод с применением соединений бария

Таблица 13 – Химический состав подземных вод опытного участка 2

В мг/л

№ скв.	Время от начала опыта, сут	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$	Ba^{2+}	pH	Минерализация
1	0	829,8	1152,7	102,8	531,1	66,8	136,8	Нет	7,1	2872,6
	1	842,0	609,0	432,5	501,0	66,8	170,6	-«-	6,8	2636,0
	7	829,8	609,0	276,5	420,8	66,8	157,7	-«-	6,8	2376,0
	14	744,4	693,6	272,9	430,9	60,8	179,3	-«-	6,8	2382,8
	22	457,4	424,0	187,4	256,5	63,2	108,0	-«-	7,0	1482,1
	54	658,8	128,0	191,0	212,4	53,5	107,5	-«-	7,0	1353,9
	76**	744,4	Нет	651,6	340,7	36,4	54,5	274,7	7,3	2180,6
	86	451,4	233,7	746,8	340,71	93,8	117,2	Нет	7,1	2088,0
	114	329,4	12,0	852,8	517,0	7,3	101,2	-«-	7,1	1823,2
	327	207,5	230,0	9,9	115,2	12,8	37,9	-«-	7,5	614,5
	451***	1195,9	38,4	99,3	270,5	60,8	83,2	-«-	7,0	1778,0
	523	280,7	96,1	29,8	112,2	3,7	33,6	-«-	7,5	558,6
	773	781,0	115,3	72,3	205,4	33,4	76,3	-«-	7,1	1307,3
	2	0	805,4	1124,4	105,4	571,1	63,8	88,7	-«-	6,9
7		927,5	618,6	215,6	420,8	66,8	163,2	-«-	6,8	2423,8
14		932,0	613,8	248,1	420,8	54,7	184,3	-«-	6,8	1915,1
22		731,4	550,0	158,6	300,6	121,6	107,0	-«-	6,9	1973,9
37		793,2	308,6	297,8	334,7	63,8	133,4	-«-	7,2	1952,3
54		683,2	78,0	219,8	240,5	17,0	107,0	-«-	7,0	1348,8
76**		720,0	320,9	1020,7	631,2	79,0	130,4	-«-	7,0	2969,2
86		860,1	192,0	911,7	681,4	73,0	116,0	-«-	7,0	2834,2
114		335,5	251,0	1081,1	641,3	73,0	102,4	-«-	6,9	2485,5
451***		469,8	489,9	244,6	345,7	24,3	18,2	-«-	6,9	1701,6
461		646,8	288,2	184,4	280,6	30,4	72,7	-«-	7,0	1562,0
523		353,9	422,7	95,0	282,6	17,0	33,6	-«-	6,6	1211,9
773		1025,0	9,6	36,9	263,5	39,5	23,5	-«-	7,2	1403,5
3		0	1112,7	1086,9	113,5	571,1	79,0	142,8	-«-	6,9
	7	988,5	440,4	553,0	506,4	66,8	214,0	-«-	6,8	2777,0
	14	903,0	383,7	946,6	621,2	72,9	282,6	-«-	6,6	3214,5
	22	567,3	270,0	493,7	501,0	12,2	110,0	-«-	6,9	1955,9
	37	500,3	321,0	659,4	380,8	121,5	103,0	-«-	7,3	2106,8
	54	573,4	32,0	673,9	368,8	70,5	121,3	-«-	7,1	1762,7
	76**	1153,2	Нет	798,8	591,2	591,2	40,9	446,4	7,8	3098,5
	86	1281,0	12,0	497,3	631,3	12,6	25,1	Нет	7,0	2458,8
	114	921,1	18,0	504,5	440,9	97,3	117,6	-«-	6,9	2102,4
	451***	311,2	550,0	155,0	234,7	60,8	115,0	-«-	7,3	1432,7
	461	732,2	384,3	127,6	320,6	66,8	30,6	-«-	7,3	1682,7
	523	1060,7	38,4	62,7	230,5	48,6	100,4	-«-	7,3	1544,1
	773	1025,1	9,6	36,9	263,6	39,5	23,5	-«-	7,2	1403,5
	4	0	866,4	1518,3	99,3	711,4	79,0	139,8	-«-	6,9
7		964,0	309,3	496,9	460,9	66,8	174,0	-«-	6,8	2474,6
14		897,0	Нет	1843,6	681,4	681,4	337,5	967,4	6,5	4785,1
22		799,3	Нет	1432,0	631,3	631,3	176,8	944,2	6,7	3995,3
37		524,8	107,0	1808,1	691,4	224,8	204,9	Нет	7,5	3581,6
76**		1232,5	Нет	444,2	375,8	21,3	92,0	240,4	7,0	2494,1
86		963,8	16,0	288,3	336,7	29,2	114,0	Нет	7,0	1756,3
114		756,4	360,6	10,8	950,6	12,2	107,6	-«-	6,9	1499,6
327		878,6	528,4	65,2	345,7	9,1	198,2	-«-	7,0	2037,7
451***		158,6	545,1	127,5	198,0	63,8	57,9	-«-	6,9	1158,6
461		573,6	403,5	99,3	280,5	36,5	83,2	-«-	7,2	1485,5
523		988,5	9,6	38,3	240,5	24,3	64,6	-«-	7,4	1378,3
773		158,9	18,3	51,7	80,2	36,5	38,9	-«-	6,6	385,7

Примечание: * – обработка хлоридом бария; ** – обработка гидроксидом бария.

Концентрация SO_4^{2-} колеблется, что связано с их привносом при фильтрации атмосферных осадков через грунты зоны аэрации, содержащие подвижные формы серы. Наблюдается прямая зависимость между количеством осадков и содержанием SO_4^{2-} , однако на протяжении всего периода наблюдений отмечается тенденция к их снижению.

На втором этапе для нейтрализации агрессивных свойств среды использовалась гидроксид бария. Через полтора года после начала опыта в канаву 2 было внесено 60 кг реагента. Среднее содержание сульфатов снизилось до 0,04 г/л. Наблюдалось снижение минерализации воды. На конечном этапе наблюдений она составляла 0,39-1,40 г/л (табл. 13).

Проведенные работы показали, что на участке подземные воды, обладавшие средней и сильной сульфатной агрессивностью, становятся неагрессивными по отношению к бетону. Содержание хлоридов и pH на протяжении всего периода наблюдений остаются в норме.

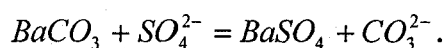
В результате внесения реагентов существенно изменилась геохимическая активность грунтов. Данные анализов водных вытяжек показывают, что содержание сульфатов в грунтах до проведения опытных работ достигало 7,4 г/кг. Согласно СНиП 2.03.11-85 грунты относились к агрессивным. После проведения опыта общее содержание водорастворимых веществ в грунте на участке 2 уменьшилось в 2,5 раза и к концу наблюдений составляло 2,7 г/кг, содержание сульфатов уменьшилось в 3 раза и имело значение 1,3 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.

По результатам опытных работ было рассчитано количество реагента, необходимое для обработки массива. Для достижения положительного эффекта потребовалось 29 кг хлорида бария или 22 гидроксиды бария на 1 м³ 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 засыпалась гидроокись бария, был отобран желтовато-белый осадок. Рентгенометрические исследования показали, что в состав осадка входит барит 24 %, кальцит 15 %, витерит 30 %, кварц 30 %, гипс. Грунт в стенках и нижней части канавы сцементирован и с трудом раскалывается ломом.

Для уточнения возможного 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): HCO_3^- - 0,23, SO_4^{2-} - 4,08, Cl^- - 0,03, Ca^{2+} - 0,37, Mg^{2+} - 0,04, $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ - 1,51; общая минерализация - 6,31, при pH - 5,65. В воду добавлялся избыток гидроокиси или хлорида бария. Выпавший при этом осадок собирался и исследовался. При использовании хлорида бария осадок состоял на 99 % из барита, при осаждении гидроокисью бария происходит образование барита (72 %) и витерита.

Известно, что при наличии в растворе сульфат-иона идет реакция обмена, поскольку растворимость барита намного меньше витерита (Busenberg, Flummer, 1986, Witherit, 1987):



Это следует рассматривать как положительный фактор, поскольку в случае поступления в обрабатываемый массив сульфат-ионов они будут осаждаться в соответствии с указанной реакцией.

Формирование барита, витерита, воздействие щелочного компонента на грунт ведет к существенному повышению его прочности. Заполнение пор снижает водопроницаемость грунта. Эта особенность была использована при разработке способа создания противofiltrационной завесы (Авторское свидетельство, 1979). При введении в грунт хлорида бария и сульфатов кальция и магния коэффициент фильтрации уменьшался в 240 раз. Указанные побочные явления следует рассматривать как положительные, т.к. уменьшение

водопроницаемости грунта и интенсивности водообмена снижает воздействие агрессивных вод на бетонные конструкции, 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. Ионы бария не оказывают агрессивного воздействия на бетон. Известны рецептуры бариевых добавок для повышения его сульфатостойкости (Рубецкая и др., 1973).

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 каналы, 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 при обратной засыпке фундаментов.

Таким образом, проведенные опытные работы показали высокую эффективность борьбы с агрессивными к строительным конструкциям средам на основе разрабатываемых нетрадиционных подходов – созданием искусственных геохимических барьеров.

