

www.thesa.ru  
e-mail: mirt@thesa.ru; mirt\_yuv@mail.ru

Журнал включен в Реферативный журнал и  
Базы ВИНТИ РАН  
Сведения о журнале ежегодно публикуются  
в международной справочной системе по  
периодическим изданиям  
**Ulrich Periodical Directory**  
Одновременное издание на русском и  
английском языках делает его доступным  
для широкого круга читателей во многих странах мира  
Электронные версии журнала доступны  
через **Elibrary (www.elibrary.ru,**  
русскаяязычная версия) и **Springer**  
(**www.springer.com,** англоязычная версия)

Уважаемые авторы и читатели журнала “Экологическая химия”!

С 2010 г. версия журнала “Экологическая химия” на английском языке  
издается в качестве отдельного выпуска к журналу  
“**Russian Journal of General Chemistry**” (Журнал общей химии)  
издательством **Pleiades Publishing, Ltd.** и распространяется  
компанией **Springer**

Адрес редакции:

Юридический адрес: 199178 Санкт-Петербург, Малый пр. В.О.. 58, лит. И  
+7(921)6379163

Почтовый адрес: 190013 Санкт-Петербург, а/я 218, ООО “ТЕЗА”  
+7(921)4021128



# ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Очистка нефтесодержащих сточных вод  
динамической мембраной

Использование отходов горючих сланцев

Редкоземельные элементы  
в техногенных и речных водах

ТЕЗА  
САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

# Экологическая химия

Издается Санкт-Петербургским Государственным Университетом, ООО «Теза» и Санкт-Петербургским Государственным Технологическим институтом (Техническим Университетом)

## Редакционная коллегия

**А.В. Гарабаджу** – главный редактор, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ)  
**Р.В. Богданов** – заместитель главного редактора, Санкт-Петербургский государственный университет  
**И.В. Шугалей** – заместитель главного редактора, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ)  
**Я.В. Зачиняев** – член редакционной коллегии, Санкт-Петербургский государственный университет путей сообщения  
**М.А. Илюшин** – член редакционной коллегии, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ)  
**Г.Т. Фрумин** – член редакционной коллегии, Российский государственный гидрометеорологический университет  
**Ю.В. Миртенбаум** – выпускающий редактор, Издательство «Теза» (Санкт-Петербург)

## Редакционный совет

|                              |                        |                       |                             |
|------------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| Я. Бохач, Чешская Республика | Г.Г. Дука, Молдова     | О. Роотс, Эстония     | Ю.М. Чернобережский, Россия |
| С.М. Гращенко, Россия        | Д. Мёллер, Германия    | Б.Р.Т. Симонейт, США  | Г.Д. Ильницкая, Украина     |
| Г.А. Заварзин, Россия        | А. Милукайте, Литва    | Г.А. Софронов, Россия | С.П. Рожков, Россия         |
| Х.М. Зейп, Норвегия          | Л.Н. Москвин, Россия   | Дж. Спенглер, США     | Н.Н. Рожкова, Россия        |
| Ю.А. Золотов, Россия         | С.А. Остроумов, Россия | В. Сулковский, Польша | Крупская Л.Т., Россия       |
| Л.С. Ивлев, Россия           | С. Павловски, Польша   | Д.Ю. Ступин, Россия   | Гордиенко П.С., Россия      |
| В.А. Исидоров, Россия        | Т.Г. Лупашку, Молдова  | В.Д. Тонкопий, Россия | Ярусова С.Б., Россия        |
| И.К. Ларин, Россия           | В.Г. Поваров, Россия   | Р.М. Фергюсон, США    | Зорин В.В., Россия          |

## Тематика журнала

Журнал публикует оригинальные статьи и обзоры в соответствии с представленной ниже тематикой:

1. Экоотоксикология и влияние антропогенных экологических факторов на здоровье населения
2. Мониторинг атмосферы, гидросферы, литосферы (почвы) и построение моделей развития экосистем
3. Методы воздействия различных факторов на окружающую среду и достижения в области экологической аналитической химии
4. Проблемы экологического образования в высших учебных заведениях
5. Экологические проблемы мегаполисов: (экологические проблемы транспорта, жилища, переработки бытовых и промышленных отходов)
6. Экологические проблемы промышленных производств
7. Экологическая биотехнология
8. Экологические и токсикологические проблемы производства и применения наноматериалов
9. «Зеленый» органический синтез
10. Проблема тяжелых металлов в окружающей среде
11. Антропогенно-обусловленные процессы в окружающей среде
12. Пути восстановления качества окружающей среды
13. Радиационная экология
14. Технология защиты атмосферы и утилизация газовых выбросов
15. Экологические проблемы переработки возобновляемых и невозобновляемых ресурсов

Журнал «Экологическая химия» поступает в крупнейшие отечественные и зарубежные библиотеки, реферируется изданием «Chemical Abstracts», РЖ «Геофизика» и «Химия»

Журнал зарегистрирован Северо-Западным региональным управлением комитета по печати, Санкт-Петербург, № П 1435 от 25 мая 1999 г.

Авторы научных и рекламных материалов несут ответственность за достоверность представленных в редакцию журнала сведений и точность ссылок по цитируемой литературе. Редакция оставляет за собой право редакционной правки публикуемых материалов, не несет ответственности за присутствие в этих материалах данных, не подлежащих открытой публикации, и допускает к опубликованию статьи в порядке обсуждения, не всегда разделяя точку зрения авторов. При перепечатке ссылка на журнал обязательна.

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

|  |    |
|--|----|
| Мониторинговые исследования сезонных изменений концентраций загрязняющих веществ в водах р. Малка за многолетний период наблюдений<br><i>Л. З. Жинжакова, Е. А. Чередник</i> | 1  |
| Сравнительная оценка безопасности упакованных минеральных вод<br><i>А. М. Брайкова, Н. П. Матвейко, С. К. Протасов</i>   | 7  |
| Фоновое качество воды р. Москва на единственном участке с естественным режимом<br><i>О. Н. Ерина, М. А. Терешина, Д. И. Соколов, В. В. Пуклаков</i>                          | 14 |
| Очистка нефтесодержащих сточных вод динамической мембраной с поверхностным слоем из ацетилцеллюлозы<br><i>Д. Д. Фазуллин, Л. И. Фазуллина, Г. В. Маврин</i>                  | 22 |
| Литолого-геохимический состав донных осадков в барьерных зонах Ангарских водохранилищ в условиях регулируемого уровня режима<br><i>Г. А. Карнаухова</i>                      | 30 |
| Редкоземельные элементы в техногенных и речных водах Кавалеровского и Дальнегорского района Дальнего Востока<br><i>В. П. Зверева, К. Р. Фролов, А. И. Лысенко</i>            | 39 |
| Использование отходов горючих сланцев в производстве керамических материалов<br><i>В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова</i>   | 51 |



*Экологическая химия 2021, 30(1); 1–6.*

## **МОНИТОРИНГОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СЕЗОННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ВОДАХ Р. МАЛКА ЗА МНОГОЛЕТНИЙ ПЕРИОД НАБЛЮДЕНИЙ**

**Л. З. Жинжакова\*, Е. А. Чередник**

*ФГБУ “Высокогорный геофизический институт”,*

*пр. Ленина 2, Нальчик, 360030 Россия*

*\*e-mail: zhinzhakova@mail.ru*

Поступило в редакцию 6 июля 2020 г.

В результате мониторингового исследования изменений концентраций микроэлементов и биогенных компонентов в предгорной и устьевой зонах за период 2002–2019 гг. получены данные о составе и качестве вод р. Малка в современных условиях. Отмечена сезонная динамика концентраций ингредиентов. Сопоставление результатов показало, что в последние годы состав речной воды для некоторых элементов изменяется в сторону увеличения, для других наблюдается относительная однородность в пределах нормы. Выявлена сезонная изменчивость концентраций загрязняющих веществ. Рассмотрена межгодовая изменчивость концентраций микроэлементов и биогенных компонентов в водах зимней межени и летнего дождевого паводка за многолетний период.