Снижение содержания сульфатов в технических водах. Кроме снижения агрессивности подземных вод применение соединений бария возможно и в других, в том числе и природоохранных целях, если требуется снижение концентрации сульфатов в водах. На Холбольджинском угольном

разрезах, расположенных в аридной зоне Бурятии, использование технической воды, большие запасы которой сосредоточены в выработанном карьере, затруднены повышенным содержанием в ней сульфатов – до 1200 мг/л. Для снижения содержания сульфатов предложено использовать соединения бария. Обессульфачивание воды проводилось согласно технологической схеме, приведенной на рисунке 18. В результате опытных натурных работ, содержание сульфатов снизилось до 440 мг/л (при максимально допустимой концентрации 500 мг/л). Содержание остальных компонентов не превышало нормативных значений.

4.5. Разработка комплексного барьера-экрана для защиты подземных вод в районе шламохранилища

Черная металлургия является одной из наиболее загрязняющих природную среду отраслей промышленности. Основным техногенным потоком по массе это шлаки и шламы (Дончева, Покровский, 1999). Пашийский металлургическо-цементный завод расположен на западном склоне Среднего Урала, на территории Пермской области. Многолетнее складирование отходов газоочистки в необорудованном шламохранилище привело к загрязнению подземных вод и р. Пашийки. В настоящее время шламохранилище практически заполнено и предлагается строительство нового. Целью исследований являлась разработка природоохранных мероприятий, направленных на снижение негативного воздействия нового шламохранилища на подземные и поверхностные воды.

Формирование отходов и их характеристика. Сырьем для выплавки титанистых чугунов служат бокситы и кокс, а также отходы металлообработки в виде металлической стружки. Эти материалы загружаются в доменную печь, где происходит нагрев, расплавка и выплавка чугуна. Технология сбора

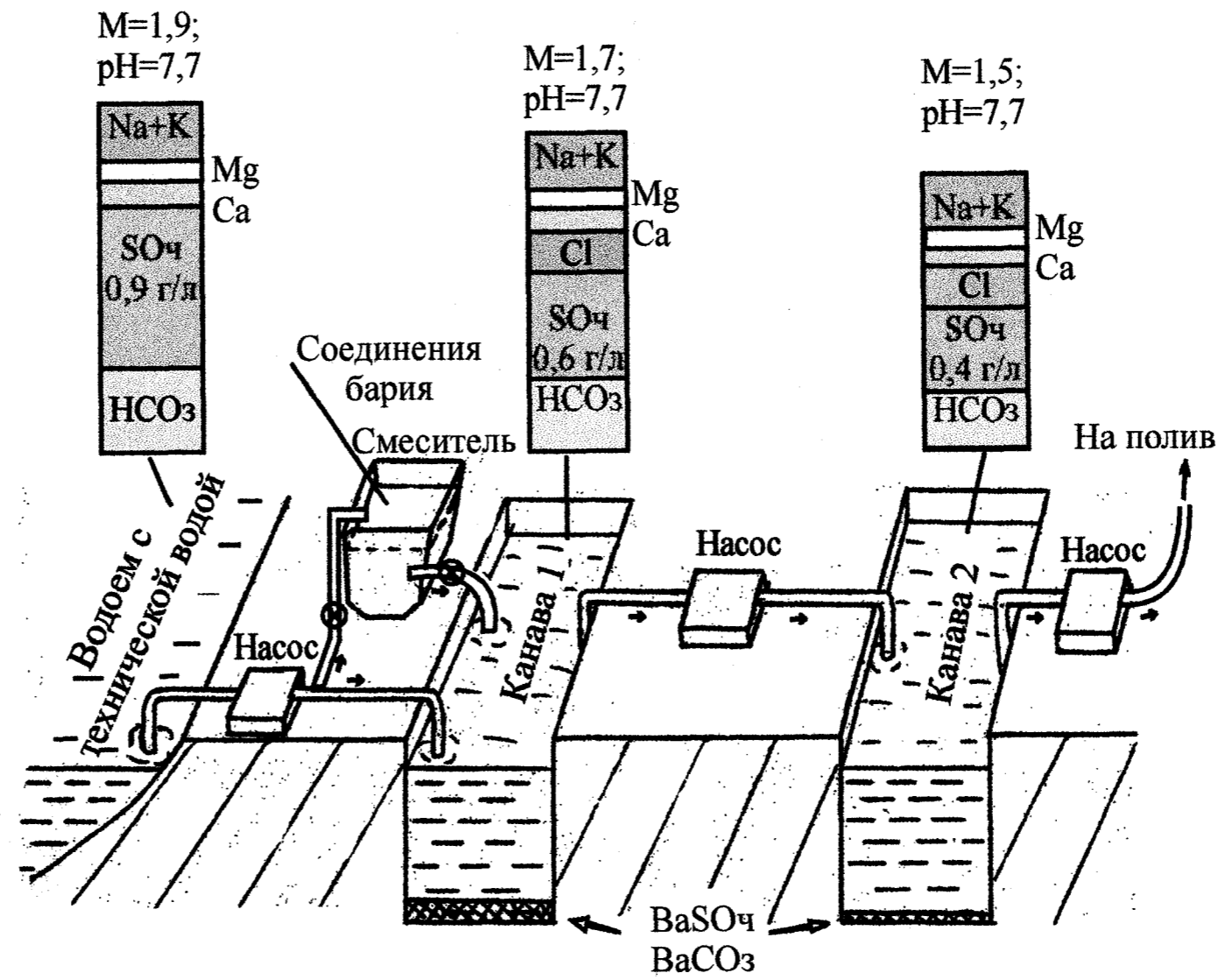


Рис. 18. Схема снижения содержания сульфатов в технологической воде разреза Холбольджинский

отходов газоочистки при выплавке чугунов предусматривает улавливание грубых частиц на колошниках (колошниковая пыль). Мелкая пыль поступает далее в систему трубопроводов, где происходит гидравлическая очистка газов. Именно эта вода с частицами золы (пульпа) поступает в емкости-отстойники, находящиеся на территории завода. Содержание твердой фазы составляет около 5-10 %. 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 золы концентрации водорастворимых веществ в жидкой фазе, в том числе вредных и токсичных, увеличиваются и достигают высоких значений к концу цикла. Содержание жидкой фазы составляет не менее 90%.

В минералогическом составе твердой фазы пульпы рентгеноструктурным анализом обнаружено большое количество искусственных соединений, из которых в процентном отношении преобладает гидросульфат натрия водный $\text{NaHSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$. Определены также кальция-алюминия оксихлорид десятиводный $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Cl}_2 \times 10\text{H}_2\text{O}$, оксид кальция-железа CaFe_2O_4 , калий-железо сернокислый $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$, кальций-алюминий гидроксилфосфат водный $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \times \text{H}_2\text{O}$ и гидроксилкарбонат не диагностирующегося металла $\text{M}(\text{CO}_3) \times \text{OH}$. Из минералов хорошо диагностируется гипс $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$. В небольших количествах присутствуют кварц SiO_2 , диаспор $\text{AlO}(\text{OH})$ и кальцит CaCO_3 .

Общий химический анализ жидкой фазы пульпы показал ее высокую минерализацию – 34-42 г/л и щелочную реакцию среды (pH=8,9-9,4). Среди анионов в составе пульпы преобладают гидрокарбонатный (до 18,2 г/л) и карбонатный (до 5,2 г/л) ионы, а также хлорид-ион (до 7,8 г/л). Из определяемых катионов отмечается низкое содержание ионов кальция и магния при значительном содержании ионов натрия и калия (до 14 г/л). Сухой

остаток, полученный опытным путем, на 10,2 г/л превышает значение сухого остатка, рассчитанного по результатам общего химического анализа. Это говорит о высоком содержании в пульпе компонентов, не определяемых общим анализом (табл. 14).

Таблица 14 – Макрокомпонентный состав жидкой фазы пульпы

Проба	в мг/л									
	$CO_3^{''}$	$HCO_3^{'}$	$Cl^{'}$	$SO_4^{''}$	$Ca^{''}$	$Mg^{''}$	$Na^{'}$	$K^{'}$	рН	Минерализация
1	5161	18183	3630	1201	271	6	13413		8,9	41865
2	4200	7015	7810	284	25	137	3700	1099 8	9,4	34169

Исследования микрокомпонентного состава пульпы проводились на атомно-абсорбционных спектрофотометрах ААС-3, Hitachi Z8000, Perkin Elmer. Часть проб анализировалась методом атомного анализа на приборе с индуктивно-связанной плазмой (ICP). Исследования показали, что пульпа наиболее концентрирована в конце цикла накопления в промежуточном отстойнике. В конечной пульпе обнаружено превышение ПДК для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (Контроль химических..., 1998) по 15 микрокомпонентам. Наиболее значительные превышения нормативов имеют концентрации бериллия, цинка, свинца, селена, кадмия, мышьяка, лития, меди. В составе пульпы возможны значительные вариации в концентрации элементов, достигающие 2-3 порядков, зависящие от состава исходного сырья, накопления в процессе оборота вод, а также технологических особенностей производства (табл. 15).

Для оценки общего содержания органического вещества в стоках было выполнено определение химической потребности кислорода. Ее значение составило 820-960 мг О/л, что указывает на присутствие большого количества органики. В составе органических веществ обнаружены предельные углеводороды высоких фракций, ароматические углеводороды и их

Таблица 15 – Микрокомпонентный состав жидкой фазы пульпы*

в мг/л

Номер пробы	Li	Be	B	Ti	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***	2,028	<0,005	5,73	0,22	0,104	0,072	0,875	0,437	2,393	460,3	0,005	0,008	0,173	0,0263	4,542
ПДК	0,03	0,0002	0,5	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	1,0	1,0	0,05	0,01	0,25	0,001	0,03

Примечания: * – в таблицу включены элементы, превышающие ПДК
 ** – метод ААС
 *** – метод ICP

оксипроизводные (полифенолы). Растворенные органические вещества при щелочной реакции среды образуют устойчивые комплексы с тяжелыми металлами.