**Ключевые слова:** мониторинг, река, сезонные исследования, микроэлементы, биогенные компоненты

### **ВВЕДЕНИЕ**

Мониторинговое исследование содержания загрязняющих веществ в водах р. Малка имеет большое значение для территории ее протекания, так как она проходит через многочисленные населенные пункты, где речная вода используется в различных целях: полива сельскохозяйственных угодий, животноводства, а также в культурно-бытовых нуждах. Выбор представленных микроэлементов связан с широким распространением их в природе, а также кларками в земной коре [1]. Установлен норматив вредных веществ в поверхностных водах [2].

На формирование состава горной р. Малка влияют много факторов: грунтовые и подземные воды, многочисленные родники и минеральные источники обогащенные микроэлементами, а так-

же сезонные атмосферные осадки, проходящие через почвы и грунты содержащие широкий спектр элементов. Вынос микроэлементов и биогенных веществ в русло р. Малка происходит за счет стока больших и малых притоков, таких как реки Баксан, Куркужин, Кичмалка, протекающие через сельские поселения и содержащие загрязняющие вещества в большом количестве. Воды, формирующие сток бассейна Малки, проходят через горные породы от самых древних метаморфизованных кристаллических сланцев и гнейсов [3].

В ранее опубликованных работах [4–8] частично отражались уровни загрязнения речных вод, но с изменением регионального климата, связанного с температурным режимом, их средние значения немного увеличились, и вопрос мониторинга вод остается актуальным, так как антропогенная на-



Рис. 1. Карта-схема пунктов мониторинга по р. Малка

грузка на экосистему реки увеличивается за счет притока большого объема воды.

Целью настоящей работы являлось выявление современного содержания загрязняющих компонентов, проведение сравнительного анализа сезонных изменений, сопоставление концентраций микроэлементов и биогенных веществ за многолетний период наблюдений.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования состава вод проводились в аккредитованной лаборатории Высокогорного геофизического института. Пробоотбор в зимнюю межень и летний дождевой паводок в двух створах проводили по руководящему документу [9]. Верхний створ реки Малка располагался в предгорно-низкогорной зоне (среднее течение, 88 км от истока, с. Сармаково), а замыкающий (устье,

~ 190 км от истока, г. Прохладный) в равнинной зоне республики. В исследуемый период с 2002 по 2019 гг. осуществлялся ежегодный отбор речной воды.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена карта-схема расположения пунктов мониторинга, где также отмечены главные притоки реки Куркужин и Баксан, воды которых протекают по населенным пунктам, где вдоль берегов образуются несанкционированные свалки мусора, отсутствуют система канализации и очистные сооружения. Все это вносит загрязнение в основное русло Малки. Наблюдаемое повышение концентраций в водах р. Малка, скорее всего, связано с более высоким содержанием микроэлементов и биогенных веществ в ее притоках.

В пробах речной воды определяли величину рН, Cr, Ni, Mo, Mn, Zn, Pb,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  по методикам [10–14]. Диапазоны концентраций загрязняющих веществ в двух пунктах в обе фазы водного режима в водах р. Малка представлены в табл. 1 и 2.

Величина рН на расстоянии около 100 км изменялась, варьируясь в пределах 7.10–8.45 ед. и 7.50–8.62 ед. рН в периоды зимней межени и летнего дождевого паводка соответственно. Лишь в отдельные годы наблюдались единичные случаи повышения значений: 9.35 ед. рН в 2007 г. в устьевой зоне. Максимальные величины были зафиксированы в 2014 г. в зимнюю межень и составляли

Таблица 1. Диапазон варьирования концентраций загрязняющих веществ в воде р. Малка в период зимней межени

| Ингредиент      | Единица измерения | Среднее течение |               | Устьевая зона |               | ПДК <sub>рх</sub> |
|-----------------|-------------------|-----------------|---------------|---------------|---------------|-------------------|
|                 |                   | 2002–2015 гг.   | 2016–2019 гг. | 2002–2015 гг. | 2016–2019 гг. |                   |
| Cr              | мкг/л             | 0.20–0.77       | 0.20–1.94     | 0.20–0.95     | 0.20–1.80     | 20                |
| Ni              | – " –             | 0.10–0.97       | 0.10–3.71     | 0.10–2.30     | 0.10–2.48     | 10                |
| Mo              | – " –             | 0.10–0.31       | 0.10–1.10     | 0.10–0.79     | 0.10–3.91     | 1                 |
| Mn              | – " –             | 0.10–2.205      | 0.10–31.96    | 0.05–3.86     | 0.10–31.38    | 10                |
| Zn              | – " –             | 1.50–14.28      | 1.50–5.61     | 1.50–9.26     | 1.50–3.39     | 10                |
| Pb              | – " –             | 0.10–1.89       | 0.10–3.58     | 0.10–1.34     | 0.10–6.65     | 6                 |
| рН              | ед.               | 7.05–8.89       | 8.0–8.45      | 7.10–9.35     | 7.46–8.37     | 6.5–8.5           |
| $\text{NO}_2^-$ | мг/л              | 0.006–0.070     | 0.001–0.310   | 0.002–0.450   | 0.002–0.360   | 0.08              |
| $\text{NO}_3^-$ | – " –             | 4.65–28.55      | 0.63–15.50    | 3.41–24.80    | 0.21–18.0     | 40                |
| $\text{NH}_4^+$ | – " –             | 0.02–1.08       | 0.01–0.63     | 0.01–2.10     | 0.01–0.47     | 0.5               |



**Таблица 2.** Диапазон варьирования концентраций загрязняющих веществ в воде р. Малка в период дождевых паводков

| Ингредиент                   | Единица измерения | Среднее течение |               | Устьевая зона |               | ПДК <sub>рх</sub> |
|------------------------------|-------------------|-----------------|---------------|---------------|---------------|-------------------|
|                              |                   | 2002–2015 гг.   | 2016–2019 гг. | 2002–2015 гг. | 2016–2019 гг. |                   |
| Cr                           | мкг/л             | 0.20–23.21      | 0.20–1.42     | 0.20–12.70    | 0.20–0.51     | 20                |
| Ni                           | – " –             | 0.12–23.57      | 0.10–5.10     | 0.10–13.72    | 0.10–3.42     | 10                |
| Mo                           | – " –             | 0.10–0.54       | 0.10–0.64     | 0.10–4.58     | 0.10–3.00     | 1                 |
| Mn                           | – " –             | 0.10–11.62      | 0.26–47.83    | 0.10–18.32    | 1.19–69.35    | 10                |
| Zn                           | – " –             | 1.50–11.21      | 1.72–4.21     | 1.50–24.96    | 1.50–2.98     | 10                |
| Pb                           | – " –             | 0.10–4.72       | 0.10–4.12     | 0.10–11.26    | 0.10–2.86     | 6                 |
| pH                           | ед.               | 7.50–8.62       | 7.98–8.45     | 7.30–8.64     | 8.12–8.49     | 6.5–8.5           |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | мг/л              | 0.005–0.050     | 0.010–0.016   | 0.006–0.093   | 0.031–0.132   | 0.08              |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | – " –             | 2.17–21.70      | 0.19–4.65     | 2.48–18.60    | 0.10–5.89     | 40                |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | – " –             | 0.01–1.09       | 0.14–0.82     | 0.13–1.22     | 0.10–0.42     | 0.5               |

8.89 ед. pH в среднем течении реки (на 88 км) и 8.83 ед. pH в устьевой зоне (на 190 км). Таким образом, за многолетний период наблюдений зафиксированы 3 случая высокого значения pH, в отдельные годы значения смещались в более щелочную область, а в целом воды р. Малка оставались слабощелочными.