Состав твердой фазы пульпы и потенциальная миграционная способность ее компонентов изучались с помощью атомно-эмиссионного спектрального анализа. Исследовались различные образцы золы, образцы золы, обработанные водой и 0,05н HCl.

Отдельно исследовался состав сырья для выплавки чугунов. Источником бериллия являются бокситы. Бериллий в значительных количествах переходит в золу. В щелочных условиях он эффективно экстрагируется из золы гидросмыва в жидкую фазу.

Исследование состава пульпы показало мобильность химического состава жидкой фазы и ее неравновесность с твердыми фазами. При сохранении в образце контакта с ограниченной массой твердых фаз пульпы наблюдается изменение концентраций в растворе ряда элементов.

Характеристика природных условий участка складирования. Пульпа из 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 складирования.

Схематический геолого-гидрогеологический разрез участка приведен на рисунке 19. Коренные породы представлены верхнедевонскими трещиноватыми закарстованными известняками с неровной поверхностью кровли. Мощность отложений составляет более 100 м. Верхнедевонские породы перекрыты толщей делювиальных, аллювиальных и лимнических неоген-четвертичных отложений, представленных глиной и суглинками со щебнем, галькой и валунами. Мощность покровных отложений на приводораздельных участках достигает 20-30 м.

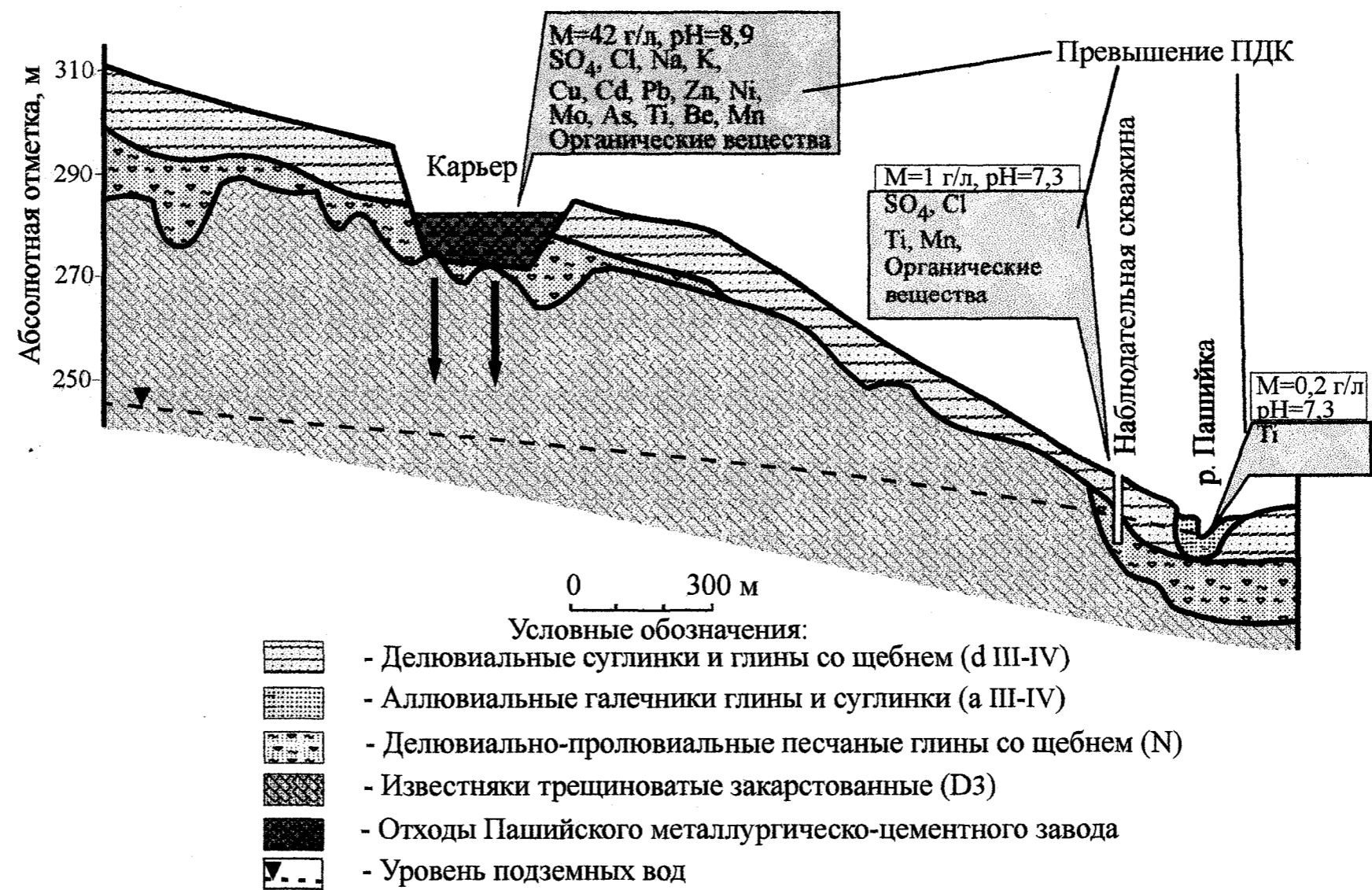


Рис. 19. Схематический геолого-гидрогеологический разрез участка складирования отходов металлургического-цементного завода

Рассматриваемая территория относится к Чусовскому району карбонатного карста (Горбунова 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.

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. Трещинно-карстовые воды находятся в прямой гидравлической связи с р. Пашийкой и в большинстве случаев имеют свободную поверхность. Горизонт трещинно-карстовых вод на участке складирования имеет уклон в сторону р. Пашийки.

Величина уклона примерно соответствует уклону дна долины и ориентировочно составляет 0,01. Разгрузка происходит в р. Пашийку через аллювиальные отложения и в виде родников.

Складирование отходов Пашийского металлургическо-цементного завода осуществляется в старые отработанные алмазные карьеры. Дно старого карьера представляет собой практически вскрытую кровлю коренных трещиноватых известняков (плотик), частично прикрытую глинистыми отложениями мощностью до 2 м. Местами девонские 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 приводит к загрязнению горизонта трещинно-карстовых вод. Влияние шламохранилища на подземные воды

исследовалось в зоне разгрузки трещинно-карстовых вод в р. Пашийку. Гидрохимическое опробование было проведено в четырех наблюдательных скважинах и двух родниках, выходящих из известняков. В качестве фона был принят состав воды родника, разгружающегося из этих же отложений в р. Пашийку вне зоны влияния шламохранилища.

Подземные воды в зоне влияния шламохранилища имеют повышенную по сравнению с фоновой минерализацию – 0,6-1,0 г/л. Показателем загрязнения является увеличение в подземных водах участка разгрузки загрязненных подземных вод содержания хлоридов в 90 раз и сульфатов в 3 раза (табл. 16).

Таблица 16 – Макрокомпонентный состав подземных вод

в мг/л

Проба	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$	рН	Минерализация
Родник 3 (фон)	18	43	4	9	2	15	6,45	93
Родник 1	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

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 органики в загрязненных подземных водах, рассчитанное по ХПК (Руководство по химическому..., 1977), составляет 50-59 мг/л, что в 2 раза выше нормы и в 5 раз выше, чем в роднике вне зоны влияния шламохранилища.

Разгрузка загрязненных подземных вод в р. Пашийку, несмотря на многократное разбавление, изменяет состав воды в реке. Опробование реки

проводилось с учетом результатов выполненной предварительно речной термометрии, позволяющей выделить участки относительно концентрированной разгрузки подземных вод. На этих участках отобраны гидрохимические пробы. Содержание большинства микрокомпонентов в речной воде, источником которых является шламохранилище, на участке разгрузки загрязненных подземных вод и ниже по течению увеличивается по сравнению с фоновым. Однако только концентрация титана в 1,3 превышает ПДК. Химическая потребность кислорода на участке разгрузки загрязненных подземных вод и ниже увеличивается по сравнению с фоновым более чем в 2 раза и составляет 17,5 мг О/л, что незначительно превышает ПДК. Содержание органических соединений, рассчитанное по ХПК, составляет 13 мг/л.

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 и 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.

Исследования для разработки конструкции экрана. Исследования проводились совместно с лабораторией Охраны геологической среды МГУ. Выбор материала для создания экрана осуществлялся на основании серии опытов с изучением свойств местных глинистых грунтов, различных природных и искусственных реагентов и их комбинаций.