Повышение концентраций микроэлементов и биогенных веществ наблюдалось в различные годы как в водах зимней межени, так и в водах летнего дождевого паводка Малки [15]. Сезонная динамика результатов носит сложный, хаотичный и нерегулярный характер.

Сопоставление многолетних концентраций в водах зимней межени и летнего дождевого паводка выявило, что за последние годы концентрации некоторых компонентов изменились в сторону увеличения. Наблюдается рост концентраций в водах зимней межени: Mo, Mn, Zn, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (среднее течение) и Mo, Mn, Pb, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в устьевой зоне. Концентрации Cr и Ni в водах межени в пределах нормы, не превышающей ПДК<sub>рх</sub>. Фиксировались всплески элементов Zn (14.2 мкг/л) в 2006 г. в среднем течении реки и Pb (6.65 мкг/л) в 2016 г. в устье. В период летнего дождевого паводка концентрации Mn в верхнем створе увеличивались в 1.5 раза, а в нижнем течении в 2.2 раза, особенно в последние годы (табл. 2).

Содержание NO<sub>3</sub><sup>-</sup> за многолетний период наблюдений как в среднем течении, так и в устье

реки не превышало ПДК<sub>рх</sub>. Повышение концентрации до 24.8 и 28.55 мг/л в 2014 г., относящиеся воды к загрязненным [16], отмечалось в зимнюю межень на всем протяжении исследуемого участка реки. В остальные годы исследований содержание нитратов оставалось на уровне 0.10–21.70 мг/л, что ниже требуемого норматива. Наиболее опасными и загрязняющими веществами в представленный период (с 2002 по 2019 гг.) являются нитриты и аммоний. Сезонная динамика NO<sub>2</sub><sup>-</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup> носит нерегулярный характер. Максимально высокие концентрации NO<sub>2</sub><sup>-</sup> варьировались в пределах 0.31–0.36 мг/л (3.9–4.5 ПДК<sub>рх</sub>) в водах зимней межени и 0.09–0.13 мг/л (1.1–1.6 ПДК<sub>рх</sub>) в период летних дождевых паводков. Отметим, что в 2008 г. зимой максимальная величина по нитритам в устье доходила до 0.45 мг/л, что составляет 5.6 ПДК<sub>рх</sub>.

На рис. 2 представлены выборочные данные случаев максимального увеличения концентраций NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (зимняя межень) и NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (летний дождевой паводок) как основных загрязнителей в водах нижнего течения р. Малка в отдельные годы.

В период зимней межени главным компонентом загрязнения вод р. Малка является NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, а в водах летнего дождевого паводка на первое место выходит ион NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Важность изучения вод реки в устье связана с выносом загрязняющих ингредиентов в бассейн р. Терек. Распределение концентраций ионов аммония отличалось как в сезонном,

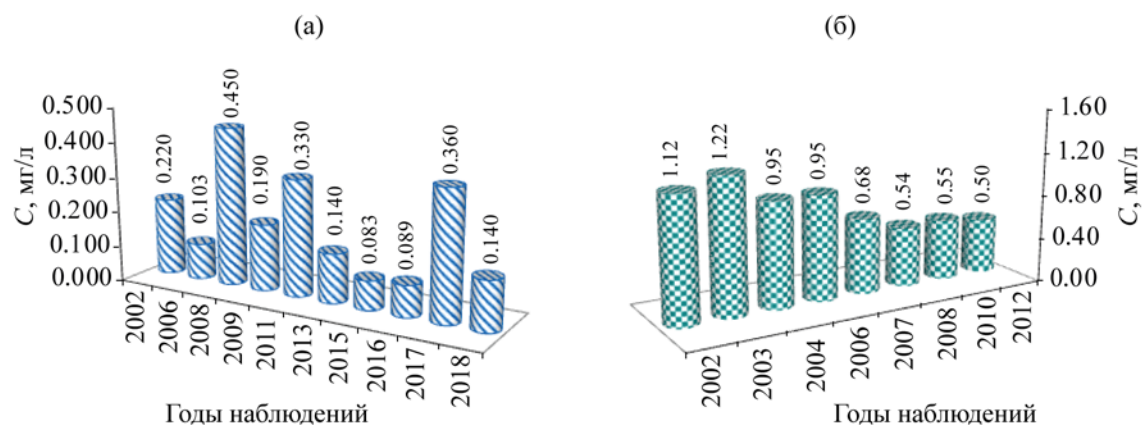


Рис. 2. Случаи увеличения концентраций (а)  $\text{NO}_2^-$  и (б)  $\text{NH}_4^+$  в водах р. Малка в зимнюю межень и летний дождевой паводок.

так и в межгодовом значении. За период наблюдений зафиксировано 20 случаев превышения ПДК<sub>рх</sub> по аммонии и 14 по нитритам, что составило 29% и 20% от общего числа исследуемых проб соответственно.

### ВЫВОДЫ

Многолетние исследования вод реки Малка на присутствие микроэлементов Cr, Ni, Mo, Mn, Zn, Pb, биогенных соединений  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  и величины pH выявили изменения концентраций загрязняющих компонентов в сторону увеличения, особенно это отмечается в последние годы.

В отдельные годы значения pH смещались в щелочную область. Максимальные значения фиксировались в водах зимней межени и варьировались в пределах 8.83–8.90 ед. pH. В 2007 г. был зафиксирован единичный случай увеличения щелочности до 9.35 ед. в водах зимней межени в устьевой зоне. В водах летнего паводка значения не превышали 8.65 ед. pH. В целом, речные воды Малки носят слабощелочной характер в обе фазы гидрологического режима.

Отмечается повышение содержания Zn, Pb в период зимней межени в водах в среднем течении и Mo, Mn, Zn, Pb на всем протяжении исследуемого участка реки. Воды в период летнего дождевого паводка обогащены Mn и достигали 4.8 ПДК<sub>рх</sub> в верхнем створе и 6.9 ПДК<sub>рх</sub> в устьевой зоне. Максимальная концентрация Mo увеличивалась и фиксировалась до 3 мкг/л. Содержание Cr и Ni достаточно однородны и близки по значениям, но не превышают ПДК<sub>рх</sub>. Концентрации Zn несколь-

ко повышенные, а содержание Pb в пределах допустимого при ПДК<sub>рх</sub> 10 и 6 мкг/л соответственно.

Установлены сезонные изменения биогенных соединений в водах реки. Отмечены случаи увеличения  $\text{NO}_2^-$  в водах зимней межени и  $\text{NH}_4^+$  в летний дождевой паводок, превышающие ПДК<sub>рх</sub>.

Проведенное сопоставление многолетних значений содержания соединений тяжелых металлов и биогенных веществ выявило изменение и различие концентраций.

В загрязнение вод р. Малка вносят определенную долю Mn, Mo, Zn, Pb,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ . Распределение и содержание ингредиентов загрязнения в водах бассейна Малки существенно различаются по сезонам и многолетним наблюдениям.

Превалирующим микроэлементом загрязнения является Mn, который составляет основную часть общего содержания тяжелых металлов в водах реки Малка. Изменение концентрации Mn и других загрязнителей в бассейне реки, скорее всего, связано со смешением с водами притоков в верхнем, среднем и нижнем течении.

В дальнейшем необходимо продолжение проведения экологического мониторинга, систематического контроля по выявлению концентраций загрязняющих веществ для сохранения чистоты водных объектов в будущем.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Войткевич, Г.В., Кокин, А.В., Мирошников, А.Е., Прохоров, В.Г., *Справочник по геохимии*, Москва: Недра, 1990, 480 С.