В качестве материала для создания противифльтрационного сорбирующего экрана предполагалось использовать делювиальную глину, необходимые запасы которой разведаны в районе шламохранилища. Исследование гранулометрического состава глины показало ее высокую дисперсность. Так содержание глинистых частиц (<0,001 мм) составило 20 %,

частиц мелкой пыли (0,005-0,001 мм) - 22,9 %. Изучение минерального состава глины проводилось с помощью рентгеноструктурного, силикатного и карбонатного анализов. Рентгеноструктурный анализ выявил следующий состав наиболее дисперсной части исследуемой глины: гидрослюда - 2,8%, каолинит - 2,5%, микроклин - 3,1%, смешаннослойные - 10,2%, кварц - 80%. Присутствуют также в незначительных количествах альбит, хлорит и гетит. Особенностью глины является значительное гипергенное изменение алюмосиликатного материала, в первую очередь глинистых минералов. Выражается это в очень плохой их окристаллизованности, высокой дисперсности, частичной аморфизации и, как следствие, весьма низкой степени совершенства структуры. Преобладают в составе глинистой фракции смешаннослойные минералы, образование которых связано в основном с измельчением и выщелачиванием гидрослюд, разрушением хлорита. Поэтому состав смешаннослойных неодинаков, разбухающие слои в их структуре могут чередоваться и со слюдоподобными и с хлоритовыми, но преобладающими являются разбухающие. Продуктом разрушения и окисления хлорита является, вероятнее всего, и гетит, а также небольшое количество бесструктурных окислов железа. 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).

Поглощающие свойства глины изучались на модельных растворах сульфатных солей Cd, Zn, Cu и Pb (основные загрязнители). Растертая навеска глины помещалась в колбу и заливалась определенным объемом раствора известной концентрации. После взаимодействия с глиной в течение суток измерялась остаточная концентрация раствора. По разнице в содержании металла до опыта и после определялась емкость поглощения глины (N) в отношении данного металла (табл. 17).

Таблица 17 – Емкости поглощения глины по Cd, Zn, Cu, Pb в экспериментах с модельными растворами (соотношение глина : раствор 1:200)

Cd			Zn			Cu			Pb		
Конц. Исходная	Конц. остаточная	N, мг/г	Конц. исходная	Конц. остаточная	N, мг/г	Конц. исходная	Конц. остаточная	N, мг/г	Конц. исходная	Конц. остаточная	N, мг/г
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

Предварительное исследование поглощающих свойств выбранной глины на модельных растворах показало ее вполне удовлетворительную способность поглощать тяжелые металлы.

Однако проведение экспериментов с жидкой фазой пульпы в статических и динамических условиях 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 статических 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, аэрированием, окислением сильными окислителями – перекисью водорода, персульфатом калия, диоксидом марганца. Учитывая положительные результаты статических

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: железистая 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 и, частично, Zn, учитывая общую высокую солевую концентрацию пульпы и ее высокую щелочность. С другой стороны, известным хорошим адсорбентом для оксианионов является торф. 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 (“запечатывание”) 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.

При постановке серий динамических опытов учитывалась проектная фильтрационная нагрузка на основание шламохранилища, где должен быть сформирован экран. Результаты опытов показывают, что ряд основных загрязнителей, представленный Zn, Cu, Pb, Cd, As выводится практически полностью до уровней концентрации, не превышающей их ПДК. 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 шламонакопителя. 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.

Результаты исследований показали, что при инфильтрации атмосферных осадков через толщу не законсервированного шлама концентрации токсикантов будут оставаться на уровне фоновых. Химическое связывание большинства отмеченных токсикантов на барьере-экране заведомо обеспечивается растворением FeS в течение сотен лет.

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 шламонакопителя, 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 $Fe(OH)_3^0$ в немиграционное состояние при окклюзии отрицательной поверхностью

выщелоченных известняков. Образующиеся аморфные осадки $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ являются мощным дополнительным адсорбентом для Hg и оксианионов As, Se, Ti, V, Mo и анионных комплексов Be, Zn.

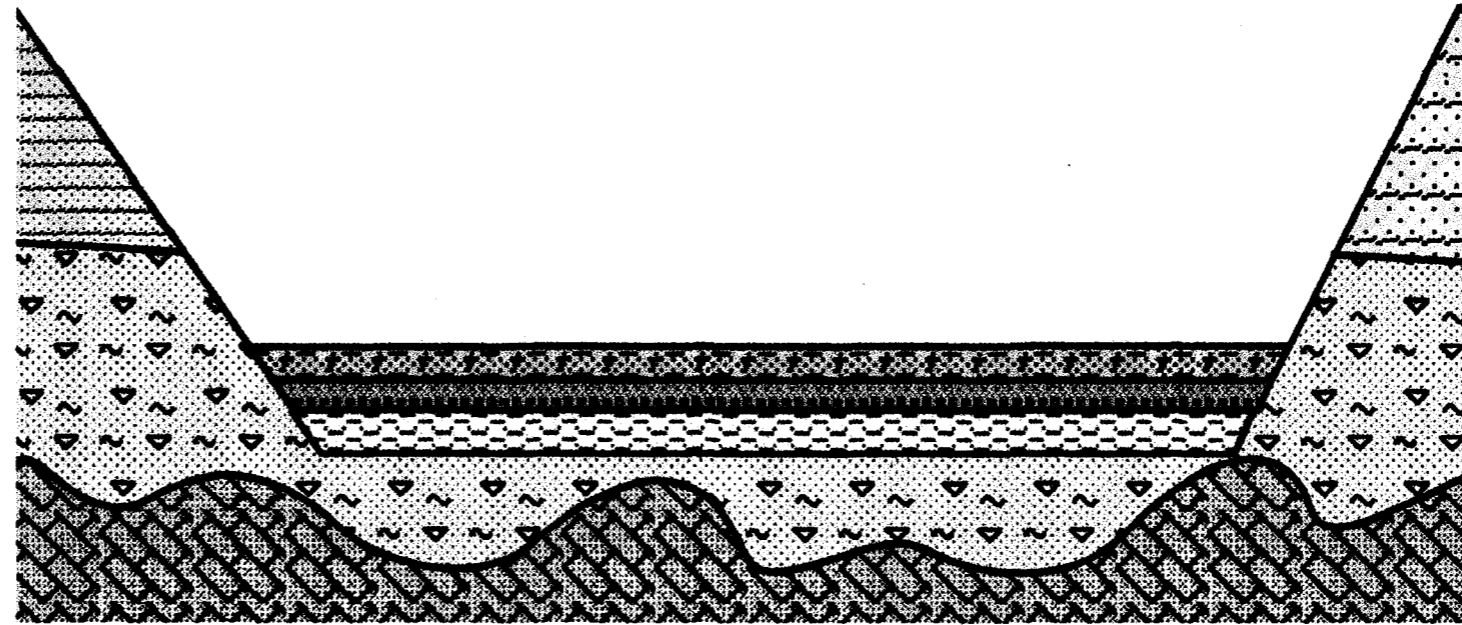
Конструкция экрана. Решение проблемы защиты подземных вод предлагается осуществить путем создания в основании шламохранилища многослойного комплексного экрана (Sergeev et al., 1996, Maximovich et al., 1999). Рекомендуемый экран включает три слоя (рис. 20).

- 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. Фильтрационные окна при укладке данного слоя исключаются.

- Средний слой экрана, выполняющий основную функцию перехвата загрязнителей в жидкой фазе пульпы, создается из смеси FeS и торфа в соотношении 13 т FeS : 3 т торфа. Достаточная мощность этого слоя при укладке 10 см. В качестве компонентов для создания слоя необходимо использовать FeS или пиритные огарки с наименьшим количеством Fe мет. 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 целесообразно создать из глин с добавкой гипса (до 10-15 %) мощностью 10 см. Верхний слой должен быть уплотнен и иметь горизонтальную поверхность.

Роль верхнего (10 см) и нижнего (20 см) слоев глины в структуре экрана заключается в уменьшении и рассредоточении фильтрационной нагрузки на всю территорию шламохранилища и в консервации промежуточного слоя FeS и торфа (10 см) для создания в нем анаэробных восстановительных условий.



Условные обозначения:

- | | | |
|-----------------------|-------------|---|
| Э
к
р
а
н | [Pattern 1] | - Верхний слой экрана, мощностью 0,1 м. Загипсованная глина с добавкой гипса. |
| | [Pattern 2] | - Средний слой экрана, мощностью 0,1 м. Моносульфид железа и торф. |
| | [Pattern 3] | - Нижний слой экрана, мощностью не менее 0,2 м. Делювиальная глина. |
| | [Pattern 4] | - Делювиальные суглинки и глины со щебнем (d III-IV) |
| | [Pattern 5] | - Делювиально-пролювиальные песчаные глины со щебнем (N) |
| | [Pattern 6] | - Известняки трещиноватые закарстованные (D3) |

Рис. 20. Предлагаемый комплексный многослойный экран в основании шламохранилища Пашийского металлургического-цементного завода

Меньшая мощность верхнего слоя глин обеспечивает фильтрационную задержку растворов в слое торфа и FeS. Это способствует распространению жидкой фазы пульпы по гигроскопическим влажным торфам на значительную часть территории шламохранилища, организованного как единая карта, даже при локальном сбросе отходов.

Для уменьшения щелочности фильтрующейся пульпы целесообразно ввести в верхний, перекрывающий, слой глины гипс в количестве до 10-15%, либо загипсованные глины. В соответствии с результатами статических опытов это позволяет снизить рН пульпы до 7,4-7,5 и легче реализовать образование карбоната кальция, т.е. связать значительную часть карбонатной щелочности пульпы в твердую фазу. Снижение рН до нейтральных значений будет способствовать гидролизу и осаждению оксианионов тяжелых металлов.

Таким образом, проведенные исследования показали высокую эффективность рекомендуемого защитного экрана в отношении выявленных загрязнителей на весь период запланированной эксплуатации. Создание и эксплуатация шламохранилища с защитным экраном в основании подразумевает оборудование режимной сети скважин и гидрометрических постов для ведения мониторинга подземных и поверхностных вод.

Заключение

В результате обобщения теоретических, методических, экспериментальных и опытно-промышленных исследований, а также анализа публикаций, разработаны методологические основы создания искусственных геохимических барьеров для охраны окружающей среды.

На базе теории геохимических барьеров А.И. Перельмана разработана концепция создания искусственных геохимических барьеров для охраны окружающей среды, заключающаяся в целенаправленном создании геохимических обстановок, для которых характерно резкое снижение миграции

загрязняющих веществ за счет их перевода в малоподвижные формы, с обеспечением безопасности для человека и природной среды.

Разработана структура создания искусственных геохимических барьеров для охраны окружающей среды, включающая следующие основные этапы.

- Исследование природно-техногенных систем, заключающееся в изучении локальных источников загрязнения, природных условий участков их размещения и оценке техногенного воздействия.

- Принятие решения по целесообразности создания искусственных геохимических барьеров для охраны окружающей среды.

- Встраивание в природно-техногенную систему искусственного геохимического барьера, включающее выбор геохимического барьера для перехвата загрязнителей, подбор реагентов и материалов для создания барьера, определение места барьера в природно-техногенной системе, проведение лабораторных и натурных опытов, моделирование миграции загрязнителей, расчет параметров барьера, разработку его конструкции и технологии применения, проведение проектирования и строительных работ по созданию барьера.

- Контроль эффективности и корректировка функционирования искусственного геохимического барьера.

Предложены методы решения задач каждого из рассмотренных этапов. Разработан и опробован комплекс методов исследования техногенных литохимических и гидрогеохимических аномалий, формирующихся в районах размещения локальных источников загрязнения. В результате обобщения опыта, накопленного на различных объектах России, среди множества применяемых методов были выбраны наиболее информативные.

Правомерность разработанных методологических подходов подтверждена опытом практического применения искусственных геохимических барьеров на конкретных объектах горнодобывающей, угольной, химической и металлургической отраслей промышленности.

Следует отметить, что разработанные методологические основы по понятным причинам не могут претендовать на полноту охвата методов, которые могут быть использованы для создания искусственных геохимических барьеров для охраны окружающей среды. Расширение круга возможных подходов и детальную разработку применяемых методов автор рассматривает как перспективу дальнейших исследований.

Литература

1. Авторское свидетельство СССР N 606932, кл. E 02 Д 31/06, 1978.
2. Авторское свидетельство СССР N 962442, кл. E 02 Д 3/12, 1979.
3. Айруни А.А. Охрана окружающей среды при подземной добыче угля: Обзор ЦНИЭИуголь. – М., 1979. – 48 с.
4. Алекин О.А., Бражникова Л.В. Сток растворенных веществ с территории СССР. – М.: Наука, 1964.
5. Алексеенко В.А. К вопросу классификации геохимических барьеров // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза. Тез. докл. междунар. симпоз. – М.: МГУ, 1999. – С.55-58.
6. Алексеенко В.А. Экологическая геохимия. – М.: Логос, 2000. – 627 с.
7. Асхабов А.М., Рязанов М.А., Крумгальз Б.С. Механизм «побеления» вод мертвого моря // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза. Тез. докл. междунар. симпоз. – М.: МГУ, 1999. С.59-60.
8. Безуглова О.С., Орлов Д.С. Биогеохимия. – Ростов на Дону: Феникс, 2000. – 320 с.
9. Бетехтин А.Г. Минералогия. – М.: Госгеолиздат, 1950. – 957 с.
10. Беус А.А., Грабовская Л.И., Тихонова Н.В. Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1976. – 248 с.
11. Биогеохимические основы экологического нормирования. – М., 1993. – с. 70-126.

12. Блинов С.М. Техногенная метаморфизация грунтов в районах складирования пород шахтных отвалов Кизеловского бассейна. // Охрана геологической среды в связи с народнохозяйственным освоением Прикамья. Тез. докл. науч.-техн. совещ. Пермь, 1990. С.47-48.
13. Блинов С.М. Геохимические барьеры и защита окружающей среды // Геология и полезные ископаемые Западного Урала: Матер. регион. науч.-практич. конф. – Пермь, 2000. - с. 279-282.
14. 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.
15. Бугельский Ю.Ю. Геохимические барьеры в экзогенных рудообразующих системах коры выветривания // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза. Тез. докл. междунар. симпоз. – М.: МГУ, 1999. С.35-36.
16. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Чхетия Д.Н., Кощеева И.Я., Хушвахтова С.Д., Холин Ю.В., Тютюнник О.А., Шумская Т.В., Данилова В.Н., Галузинская А.Х., Таций Ю.Г., Быков И.В. Гуминовые кислоты как природный комплексообразующий сорбент, концентрирующий тяжелые металлы в объектах окружающей среды // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза. Тез. докл. междунар. симпоз. – М.: МГУ, 1999. С.51-53.
17. Войткевич Г.В., Закруткин В.В. Основы геохимии. – М.: Высшая школа, 1976. – 368 с.
18. Воробьев А.Е. Геохимические барьеры и корректирование геохимического круговорота атомов // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза. Тез. докл. междунар. симпоз. – М.: МГУ, 1999. С.186-189.
19. Воробьев А.Е. Человек и биосфера. Основы взаимодействия, эволюции и самоорганизации. – М.: МГГУ, 1998. – 216 с.
20. Воронкевич С.Д. О техногенно-геохимических системах в инженерной геологии // Инженерная геология, 1980. № 5. - с. 3-13.

21. Ворончихина Е.А., Максимович Н.Г., Казакевич С.В., Блинов С.М. Хемомиграционные процессы в антропогенных ландшафтах субаридной зоны. // Геохимия биосферы. Тез. докл. II междунар. совещ. – Новороссийск, 1999. – с.10-12.
22. Гаврусевич Б.А. Основы общей геохимии. – М.: Недра, 1968.
23. Генералов М.Е., Наумов В.А. Преобразование золота в техногенных россыпях и отвалах Урала. // Уральский геологический журнал. – Екатеринбург, 1998.-№ 4 – с.19-55.
24. Голубев В.С. Динамика геохимических процессов. М., 1981.
25. Горбунова К.А., Андрейчук В.Н., Костарев В.П., Максимович Н.Г. Карст и пещеры Пермской области. Пермь: Изд-во Перм. Ун-та, 1992. – 200 с.
26. Дзекцер Е.С., Некрасова Е.Л., Тихонова Н.В. Потенциальная агрессивность подземных вод и организация подземной гидросферы застраиваемых территорий // Инженерная геология, 1988. № 1. - с.91-96.
27. Дончева А.В., Покровский С.Г. Основы экологических технологий производства. М.: Издательство МГУ, 1999. – 108 с.
28. Дуванин А.И. К выбору стратегии использования водных ресурсов. // Вестн. МГУ. Сер. геогр. 1981. № 2. – с.20-33.
29. Думцев С.В., Кулешова М.Л., Сергеев В.И. Особенности изменения концентрации тяжелых металлов по глубине в грунтовой толще зоны аэрации основания хвостохранилища. // 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.113-123.
30. Ермаков В.В. Биогеохимические провинции: концепции, классификация и экологическая оценка // Основные направления геохимии / К столетию со дня рождения А.П. Вавилова. – М., 1995. – 195 с.
31. Ермаков В.В. Биогеохимическое районирование континентов // Биогеохимические основы экологического нормирования. – М., 1993. – с. 5-24.

32. Ермаков В.В. Развитие учения о природных и техногенных биогеохимических провинциях как основы современных биосферных исследований // Микроэлементы в СССР. Вып. 32. – Рига, 1991. – с. 68-75.
33. Забельский В.К., Воробьев А.Е. Проектирование предприятий для разработки золоторудных месторождений геотехнологическими методами. // Горный журнал. – Екатеринбург, 1996. - № 1-2. – с.114-118.
34. 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.
35. Зверев В.П. Роль подземных вод в миграции химических элементов. – М.: Недра, 1982. – 186 с.
36. Зеликсон Б.С. Роль биогеохимических барьеров при поисках золотоносных кор выветривания в таежных ландшафтах // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза. Тез. докл. междунар. симпоз. – М.: МГУ, 1999. С.113-114.
37. Зеликсон Б.С., Чекваидзе В.Б., Миляев С.А. Геохимические поиски золотоносных россыпей в ландшафтных условиях Северного Урала. // Геохимия биосферы. Тез. докл. II междунар. совещ. – Новороссийск, 1999. – с.70-71.
38. Зуев И.А., Бакина С.А. Состав поверхностного стока с территории шахт Кизеловского угольного бассейна // Охрана окружающей природной среды / Пермь: науч. тр. ВНИИОСуголь, 1980. - Вып. 26.
39. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. Кн. 1-6. – М., 1994. – 304 с.
40. Илалтдинов И.Я., Кропачев А.М. Формы миграции атомов в стратисфере. Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Науч. чтения памяти П.Н. Чирвинского: Материалы науч. конф. / Перм. ун-т.-Пермь, 2000.–С. 43-45.