2. *Перечень нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. Приказ Росрыболовства от 13 декабря 2016 г. № 552 “Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно-допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения с изменениями на 12 октября 2018 года”.*
3. Лазько, Е.М., *Региональная геология СССР*, Москва: Недра, 1975, Т. 1, 334 С.
4. Воробьева, Т.И., Гущина, Л.П., Чередник, Е.А., Жинжакова, Л.З., *Материалы III междунар. конф. “Моделирование устойчивого регионального развития”.* (Нальчик, 7–11 сентября 2009 г.), Нальчик, 2009, с. 172.
5. Воробьева, Т.И., Гущина, Л.П., Жинжакова, Л.З., Реутова, Т.В., Чередник, Е.А., Машуков, Х.Х., *Материалы науч.–практ. конф. (с междунар. участием) “Современные фундаментальные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод России”.* (Азов, 8–10 июня 2009 г.), Ростов–на–Дону, 2009, с. 39.
6. Воробьева, Т.И., Гущина, Л.П., Жинжакова, Л.З., Реутова, Т.В., Чередник, Е.А., Машуков, Х.Х., *Материалы науч. конф. (с междунар. участием) “Современные проблемы гидрохимии и формирования качества вод”.* (Азов, 27–28 мая 2010 г.), Ростов–на–Дону, 2010, с. 93.
7. Воробьева, Т.И., Жинжакова, Л.З., Чередник, Е.А., Отарова, А.С., *Коллективная монография. Геолого-геофизические исследования глубинного строения Кавказа: Геология и геофизика Кавказа; Современные вызовы и методы исследований*, Владикавказ, 2017, с. 535.
8. Чередник, Е.А., Жинжакова, Л.З., *Материалы VIII Междунар. науч. конф. “Проблемы природопользования и экологической ситуации в европейской России и на сопредельных территориях”.* (Белгород, 22–25 октября 2019 г.), Белгород, 2019, с. 191.
9. РД 52.24.353–2012. *Рекомендации. Отбор проб поверхностных вод суши и очищенных сточных вод*, Москва, 27 С.
10. ПНД Ф 14.1:2.253–09. *Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций Al, Ba, Be, V, Fe, Cd, Co, Li, Mn, Cu, Mo, As, Ni, Sn, Pb, Se, Sr, Ti, Cr, Zn в природных и сточных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием атомно-абсорбционного спектрометра с электротермической атомизацией “МГА-915”*, Москва, 2009.
11. *Количественный химический анализ вод. МВИ массовой концентрации анионов F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в пробах питьевой, минеральной, столовой, лечебно-столовой, природной и сточной воды методом ионной хроматографии (ФР.1.31.2005.01724)*, Москва, 30 с.
12. *Количественный химический анализ вод. МВИ массовой концентрации катионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> в пробах питьевой, минеральной, столовой, лечебно-столовой, природной и сточной воды методом ионной хроматографии (ФР.1.31.2005.01738)*, Москва, 26 С.
13. РД 52.24.367–2010. *Руководящий документ. Массовая концентрация нитратов в водах. Методика выполнения измерений потенциометрическим методом с ИСЭ*, Москва, 21 С.
14. Чередник, Е.А., Жинжакова, Л.З., Отарова, А.С., *Многолетние данные состава основных водных артерий и малых рек Центрального Кавказа по физическим и химическим параметрам. Свидетельство о государственной регистрации базы данных RUS 2019620642 18.04.2019.*
15. Нежиховский, Р.А., *Гидролого-экологические основы водного хозяйства*, Ленинград: Гидрометеоздат, 1990, с. 40.



# Monitoring Researches of Seasonal Changes in Concentrations of Polluting Substances in Malka River Waters During a Period of Observations

L. Z. Zhinzhakova\* and E. A. Cherednik

*Senior Scientist, State Establishment "High- Mountain Geophysical Research Institute",  
Nalchik, 360030 Russia*

*\*e-mail: zhinzhakova@mail.ru*

**Abstract**—Summary. As a result of a monitoring study of changes in the concentrations of trace elements and nutrients in the foothills and estuaries for the period 2002–2019, data were obtained on the composition and quality of the Malka river in modern conditions. The seasonal dynamics of the concentration of ingredients is noted. A comparison of the results showed that in recent years the composition of river water for some elements has changed upward, for others, relative uniformity is observed within normal limits. The seasonal variability of the concentrations of pollutants was revealed. The interannual variability of the concentrations of trace elements and nutrients in the waters of the winter low water and summer rain floodover a long period is considered.

**Keywords:** monitoring, river, seasonal studies, trace elements, nutrients



## *Экологическая химия 2021, 30(1); 7–13.*

# СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА БЕЗОПАСНОСТИ УПАКОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД

**А. М. Брайкова\*, Н. П. Матвейко, С. К. Протасов**

*Белорусский государственный экономический университет,  
пр. Партизанский 26, г. Минск, 220070 Беларусь  
\*e-mail: Alina-tsynkel@yandex.by*

Поступило в редакцию 11 сентября 2020 г.

Проведен анализ технических нормативных правовых актов, регламентирующих показатели качества и безопасности минеральных вод. Выполнены исследования семи образцов минеральных вод белорусского, российского и грузинского производства, в ходе которых определено содержание тяжелых металлов Zn, Cd, Pb, Cu, Hg методом инверсионной вольтамперометрии, содержание сульфатов спектрофотометрическим методом, общая минерализация методом кондуктометрии и показатель pH методом прямой потенциометрии. Проведена сравнительная оценка безопасности образцов упакованных минеральных вод.

**Ключевые слова:** минеральная вода, показатели качества и безопасности, тяжелые металлы, инверсионная вольтамперометрия, общая минерализация, кондуктометрия, сульфаты, спектрофотометрический метод, водородный показатель

### ВВЕДЕНИЕ

За последние годы в Беларуси отмечены значительные изменения в структуре потребления безалкогольных напитков: доля минеральной и питьевой воды возросла до 40% на фоне сокращения потребления прохладительных напитков, особенно продуктов на основе красителей и ароматизаторов. В то же время сравнительный мониторинг аналитиков показывает, что потребление минеральной и питьевой воды в Беларуси на душу населения в 2.5 раза ниже, чем в среднем в странах Европы. Наша страна отстает от потребления этих продуктов, в том числе, от России, Литвы, Латвии, Польши [1].

В целом белорусский рынок следует признать достаточно насыщенным. Так, минеральная вода продается практически в любом продуктовом магазине. Причем в абсолютном большинстве магазинов она представлена в достаточно широком ассортименте. На рынке Беларуси представлена продукция как национальных (“Минская”, “Дарида”, “Фрост”, “Березинская”, “Боровая”

и др.), так и зарубежных производителей: российских (“Нарзан”, “Ессентуки”, “Нагутская”, “Славяновская”), грузинских (“Боржом”), украинских (“Трускавецкая”), французских (“Perrier”, “Vittel”, “Contrex”, “Volvic”, “Evian”), бельгийских (“Valvert”). Однако, доля продаж зарубежной минеральной воды невелика из-за их относительно высокой стоимости [2].

В рамках Евразийского экономического союза требования к питьевым и минеральным водам установлены в Техническом регламенте ТР ЕАЭС 044/2017 “О безопасности упакованной питьевой воды, включая природную минеральную воду” (принят Решением Совета Евразийской экономической комиссии от 23 июня 2017 года № 45) [3]. Для Российской Федерации не потерял свою актуальность государственный стандарт ГОСТ Р 54316-2011 “Воды минеральные природные питьевые. Общие технические условия” [4]. На территории Республики Беларусь действует государственный стандарт СТБ 880-2016 “Воды ми-

**Таблица 1.** Классификация и назначение минеральных вод

| Классификация минеральных вод по минерализации | Нормы минерализации воды, г/дм <sup>3</sup> | Назначение                           |
|--|---|--------------------------------------|
| Пресная  | До 1 включительно                           | Столовая, лечебно-столовая, лечебная |
| Слабоминерализованная                          | Св. 1 до 2 включительно                     | Лечебно-столовая, лечебная           |
| Маломинерализованная                           | Св. 2 до 5 включительно                     |                                      |
| Среднеминерализованная                         | Св. 5 до 10 включительно                    |                                      |
| Высокоминерализованная                         | Св. 10 до 15 включительно                   | Лечебная                             |

**Таблица 2.** Показатели химической безопасности лечебно-столовых минеральных вод

| Наименование токсичного элемента | Допустимые уровни содержания токсичных элементов, мг/дм <sup>3</sup> , не более                                  |            |                     |
|----------------------------------|--|------------|---------------------|
|                                  | по ГОСТ Р 54316  | по СТБ 880 | по ТР ЕАЭС 044/2017 |
| Zn                               | В природных минеральных водах не нормируется;<br>для искусственно минерализованных вод до 5.0 мг/дм <sup>3</sup> |            |                     |
| Cd                               | 0.003  | 0.01       | 0.003               |
| Pb                               | 0.01   | 0.1        | 0.01                |
| Cu                               | 1.0  | 1.0        | 1.0                 |
| Hg                               | 0.001  | 0.005      | 0.001               |

неральные природные лечебно-столовые. Общие технические условия” [5].

Согласно ТР ЕАЭС 044/2017, различают питьевую и минеральную воду.

Питьевая вода – вода в исходном состоянии, либо после обработки [независимо от происхождения (атмосферная, поверхностная, подземная и др.)], пригодная для питья и (или) приготовления пищи, предназначенная для потребления человеком и не содержащая сахар, подсластители, ароматизаторы и другие пищевые вещества, за исключением минеральных солей, добавляемых в качестве источника анионов и катионов.

Среди минеральных вод различают искусственно минерализованные и воды природной минерализации.

Природная минеральная вода – подземная вода, добытая из водоносных горизонтов или водоносных комплексов, защищенных от антропогенного воздействия, сохраняющая естественный химический состав и относящаяся к пищевым продуктам. Природная минеральная вода приобретает лечебно-профилактические свойства, если в ней присутствуют природные биологически активные компоненты, такие как бор, бром,

мышьяк, железо, йод, кремний, органические вещества, свободный диоксид углерода, а также при повышенной минерализации. В зависимости от уровня общей минерализации выделяют лечебную (от 10 до 15 г/дм<sup>3</sup>), лечебно-столовую (от 1 до 10 г/дм<sup>3</sup> или менее 1 г/дм<sup>3</sup> при наличии в ней биологически активных компонентов, массовая концентрация которых не ниже норм) и столовую (менее 1 г/дм<sup>3</sup>) минеральную воду.

Искусственно минерализованная питьевая вода – это вода с общей минерализацией до 2 г/дм<sup>3</sup>, полученная на основе природной минеральной или природной питьевой воды с добавлением минеральных солей или полученная при восстановлении минеральной соли природной минеральной воды с использованием питьевой воды [3].

По степени минерализации, согласно СТБ 880 и ГОСТ Р 54316, минеральные воды подразделяют на пресные, слабоминерализованные, маломинерализованные, среднеминерализованные и высокоминерализованные. Кроме того, в государственных стандартах приведены значения показателей общей минерализации для различных наименований минеральных вод белорусского и российского производства соответственно.

**Таблица 3.** Характеристика образцов природных лечебно-столовых питьевых газированных минеральных вод

| Наименование образца, изготовитель                               | ТНПА (НПА) на продукцию       | Информация о составе <sup>а</sup>      |   |           |
|--|-------------------------------|--|---|-----------|
|  |                               | общая минерализация, г/дм <sup>3</sup> | содержание сульфатов SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/дм <sup>3</sup> | рН        |
| “Дарида”; ЧП “Дарида”, РБ  | ТУ 100162220.380              | 2.8–4.1                                | 340–500   | 5.0–6.5   |
| “Минская-4”, ЗАО “МЗБН”, РБ                                      | СТБ 880                       | 3.2–4.7                                | 350–500   | не указан |
| БОРЖОМИ, “IDS Borjomi Georgia”, Грузия                           | не указан                     | 5.0–7.5 <sup>б</sup>                   | сульфаты не указаны в “основном составе”                                | не указан |
| ЕССЕНТУКИ №4, ЗАО “Минеральные воды Железноводска”, РФ           | ГОСТ Р 54316-2011             | 7.0–10.0 <sup>в</sup>                  | < 25  | не указан |
| МТАБИ (Нагутская-26), ЗАО “Водная компания “Старый источник”, РФ | ТУ 9185-003-50243825-02       | 4.0–7.0 <sup>г</sup>                   | < 150   | не указан |
| АШ-ТАУ, ЗАО “Водная компания “Старый источник”, РФ               | ТУ 11.07.11-019-48619890-2016 | 3.5–7.8 <sup>г</sup>                   | < 150   | не указан |
| “Березинская-4”, ООО “Каскад”, РБ                                | ТУ РБ 600325187.038-2001      | 1.5–2.5                                | 220–440   | не указан |

<sup>а</sup> В табл. приведены указанные на этикетке значения лишь тех показателей качества, которые были определены и представлены в данной статье; <sup>б</sup> содержит природный фторид; <sup>в</sup> содержит биологически активные компоненты ортоборную кислоту и диоксид углерода; <sup>г</sup> содержит природный йод.

Показатель общей минерализации приводится на этикетке упакованной минеральной воды. Назначение минеральной воды в зависимости от ее минерализации представлено в табл. 1.

Требования к показателям качества и безопасности минеральных вод регламентированы как государственными стандартами Беларуси и России [4, 5], так и техническим регламентом Евразийского экономического союза [3]. В табл. 2 приведены показатели химической безопасности лечебно-столовых минеральных вод, а именно, предельно допустимые уровни содержания некоторых токсичных элементов.

Следует отметить, что ГОСТ Р 54316 и ТР ЕАЭС 044/2017 предъявляют абсолютно идентичные требования к уровню содержания цинка, кадмия, свинца, меди и ртути. Требования СТБ 880 по допустимым уровням содержания кадмия, свинца и ртути отличаются от установленных в техниче-

ском регламенте в сторону послабления (повышения предельно допустимых концентраций). Вместе с тем, как следует из технического регламента, для лечебно-столовых и лечебных природных минеральных вод, добываемых из защищенных от техногенного воздействия подземных горизонтов, где водовмещающие породы содержат кадмий и (или) свинец в повышенных количествах, допускается уровень содержания кадмия повысить до 0.01 мг/дм<sup>3</sup>, а свинца до 0.1 мг/дм<sup>3</sup> включительно. Однако, подобное допущение не относится к содержанию ртути в минеральных водах. Следовательно, требования государственного стандарта Республики Беларусь предъявляют более мягкие требования к предельно допустимому содержанию ртути, чем ГОСТ Р 54316 и ТР ЕАЭС 044/2017.

Кроме приведенных в табл. 2 допустимых уровней содержания цинка, кадмия, свинца, меди и ртути, в минеральных водах нормируется содер-

жание целого ряда других токсичных элементов, а также микробиологические показатели и показатели радиационной безопасности. Водородный показатель (рН), удельная электрическая проводимость, содержание растворенного кислорода устанавливаются изготовителем в технологической инструкции на минеральную воду конкретного наименования.