41. Казымов К.П. Условия образования и вещественный состав кайнозойских отложений эрозионно-карстовых депрессий западного склона Среднего и Северного Урала в связи с их алмазонасностью: Диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук.- Пермь, 1992.
42. Катаев В.Н., Максимович Н.Г., Блинов С.М. Загрязнение карстовых вод Кизеловского угольного бассейна // География и природные ресурсы.- 1995.-N1.-С.57-60.
43. Клиге Р.К., Данилов И.Д., Конищев В.Н. История гидросферы. – М.: Научный мир, 1998. – 368 с.
44. Ковалевский А.Л. Биогеохимические барьеры в растениях. // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза. Тез. докл. междунар. симпоз. – М.: МГУ, 1999. С.97-100.
45. Ковалевский А.Л. Биогеохимия растений. – Новосибирск: Наука, 1991 – 287 с.
46. Ковалевский А.Л. Гидробиогеохимические залежи платины в зоне гипергенеза щелочных сиенитоидов // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза. Тез. докл. междунар. симпоз. – М.: МГУ, 1999. С.92-96.
47. Ковалевский А.Л., Прокопчук С.И. Биолиты в растениях и их роль в геохимии зоны гипергенеза // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза. Тез. докл. междунар. симпоз. – М.: МГУ, 1999. С.101-104.
48. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды. Под ред. Исаева Л.К. СПб, Эколого-аналитический информационный центр «Союз», 1998. – 896 с.
49. Коржинский Д.С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. – М.: Изд-во АН СССР, 1957.
50. Котлов Ф.В. Изменения природных условий территории Москвы. – М., Изд-во АН СССР, 1962. - 264 с.
51. Кравченко С.М., Багдасаров Ю.А., Кириченко В.Т. К геохимии бариеносных кор выветривания массива Ессей. // Геохимия. – М.,1986. № 2. – с. 206-218.

52. Крамаренко Л.Е. Бактериальные биоценозы в подземных водах месторождений полезных ископаемых и их геологическое значение /Микробиология, 1962. – Т.XXXI. – Вып.4. – с. 694-701.
53. Крамаренко Л.Е. Геохимическое и поисковое значение микроорганизмов подземных вод. – Л.: Недра, 1983.
54. Красавин А.П. Защита окружающей среды в угольной промышленности. – М.: Недра, 1991. – 221 с.
55. Кропачев А.М. Факторы миграции и осаждения малых (акцессорных) элементов в зоне гипергенеза. – Пермь: Изд-во Пермского университета, 1973. – 156 с.
56. Круговорот вещества в природе и его изменение хозяйственной деятельностью человека. – М.: Наука, 1980.
57. Кузнецов В.А. Геохимия речных долин (научные и прикладные аспекты исследований). – Минск: Наука и техника, 1986. – 303 с.
58. Кузнецов В.А. Геохимические барьеры и их положение в речных долинах. // Литосфера. – Минск, 1998. – № 8. – с.27-32.
59. Кулешова М.Л., Порывкина М.Д., Сергеев В.И. Влияние цианидов на сорбционные свойства грунтов в отношении тяжелых металлов. // Защита подземных вод от загрязнения в районах проектируемых и действующих хвостохранилищ. – Сб. науч. тр. / Под ред. В.И. Сергеева. – М.: Изд-во МГУ, 1992¹. – с.95-113.
60. Кулешова М.Л., Малоземов А.В., Свиточ Н.А., Сергеев В.И., Порывкина М.Д. Оценка защищенности подземных вод от загрязнения в районе строящегося хвостохранилища Кочкарской ЗИФ и разработка мероприятий по его снижению. // Защита подземных вод от загрязнения в районах проектируемых и действующих хвостохранилищ. – Сб. науч. тр. / Под ред. В.И. Сергеева. – М.: Изд-во МГУ, 1992². – с.152-166.

61. Лапицкий С.А., Малашенко З.П., Сергеев В.И. Исследования свойств силикатных гелей при их использовании в качестве сорбентов тяжелых металлов из техногенных потоков загрязнения. // 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.53-61.
62. Леонова Г.А., Бычинский В.А. Моделирование физико-химических процессов очистки сточных вод целлюлозных предприятий. // Геоэкология. – 1997.-№ 3. – С. 79-86.
63. 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.
64. Леонтьев А.А., Бессонов И.И. Утилизация отходов горно-металлургических комбинатов Кольского полуострова при подземной разработке месторождений. // Вестник МГТУ, т. 1, № 3. – М.: Изд-во МГТУ, 1998. – с.127-134.
65. Лесин Ю.В. Фильтры для очистки воды из крупнокусковых отходов угледобычи. // Уголь. – 1986. N 2. - С. 43-44.
66. Лехов А.В., Лехов М.В., Максимович Н.Г., Блинов С.М., Шумилова И.Б. Оценка изменений геогидрологических условий при обустройстве Озерного месторождения нефти (Пермская область) // Промышленная экология: Материалы шк.-семинара.-Ростов-н/Д,1998.–Вып.1.-С.79-82.
67. Лехов А.В., Лехов М.В., Максимович Н.Г., Блинов С.М. Организация модельно ориентированного мониторинга на Чумлякском месторождении подземных вод// Мониторинг геологической среды на объектах горнодобывающей промышленности: Тез. докл. 1-го Всерос. совещ., г.Березники Перм.обл.- М., 1999.-С.59-60.
68. Лукашев К.И. Генетические типы и фации антропогенных отложений. – Минск: Изд-во АН БССР, 1960. – 368 с.
69. Лукашев К.И. Очерки по геохимии гипергенеза. – Минск: Изд-во АН БССР, 1963. – 448 с.

70. Лукашев К.И. Геохимическое поведение элементов в гипергенном цикле миграций. – Минск: Наука и техника, 1964. – 464 с.
71. Лукашев К.И., Кузнецов В.А., Лукашев В.К. Геохимическое изучение земной коры. – Минск: Наука и техника, 1977. – 176 с.
72. Лукашев К.И., Лукашев В.К. Геохимические поиски элементов в зоне гипергенеза. Кн. 1. – Теоретические основы геохимических поисков. – Минск: Наука и техника, 1967. – 380 с.
73. Лукашев К.И., Лукашев В.К. Геохимические поиски элементов в зоне гипергенеза. Кн.2 – Геохимические поиски отдельных элементов. – Минск: Наука и техника, 1967. – 300 с.
74. Лунев Б.С. Дифференциация осадков в современной аллювии. – Пермь: Изд-во Пермского университета, 1967. – 336 с.
75. Макаров Д.В., Васильева Т.Н., Макаров В.Н., Кременецкая И.П., Мазухина С.И. Роль геохимических барьеров в снижении отрицательного воздействия на окружающую среду продуктов окисления сульфидов горнопромышленных отходов. // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза. Тез. докл. междунар. симпоз. – М.: МГУ, 1999. - С.206-211.
76. Максимович Г.А. Основы карстоведения. – Пермь, 1963.-Т.1.
77. Максимович Н.Г. Геохимия угольных месторождений и окружающая среда // Вестник Перм.ун-та.-Пермь.1997.-Вып.4.-Геология.-С.171-186.
78. Максимович Н.Г., Блинов С.М. Новый способ защиты подземных конструкций от агрессивных подземных вод// Проблемы гидроэкологии Башкирии: Тез. докл. и сообщ. науч.-практ.конф.-Уфа,1992.-С.90-91.
79. Максимович Н.Г., Блинов С.М. Основы методики изучения техногенных изменений среды в районах складирования отходов // Экологическая безопасность зон градопромышленных агломераций Западного Урала: Тез. докл. семинара – Пермь, 1993¹. - С.46-48.

80. Максимович Н.Г., Блинов С.М. Трансформация химического состава гидросферы в пределах Кизеловского угольного бассейна // Многоцелевые гидрогеохимические исследования в связи с поисками полезных ископаемых и охраной подземных вод: Тез. докл. Всерос. совещ.-Томск, 1993².-С.84-85.
81. Максимович Н.Г., Блинов С.М. Нейтрализация геохимическими методами сред, агрессивных к подземным конструкциям // Геология. (Программа «Университеты России») – М.: МГУ,1994.-Ч.2.- С.124-133.
82. Максимович Н.Г., Блинов С.М. Использование грунтовых фильтров для очистки сточных вод месторождений алмазов в бассейне р.Вишера // Инженерно-геологическое обеспечение недропользования и охраны окружающей среды: Материалы междунар. науч-практ. конф. / Перм.ун-т.-Пермь,1995¹.-С.214-217.
83. Максимович Н.Г., Блинов С.М. Защита подземных конструкций от агрессивных сред геохимическими методами // Механика грунтов и фундаментостроение: Тр. Рос.конф. по механике грунтов и фундаментостроению.-СПб.,1995².-Т.3.-С.414-419.
84. Максимович Н.Г., Блинов С.М. Оценка последствий сброса шахтных вод Кизеловского угольного бассейна в карстовые полости // Перспективы развития естественных наук на Западном Урале: Тр. междунар. науч. конф.-Пермь,1996.-Т.2.Экология.-С.106.
85. Максимович Н.Г., Блинов С.М. Изменение условий развития карста под влиянием сброса шахтных вод Кизеловского угольного бассейна // Гидрогеология и карстоведение: Межвуз. сб. науч. тр. / Перм.ун-т.-Пермь,1997.-Вып.12.-С.184-186.
86. Максимович Н.Г., Блинов С.М. Применение геохимических барьеров для защиты гидросферы от загрязнения // Экология города: Материалы регион. науч.-техн. конф.-Пермь,1998.-С.103-105.