Цель работы – провести сравнительную оценку безопасности образцов упакованных минеральных вод, определив содержание тяжелых металлов (Zn, Cd, Pb, Cu, Hg), общую минерализацию, содержание сульфатов и показатель рН.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения содержания тяжелых металлов (Zn, Cd, Pb, Cu, Hg) в образцах минеральных вод применяли метод инверсионной вольтамперометрии [6]. Суть метода заключается в предварительном концентрировании определяемых элементов в течение заданного времени на индикаторном электроде и последующей регистрации процесса растворения накопленных на электроде элементов. Возникающий в процессе растворения элементов ток имеет форму пика. Потенциалы пиков идентифицируют элемент (качественная характеристика), а максимальный ток пропорционален концентрации элемента (количественная характеристика) [7].

Определение содержания Zn, Cd, Pb, Cu проводили на анализаторе вольтамперометрическом АВА-3 (АО “Инновационный центр “Буревестник”, г. Санкт-Петербург, Россия), оснащенного вращающимся индикаторным электродом из углеситалла, хлорсеребряным электродом сравнения и платиновым вспомогательным электродом. Условия регистрации вольтамперных кривых при определении тяжелых металлов установлены множественными предварительными исследованиями [7, 8]. Эти условия оказались следующими: электрохимическая очистка углеситаллового индикаторного электрода при потенциале +0.45 В в течение 20 с. Накопление Zn, Cd, Pb и Cu при потенциале –1.40 В в течение 60 с. Успокоение раствора при потенциале –1.35 В в течение 10 с. Развёртка потенциала со скоростью 0.50 В/с в интервале потенциалов от –1.35 В до +0.45 В.

В качестве фона использовали 0.35 моль/дм<sup>3</sup> водный раствор муравьиной кислоты.

Ртуть определяли на анализаторе марки ТА-4 (“Томьаналит”, Томск, РФ). Индикаторным электродом служил сплав золота 583 пробы. В качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода применяли хлорсеребряный полуэлемент в 1 моль/дм<sup>3</sup> растворе KCl. Определение Hg в образцах минеральных вод проводили на фоне водного раствора, содержащего 0.05 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>, 0.003 моль/дм<sup>3</sup> KCl. Точные и хорошо воспроизводимые результаты определения Hg получаются в следующих условиях инверсионно-вольтамперометрического анализа: электрохимическая очистка индикаторного электрода при потенциале +0.7 В в течение 20 с; накопление ртути на поверхности индикаторного электрода при потенциале – 0.60 В в течение 120 с; успокоение раствора при потенциале +0.2В в течение 20 с; регистрация анодной вольтамперной кривой при скорости изменения потенциала 0.03 В/с в интервале потенциалов от +0.2 В до +0.7 В [9].

Содержание тяжелых металлов в минеральных водах рассчитывали на основании разности вольтамперных кривых пробы и фона, пробы с добавкой стандартного раствора и фона с помощью специализированных компьютерных программ, совмещенных с анализаторами. Стандартные растворы металлов готовили на основе Государственных стандартных образцов (ГСО). При этом анализ каждого образца минеральной воды на содержание Zn, Cd, Pb, Cu и Hg выполняли 3 раза. Средние значения содержания Zn, Cd, Pb, Cu и Hg представлены в табл. 4.

Определение содержания сульфатов проводят по ГОСТ 4389-72 “Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов хлористым барием в виде сернокислого бария”. Согласно этому стандарту, сульфаты можно определять весовым, турбидиметрическим и комплексометрическим методами, основанными на осаждении в кислой среде ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> хлоридом барием в виде сульфата бария. В рамках выполненного нами исследования для определения содержания сульфатов в минеральных водах применяли спектрофотометрический метод, основанный на образовании малорастворимого соединения BaSO<sub>4</sub>, стабили-



**Таблица 4.** Результаты определения показателей химической безопасности лечебно-столовых питьевых газированных минеральных вод

| Содержание тяжелого металла, мг/дм <sup>3</sup> |        |       |       |         | Общая минерализация, г/дм <sup>3</sup> | Содержание SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/дм <sup>3</sup> | рН   |
|---|--------|-------|-------|---------|--|---|------|
| Zn  | Cd     | Pb    | Cu    | Hg      |  |   |      |
| 0.051   | 0.0049 | 0.013 | 0.125 | 0.0014  | 3.24                                   | 380   | 5.36 |
| 0.065   | 0.0067 | 0.013 | 0.035 | 0.0011  | 3.56                                   | 420   | 5.47 |
| 0.106   | 0.0039 | 0.066 | 0.017 | 0       | 3.12                                   | 6.8   | 8.41 |
| 0.181   | 0.0056 | 0.016 | 0.028 | 0.00015 | 5.47                                   | 11.5  | 7.37 |
| 0.059   | 0.0031 | 0.013 | 0.020 | 0.00015 | 3.17                                   | 65.9  | 6.46 |
| 0.235   | 0.0033 | 0.013 | 0.014 | 0.00019 | 3.15                                   | 58.1  | 6.43 |
| 0.261   | 0.0014 | 0.002 | 0.024 | 0.0010  | 1.93                                   | 278   | 5.20 |

зации интенсивности помутнения раствора введением защитного коллоида (раствора желатина) и измерении оптической плотности с помощью спектрофотометра марки СФ-2000. Для построения градуировочного графика в координатах “оптическая плотность – содержание SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в мг/л”, в 5 мерных колб емкостью по 100 см<sup>3</sup> вводили по 2 см<sup>3</sup> раствора хлорида бария, по 2 см<sup>3</sup> соляной кислоты. Раствор незначительно разбавляли дистиллированной водой, прибавляли по 3 см<sup>3</sup> раствора желатина. Затем последовательно вводили 3, 5, 10, 15 и 20 см<sup>3</sup> стандартного раствора серной кислоты, содержащего 0.05 мг SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в 1 см<sup>3</sup> раствора, после чего раствор доводили до метки дистиллированной водой и перемешивали. Таким образом получили серию мутных растворов, содержащих соответственно 1.5, 2.5, 5.0, 7.5 и 10.0 мг/дм<sup>3</sup> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Для определения содержания сульфатов в образцах минеральных вод в мерные колбы емкостью по 100 см<sup>3</sup> вводили те же реактивы, как и в случае приготовления градуировочных растворов, но вместо стандартного раствора серной кислоты добавляли 25 см<sup>3</sup> анализируемого образца минеральной воды. Растворы поочередно помещали в кюветы спектрофотометра и измеряли оптическую плотность по отношению к дистиллированной воде при длине волны 430 нм. По градуировочному графику находили содержание в них сульфатов. Расчет концентрации сульфат-ионов в минеральных водах (в мг/дм<sup>3</sup>) проводили по уравнению  $C = (q \times 100) / 25$ , где  $q$  – найденное по градуировочному графику содержание SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, мг/дм<sup>3</sup>.

Определение общей минерализации воды, согласно ГОСТ Р 54316 и СТБ 880, проводят расчетным методом как суммарную концентрацию анионов, катионов и недиссоциированных в воде неорганических веществ. В нашей работе определение общей минерализации в г/дм<sup>3</sup> проводили экспрессным кондуктометрическим методом с помощью кондуктометра-солемера марки HANNA HI 8734. С этой целью датчик кондуктометра-солемера, тщательно промытый дистиллированной водой и высушенный фильтровальной бумагой, погружали в образцы предварительно дегазированных минеральных вод, и после стабилизации показаний прибора регистрировали общую минерализацию. Измерение рН минеральных вод выполняли с помощью рН-метра марки рН-150М со стеклянным индикаторным электродом, предварительно откалиброванным по трем буферным растворам с рН 4.01, 6.80 и 9.18, приготовленным из стандарт-титров. Показания прибора считывали не ранее, чем через минуту после погружения электродов в измеряемую среду.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве объектов исследования в торговой сети г. Минска приобретены образцы лечебно-столовых минеральных вод белорусского, российского и грузинского производства, краткая характеристика которых приведена в табл. 3.

Результаты определения показателей химической безопасности изученных образцов минеральных вод: содержания тяжелых металлов, содержания сульфатов, общей минерализации и рН приведены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, все образцы изученных минеральных вод содержат тяжелые металлы, но в количествах существенно ниже (на 1–2 порядка) установленных ТНПА. Следует отметить, что минеральные воды белорусского производства содержат ртуть на уровне ПДК. Содержание ртути в российских минеральных водах (образцы № 4–6) примерно в 10 раз ниже предельно установленных концентраций. Образец грузинской минеральной воды № 3 (Боржом) ртуть не содержит вообще.

Показатель общей минерализации в образцах № 3–6 (Боржом, Эссентуки № 4, Мтаби, Аш-тау) ниже заявленного изготовителем на этикетке, однако все эти образцы содержат природные фториды, бор и йод. ТР ТС 044/2017 допускает более низкую общую минерализацию образца при наличии биологически активных компонентов природного происхождения.

Содержание сульфатов в исследованных образцах минеральных вод соответствует заявленным изготовителем на этикетке. Следует отметить, что белорусские минеральные воды содержат существенные количества сульфатов (278–420 мг/дм<sup>3</sup>) по сравнению с минеральными водами из России и Грузии (6.8–65.9 мг/дм<sup>3</sup>). Закономерно, белорусские воды имеют более низкие значения pH (обладают большей кислотностью), нежели российские и грузинский образцы минеральных вод. Слабо щелочную среду (pH = 8.41) имеет только образец № 3 (Боржом), он же содержит наименьшее количество сульфатов (6.8 мг/дм<sup>3</sup>).

*Условные обозначения:*

(а) pH – водородный показатель;

(б)  $q$  – содержание  $\text{SO}_4^{2-}$ , мг/дм<sup>3</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Белорусы пьют минеральной и питьевой воды в 2.5 раза меньше, чем европейцы. Исследование.* <https://marketing.by/analitika/belorusy-pyut-mineralnoy-i-pitevoy-vody-v-2-5-raza-menshe-chem-evropeytsy-issledovanie>.
2. *Экономическая газета.* <https://neg.by/novosti/otkrytj/borzhomi-nam-ne-konkurent>.
3. *ТР ЕАЭС 044/2017 Технический регламент Евразийского экономического союза “О безопасности упакованной питьевой воды, включая природную минеральную воду”.* <https://gosstandart.gov.by>.
4. *ГОСТ Р 54316-2011 Воды минеральные природные питьевые. Общие технические условия,* Москва: Стандартинформ, 2011, 40 С.
5. *СТБ 880-2016 Воды минеральные природные лечебно-столовые. Общие технические условия,* Минск.: БелГИСС, 2017, 20 С.
6. Брайнина, Х.З., Нейман, Е.Я., Слепушкин, В.В., *Инверсионные электроаналитические методы,* Москва: Химия, 1988, 240 С.
7. Матвейко, Н.П., Брайкова, А.М., Садовский, В.В., *Материалы докладов 46 Республиканской научно-технической конференции преподавателей и студентов,* Витебск, ВГТУ, 2013, с. 198.
8. Матвейко, Н.П., Брайкова, А.М., Бушило, К.А., Садовский, В.В., *Материалы докладов международной научно-технической конференции,* Витебск, ВГТУ, 2015, с. 287.
9. Матвейко, Н.П., Брайкова, А.М., Циркунова, Н.А., *Вестн. Витебск. гос. технол. унив.,* 2019, № 2 (37), с. 898.

## Comparative Safety Assessment of Packaged Mineral Waters

A. M. Braikova\*, N. P. Matveiko, and S. K. Protasov

*Belarusian state University of Economics, Minsk, 220070 Belarus  
e-mail: Alina-tsynkel@yandex.by*

**Abstract**—The analysis of technical normative legal acts regulating indicators of quality and safety of mineral waters is carried out. Seven samples of mineral waters produced in Belarus, Russia, and Georgia were studied. The content of heavy metals Zn, Cd, Pb, Cu, and Hg was determined by inversion voltammetry, the content of sulfates by spectrophotometry, total mineralization by conductometry, and pH by direct potentiometry. A comparative safety assessment of packaged mineral water samples was performed.

**Keywords:** mineral water, quality and safety indicators, heavy metals, inversion voltammetry, total mineralization, conductometry, sulfates, spectrophotometric method, hydrogen index



*Экологическая химия 2021, 30(1); 14–21.*

## ФОНОВОЕ КАЧЕСТВО ВОДЫ Р. МОСКВА НА ЕДИНСТВЕННОМ УЧАСТКЕ С ЕСТЕСТВЕННЫМ РЕЖИМОМ

**О. Н. Ерина\*, М. А. Терешина, Д. И. Соколов, В. В. Пуклаков**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия*

*\*e-mail: oxana.erina@geogr.msu.ru*

Поступило в редакцию 21 октября 2020 г.

По данным натурных исследований 2012 и 2016–2019 гг. изучена современная внутригодовая и межгодовая изменчивость химического состава вод р. Москва на единственном участке, не подверженном регулированию стока и существенному антропогенному изменению качества воды. Рассматриваются факторы, определяющие сезонные различия в содержании растворенных и взвешенных веществ в реке, обсуждаются причины изменения содержания главных ионов, а также биогенных и органических веществ.

**Ключевые слова:** Качество воды, органическое вещество, биогенные элементы, гидрохимический режим рек, внутригодовая динамика

### ВВЕДЕНИЕ

Река Москва, водосбор которой относится к наиболее урбанизированному в России и мире, является объектом как регулярного экологического мониторинга, так и множества различных гидролого-гидрохимических исследований [1–4]. В связи с крайне высокой нагрузкой со стороны Московского мегаполиса, для р. Москва в ее среднем и нижнем течении характерны превышения предельно допустимых концентраций (ПДК) по ряду показателей, в том числе по содержанию некоторых металлов, хлоридам, фосфатам, ионам аммония, показателям содержания органических веществ (ОВ) и др. [1, 5].

Большинство исследований качества воды р. Москва посвящено оценке экологического состояния реки либо непосредственно выше г. Москвы, что связано с задачами информационного обеспечения городской системы водоснабжения, либо в пределах города и ниже – для изучения трансформации качества воды, вызванной влиянием хозяйственной деятельности на водосборе и для оценки валового гидролого-гидрохимического стока всей

р. Москва. Таким образом, большая часть исследований проводится на территориях, испытывающих крайне высокую антропогенную нагрузку, и лишь единичные исследования посвящены режиму р. Москва в створах, не подверженных существенному точечному и диффузному загрязнению и не испытывающих изменений, вызванных регулированием стока. Исследования, посвященные фоновому качеству воды в бассейне р. Москва, как правило, основаны на данных наблюдений 60–80-х гг. XX века [6–9] и не учитывают выраженных изменений гидрологического режима рек европейской территории России, вызванных потеплением климата [10].

Экологические исследования на небольших водосборах в верховьях рек (в особенности в бассейнах, подвергающихся существенному антропогенному воздействию) являются необходимым шагом для получения информации о фоновых гидрохимических характеристиках для водотоков исследуемого региона. Важность природного фона для изучения трансформации водного и химического стока признается мировым научным сообществом

и учитывается при принятии управленческих решений в сфере использования и охраны вод [11–14].