87. Максимович Н.Г., Блинов С.М., Казакевич С.В. Разработка системы мониторинга геологической среды западной части Курганской области // Экология, экономика, информатика: Математическое моделирование в проблемах рационального природопользования: Тез. докл. XXVII шк.-семинара.- Ростов н/Д, 1999.-С.116-118.
88. Максимович Н.Г., Блинов С.М., Катаев В.Н. Геохимические последствия сброса в карстовые полости кислых шахтных вод Кизеловского угольного бассейна // IV объединенный симпозиум по проблемам прикладной геохимии, посвященный памяти академика Л.В.Таусона: Тез. докл.-Иркутск, 1994.-Т.2.-С.67-68.
89. 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.
90. Максимович Н.Г., Меньшикова Е.А., Блинов С.М. Влияние Кизеловского угольного бассейна на геохимию р.Косьювы // Современные проблемы геологии Западного Урала: Тез.докл.научн.конф.-Пермь,1995¹.-С.121.
91. Максимович Н.Г., Меньшикова Е.А., Блинов С.М. Геоэкологические особенности магистральных рек Кизеловского угольного бассейна // Регион и география: Тез. докл. междунар. науч.-практ. конф.-Пермь,1995².-Ч.2.-С.250-252.
92. Максимович Н.Г., Меньшикова Е.А., Блинов С.М. Техногенные минералы донных отложений р.Косьювы в зоне влияния Кизеловского угольного бассейна // Уральская летняя минералогическая школа-95: Материалы межвуз. науч. конф.- Екатеринбург, 1995³.-С.94-95.
93. Максимович Н.Г., Меньшикова Е.А., Блинов С.М. Некоторые техногенные минералы Уральского региона // Минералогия техногенеза-2000.-Миасс: Ин-т минералогии УрО РАН, 2000.-С.62-67.
94. Маликова И.Н., Аношин Г.Н., Ковалев С.И., Бадмаева Ж.О., Сухоруков Ф.В. Распределение ртути в системе почва-растение на территории Алтайского региона // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза. Тез. докл. междунар. симпоз. – М.: МГУ, 1999. С.101-104.

95. Малинин С.Д., Учамейшвили Н.Е., Куровская Н.А. Физико-химические условия формирования месторождений барита и флюорита. Условия образования рудных месторождений. Тр. 6 Симп. МАГРМ, Тбилиси, 1982, Т. 1. – М., 1986. – 395 с.
96. Матвеев Б.К. Геофизические методы изучения движения подземных вод. – М.: Госгеолтехиздат, 1963. – 134 с.
97. Матвеев Б.К. Электроразведка. – М.: Недра, 1990. – 368 с.
98. Матвеева Л.И., Генералова В.А. Влияние техногенной нагрузки на агрессивность грунтов // Инженерная геология, 1992. № 1. - с.13-22.
99. Меньшикова Е.А. Процессы формирования техногенно-аллювиальных осадков рек Урала: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. – Пермь, 1998. – 18 с.
100. Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР. Закономерности концентрации элементов и методы их изучения / В.Р. Клер, В.Ф. Ненахова, Ф.Я. Сапрыкин и др. – М.: Наука, 1988. – 256 с.
101. Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР. Геохимия элементов / В.Р. Клер, Г.А. Волкова, Е.М. Гурвич и др. – М.: Наука, 1987. – 240 с.
102. Методические основы оценки и регламентирования антропогенного влияния на качество поверхностных вод/ Под ред. Караушева А.В.-Л.:Гидрометеиздат, 1987.
103. Миляев С.А., Чекваидзе В.Б., Зеликсон Б.С. Значение геохимических барьеров при поисках золоторудных месторождений на Северном Урале // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза. Тез. докл. междунар. симпоз. – М.: МГУ, 1999. С.87-88.
104. Мироненко В.А. Контроль и восстановления качества подземных вод на загрязненных территориях. // Геоэкология. – 1998. - № 2. – с. 3-16.
105. Мироненко В.А. О требованиях и подходах к реабилитации подземных вод на загрязненных территориях. // Материалы IV Толстихинских чтений. – СПб, 1995.
106. Миронов К.В. Справочник геолога-угольщика. – М.: Недра, 1982. – 256 с.

107. Мониторинг месторождений и участков водозаборов питьевых подземных вод (Методические рекомендации). Утверждено Министерством природных ресурсов Российской Федерации. М., 1998 г.
108. Морозова И.А., Самаев С.Б., Соколов Л.С. Радиальные геохимические барьеры, как факторы формирования скрытого загрязнения // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза. Тез. докл. междунар. симпоз. – М.: МГУ, 1999. С.154-155.
109. Мосинец В.Н. Перспективы подземного и кучного выщелачивания золота из гидротермальных и россыпных месторождений. // Горный журнал. – Екатеринбург, 1996. - № 1-2. – с.108-111.
110. Науки о Земле: состояние, приоритетные направления развития. М.: ИГКОН РАН, 1996. – 113 с.
111. Наумов В.А. Особенности формирования и распределения благородных металлов в техногенных россыпях и отвалах Урала. // Горный журнал. – Екатеринбург, 1994.-№ 8 – с.39-50.
112. Наумов В.А., Наумова О.Б. О направленном формировании россыпных месторождений золота (постановка проблемы) // Важнейшие промышленные типы россыпей и месторождений кор выветривания, технология оценки и освоения. Тез. докл. XI междунар. совещ. по геологии россыпей и месторождений кор выветривания. – М., 1997. – с.169.
113. Никифорова Е.М., Солнцева Н.П. Техногенные потоки серы в гумидных ландшафтах районов угледобычи // Вестн. МГУ. Сер. 5. Геогр. – М., 1986. - № 3.
114. Огильви А.А. Инженерная геофизика. – М.: Недра, 1990.
115. Осовецкий Б.М. Дробная гранулометрия аллювия. – Пермь: Изд-во Пермского ун-та, 1993. – 343 с.
116. Осовецкий Б.М. Шлиховой метод (современное состояние и перспективы): Учебное пособие по спецкурсу / Пермский университет – Пермь, 1985. – 88 с.

117. Осовецкий Б.М., Максимович Н.Г., Катаев В.Н., Блинов С.М. Экологические проблемы западноуральского региона. // Водные ресурсы: мониторинг и охрана: Тр. 1-го науч. симпоз.- М.: Изд-во МГУ, 1999.- С.59-62.
118. Патык-Кара Н.Г. Современный активный слой донных осадков как комплексный геохимический барьер. // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза. Тез. докл. междунар. симпоз. – М.: МГУ, 1999. С.71-72.
119. Перельман А.И. Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). – М.: Высшая школа, 1961. – М.: Недра, 1965. – 272 с.
120. Перельман А.И. Геохимия биосферы. – М.: Наука, 1973. – 168 с.
121. Перельман А.И. О методологии и структуре геохимии. // Геохимическое изучение гиперсферы. – Минск: Наука и техника, 1977¹. – с. 198-205.
122. Перельман А.И. Биокосные системы Земли. – М.: Наука, 1977². – 160 с.
23. Перельман А.И. Геохимия. – М.: Высшая школа, 1979, 1989. – 528 с.
24. Перельман А.И. Геохимия природных вод. – М.: Наука, 1982. – 154 с.
25. Перельман А.И. Изучая геохимию ...: (О методологии науки). – М.: Наука, 1987. – 152 с.
26. Перельман А.И. Атомы-спутники. – М.: Наука, 1990. – 176 с.
27. Перельман А.И., Левин В.Н. Роль геохимии ландшафта и теории геохимических барьеров в урановом рудообразовании (генезис, поиски и экология урановых месторождений). // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза. Тез. докл. междунар. симпоз. – М.: МГУ, 1999. С.115-116.
28. Петров В.П., Делицин И.С. Барит. – М.: Наука, 1986. – 253 с.
29. Плотников Н.И. Подземные воды – наше богатство. – М.: Недра, 1976. – 208 с.
0. Положение о государственном мониторинге геологической среды России. Утверждено приказом Роскомнедра № 117 от 11.07 1994 г.
1. Практика кучного выщелачивания золотосодержащих пород. // Горный журнал. – Екатеринбург, 1996. - № 1-2. – с.122-124.

132. Практическое пособие по разработке раздела «Оценка воздействия на окружающую среду» к «Порядку разработки, согласования, утверждения и составу обоснования инвестиций в строительство предприятий, зданий и сооружений» СП 11-101-95. – М., ГП «ЦЕНТРИНВЕСТпроект», 1998. – 60 с.
133. Предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. – М., 1983. – 24 с.
134. Проблемы строительства на засоленных грунтах / Тез. докл. Всес. семир.-совещ. – Караганда, 1991.
135. Рубецкая Т.В., Бубкова Л.С., Божич И.В. Условия развития гипсовой коррозии и обеспечение долговечности бетона применением новых цементов // Тез. докл. Всес. науч.-техн. совещ., Т 1. - Киев, 1973.
136. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Под ред. Семенова А.Д. Л.: Гидрометиздат, 1977. – 542 с.
137. Саваренский Ф.П. Некоторые данные по химической денудации в верховьях рек Волги, Москвы и Оки. – Тр. Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, 1948, № 1. – с.19-24.
138. Свиточ Н.А., Сквалецкий М.Е., Шимко Т.Г. Оценка защищенности подземных вод от загрязнения в районах складирования промходов. // 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.3-24.
139. Сергеев В.И., Сквалецкий М.Е., Шимко Т.Г. Прогнозная оценка распространения тяжелых металлов в грунтовых толщах и искусственных экранах. // 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.82-95.
140. Сергеев Е.М. Инженерная геология. – М.: Изд-во МГУ, 1978. – 384 с.
141. Смирнов С.С. Зона окисления сульфидных месторождений. – М.: Из-во АН СССР, 1951.

142. СН 496-77. Временная инструкция по проектированию сооружений для очистки поверхностных сточных вод.
143. СНиП 2.03.11-85 Защита строительных конструкций от коррозии. – М., Стройиздат, 1986. - 52 с.
144. 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.
145. СП 11-102-97. Инженерно-экологические изыскания для строительства. – М., 1997. – 40 с.
146. Справочное руководство гидрогеолога. – Л.: Недра, 1967. – 592 с.
147. Сребродольский Б.И. Генерации барита в Роздольском месторождении серы. // Докл. АН СССР – М., 1986. № 5. – с.1215-1216.
148. Стебаев И.В., Куценогий К.П., Пшеницына Л.Б., Молодцов В.В. Прямые и обратные связи биоты с геохимическими барьерами на примере насекомых в межгорных котловинах Южной Сибири и ее сопределий // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза. Тез. докл. междунар. симпоз. – М.: МГУ, 1999. С.110-112.
149. Степанов И.С. Поверхности снижения и формирование россыпей (на примере западного склона Среднего и Северного Урала) // Поверхность выравнивания. – М.: Наука, 1973.
150. Степанов И.С. Роль карста в формировании россыпей (на примере западного склона Среднего и Северного Урала) // Изв.ВГО, 1974.-Т.10.- Вып.3.
151. Страхов Н.М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. – М.: Госгеолтехиздат, 1963.
152. Тайсаев Т.Т. Геохимические барьеры в природных и техногенных системах Байкальской рифтовой зоны // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза. Тез. докл. междунар. симпоз. – М.: МГУ, 1999. – С.37-42.

153. Тедеев М.Н., Коробанов Е.Е. Оценка пригодности месторождений золота для кучного выщелачивания. // Горный журнал. – Екатеринбург, 1996. - № 1-2. – с.112-114.
154. Техническая мелиорация пород. Под ред. С.Д. Воронкевича. – М.:Изд-во МГУ, 1981. – 342 с.
155. Тихонов В.П. Использование техногенных отвалов для очистки сточных вод от взвешенных веществ // Инженерно-геологическое обеспечение недропользования и охраны окружающей среды: Материалы междунар. науч-практ. конф. / Перм.ун-т.-Пермь,1995.-С.229-231.
156. Трубецкой К.Н. Развитие новых направлений в комплексном освоении недр. – М.: ИПКОН АН СССР, 1990.
157. Трубецкой К.Н., Воробьев А.Е. Основы ресурсовоспроизводящих технологий складирования и хранения некондиционного минерального сырья // Горный журнал № 5, 1995. – с.47-51.
158. Трубецкой К.Н., Воробьев А.Е. Геохимические барьеры и возможности целенаправленного формирования техногенных месторождений // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза. Тез. докл. междунар. симпоз. – М.: МГУ, 1999¹. С.190-195.
159. Трубецкой К.Н., Воробьев А.Е. Условия целенаправленного формирования техногенных месторождений в литосфере. // Геохимия биосферы. Тез. докл. II междунар. совещ. – Новороссийск, 1999². – с.33-39.
160. Тютюнова Ф.И., Сафохина И.А., Швецов П.Ф. Техногенный регрессивный литогенез. – М.: Наука, 1988. - 239 с.
161. Тян В.Д., Воронцова М.К., Седченко Е.А., Лагутова Л.Е. Новая форма нахождения бария в месторождениях атасуйского типа. // Изв. АН КазССР. Сер. геол., 1986, N 4. – с.71-76.
162. Усманов М.Т., Замана Л.В. Геохимические барьеры в миграции меди в водах потоков рассеяния Удоканского и Чинейского месторождений (Северное Забайкалье) // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза. Тез. докл. междунар. симпоз. – М.: МГУ, 1999. С.74-79.

163. Учаменшвили Н.Е., Малинин С.Д., Хитаров Н.И. Геохимические данные к процессам формирования баритовых месторождений. – М.: Наука, 1980. – 124 с.
164. Хотченков Е.В. Техногенные бактериальные барьеры и возможность их применения. // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза. Тез. докл. междунар. симпоз. – М.: МГУ, 1999. С.332-334.
165. Хрусталеv В.К. Геохимические барьеры в зоне гипергенеза золоторудных месторождений Забайкалья // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза. Тез. докл. междунар. симпоз. – М.: МГУ, 1999. С.83-84.
166. Черников А.А. Особенности формирования геохимических барьеров в приповерхностной и глубинных зонах гипергенеза // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза. Тез. докл. междунар. симпоз. – М.: МГУ, 1999. С.80-82.
167. Чухров Ф.В., Ляликова Н.Н., Горшков А.И. О роли микроорганизмов в образовании ярозитов // Докл. АН СССР, 1978. - Т.241. - № 4. – С.929-932.
168. Шестаков В.М. Гидрогеодинамика. – М.: Изд-во МГУ, 1995. – 368 с.
169. Шумилова И.Б., Максимович Н.Г., Блинов С.М., Кузнецов Л.Н. 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.
170. Экологическая химия: Пер. с нем. / Под ред. Ф. Кортс. – М.: Мир, 1997. – 396 с.
171. Экологические функции литосферы / В.Т. Трофимов, Д.Г. Зилинг, Т.А. Барабошкина и др.; Под ред. В.Т. Трофимова. – М.: Изд-во МГУ, 2000. – 432 с.
172. Baryt, Schwerspat Ba[SO₄]. Lapis. 1988, 13, № 10. - с.6-8.
173. Bloch R., Littman H.Z., Elazari-Volcani B. // Nature, 1994. – V. 154. – P.402-403.
174. Bock E. Biologische Korrosion // Tiefbau-Ingenieurbau-Strassenbau, 1984. № 5. - P. 240-250.

175. Busenberg E., Plummer L. The solubility of BaCO₃ (cr) (witherite) in CO - H₂O solutions between 0 and 90 C, evaluation of the association constants of BaHCO₃⁺(aq) // *Geochim. et cosmochim. acta*, 1986. 50. № 10. - с. 2225-2233.
176. Evangelou V.P., Grove J.H., Rawlings F.D. Rates of Iron Sulfide Oxidation in Coal Spoil Suspensions // *J. of environmental Quality*, 1985. Vol. 14. № 1. - P. 91-94.
177. Friedman G.M. // *Geology*, 1993. – V/21. – P.287.
178. Hawkins A.B., Pinches G.M. Cause and significance of heave at Llandough Hospital, Cardiff - a case history of ground floor heave due to gypsum growth // *Quarterly Journal of Engineering Geology*. – London, 1987. Vol. 20. - P. 41-57,
179. Kleinmann R. Method of control of acid drainage from exposed pyritic materials. Пат. 4314966, США, Заявл.12.09.80, N 186898, опубли. 9.02.82.
180. 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.*—V.5.—Portugal, Lisboa,1994.—P.3159-3164.
181. Maximovich N.G., Blinov S.M. Effect of diamond mining on the surface and subsurface waters in the Vishera river basin (Northern Urals) and measures to be taken to protect the environment//30th Int. Geological Congress. Beijing, China, 1996. P.318.
182. Maximovich N.G., Blinov S.M. Hydrosphere transformation in the diamond placers mining area in the Vishera river basin, the Urals // *Engineering Geology and the Environment*. Rotterdam, Brookfield,1997.—V.3.—P.2467-2469.
183. Maximovich N.G., Kataev V.N., Blinov S.M. Consequence of the Kizel Koalfield acid mine water disposal into karst cavities // *Proceeding of the 8-th Int. Symposium on Water-rock Interaction-WRI-8*. Russia. Vladivostok,1995.—P.885-888.

184. Maximovich N.G., Kuleshova M.L., Shimko T.G. Complex screens to protect groundwater at sludge sites // Protection of groundwater from pollution and seawater intrusion. Bari, 1999. p. 14.
185. Mueller G. Foerstner U. Heavy Metals in Sediments of the Rhine and Elbe Estuaries: Mobilization or Mixing Effect // Environmental Geology. 1975. Vol. 1. P. 33-39.
186. Mueller G. Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins // Veraenderungen seit 1971 – Umschau 79. 1979. H. 24. P. 778-783.
187. Neev D. // Israel Res. Counc. Bull., 1963. – V.11G. – P.153-154.
188. Rethati L. Geotechnical effects of changes Foundat // Eng. Proc. 10 Int. Conf. – Stockholm, 1981. Vol.1. - P. 471-476.
189. Sandereggen J.L., Donovan I.I. Laboratory simulation of flu ash as an amenoment to pyritte - rich tailing // Ground water monitoring review, 1984. Vol. 4. № 3. - P. 75-80.
190. Sergeev V.I., Shimko T.G., Kuleshova M.L., Maximovich N.G. Groundwater protection against pollution by heavy metals at waste disposal sites // Wat. Sci. Tech. Vol. 34. No. 7-8, 1996. pp. 383-387.
191. Sergeev V.I., Shimko T.G., Lapitsky S.A., Maximovich N.G., Gatto L. Ground layer as a geochemical barrier for propagation of ground water pollutants // Ground Layer as a Geochemical Barrier for Propagation of Groundwater Pollutants: Abstracts.-Moskow,1999.-P.44-45.
192. Witherit BaCO₃. Lapis, 1987. 12. № 5. - c. 7-8.