Кроме того, в связи с вышедшим в 2019 г. Постановлением Правительства РФ №149 “О разработке, установлении и пересмотре нормативов качества окружающей среды для химических и физических показателей состояния окружающей среды, а также об утверждении нормативных документов в области охраны окружающей среды, устанавливающих технологические показатели наилучших доступных технологий” регламентируется разработка нормативов качества водных объектов с учетом природных особенностей, в том числе природных фоновых концентраций химических веществ в водах поверхностных водных объектов, сформировавшихся под влиянием природных факторов и характерных для конкретного речного бассейна или его части. В то же время на сегодняшний день в России отсутствуют разработанные методики установления природных фоновых концентраций, и, как следствие, не установлены законодательно фоновые значения ни для одного водосбора или региона [15, 16]. При этом сеть мониторинговых наблюдений Росгидромета часто не охватывает участки с фоновым качеством воды, либо отбор проб не производится с достаточной регулярностью для установления фонового содержания веществ с учетом особенностей водного режима и повторяемости тех или иных диапазонов концентраций. Таким образом, задача установления природного фона в речных бассейнах на сегодня может быть решена только путем дополнительных научных исследований и дальнейшего представления разработок в ведомственные организации и на рассмотрение в научно-технические советы.

В последнее десятилетие нами проводятся регулярные наблюдения за гидрологическим и гидрохимическим режимом р. Москва выше Можайского водохранилища – на последнем участке, где водный и вещественный сток не подвержены влиянию крупных населенных пунктов, промышленных предприятий и гидротехнических сооружений. Таким образом, данные, полученные нами, могут использоваться для расчетов приходной части вещественного баланса Можайского во-

дохранилища, а также характеризуют фоновое гидрохимическое состояние р. Москва, являясь незаменимой основой для количественной оценки влияния регулирования стока, воздействия со стороны Московского мегаполиса и другой хозяйственной деятельности на территории водосбора на транспорт растворенных и взвешенных веществ в москворецкой системе.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пункт гидрохимических наблюдений был назначен вблизи гидрологического поста р. Москва – д. Барсуки (55.6872° с.ш., 35.6020° в.д.), входящего в государственную сеть гидрологического мониторинга. Все полевые и лабораторные работы проводились по единой методике в 2012 и 2016–2019 гг. на базе Красновидовской учебно-научной станции МГУ имени М.В. Ломоносова с постепенно расширяющимся списком определяемых параметров.

Наблюдения выполнялись с временным интервалом от 1 дня до 2 недель с привязкой к основным фазам водного режима: в период половодья и крупных паводков пробы, как правило, отбирались почти каждый день, в периоды устойчивой межени – с большими интервалами. Измерение температуры воды, удельной электропроводности и содержания растворенного кислорода ( $O_2$ ) производилось *in situ* зондами YSI. Величина удельной электропроводности приводилась к температуре +25°C ( $E_{25}$ ). Отобранные пробы воды немедленно анализировались на содержание основных ионов, биогенных и органических веществ.

Содержание гидрокарбонатов и карбонатов определялось объемным методом. Концентрации остальных основных ионов (кальция, магния, натрия, калия, сульфатов и хлоридов), а также концентрации растворенного нитратного ( $NO_3$ ) и аммонийного ( $NH_4$ ) азота определялись с 2018 г. методом ионной хроматографии (однако, на момент проведения данного исследования доступны данные только за 2018 г.).

Содержание общего (TP) и минерального фосфора, минерального кремния (Si), общего азота (TN), азота нитритов ( $NO_2$ ) и цветность воды (Цв) определялись фотометрическими методами. Наблюдения за нитритным и общим азотом были начаты весной 2018 г. Определение химического



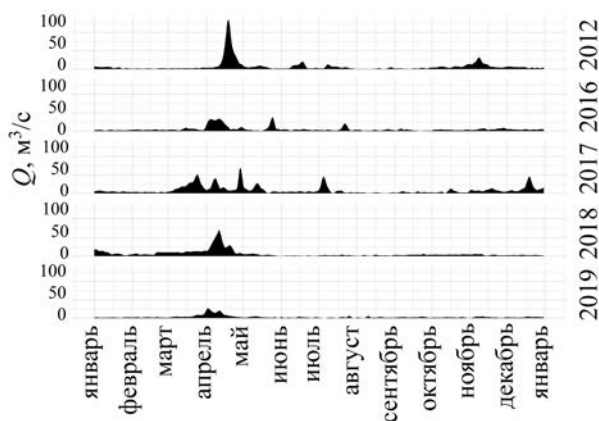


Рис. 1. Расходы воды р. Москва (д. Барсуки) за рассматриваемые годы

потребления кислорода (ХПК, методом бихроматного окисления) и перманганатной окисляемости (ПО) производилось стандартными объемными методами. Для выделения доли растворенных форм общего (TDP) и минерального (DIP) фосфора, общего азота (TDN) и органических веществ (по показателям ХПК<sub>ф</sub>, ПО<sub>ф</sub>) также анализировали пробы, профильтрованные через фильтры с диаметром пор 0.45 мкм.

Ежедневные расходы воды (Q) в створе наблюдений были рассчитаны с учетом данных по притоку воды в Можайское водохранилище и гидрометрических измерений на гидрологическом посту в д. Барсуки. По полученным гидрографам вручную выделялись различные фазы водного режима. Статистический анализ и графическая интерпретация результатов проводились в среде R.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

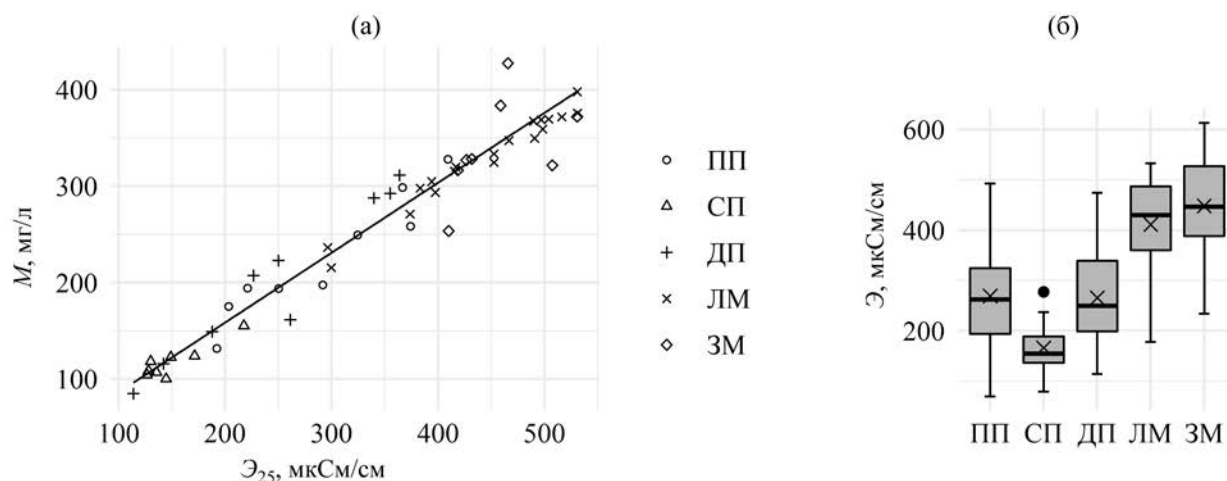
**Гидрологический режим.** Рассматриваемые годы достаточно сильно различались по характеру внутригодового распределения стока (рис. 1). В 2012 г. весеннее половодье было наиболее дружным и высоким из рассматриваемых лет с максимальным расходом воды около 140 м<sup>3</sup>/с во второй половине апреля, а устойчивая летняя межень прерывалась двумя крупными дождевыми паводками в июне и июле; также крупный паводок прошел в ноябре. В 2016–2017 гг. наблюдалось несколько волн половодья: в 2016 г. максимальный расход воды в апреле не достиг 35 м<sup>3</sup>/с, в то время как дождевые паводки в мае и июне характеризовались максимальными расходами воды до 40 и

20 м<sup>3</sup>/с. Весной 2017 г. с марта по май выделялось множество невысоких (до 25–70 м<sup>3</sup>/с) отдельных пиков, при этом в июне и декабре прошли паводки с сопоставимым расходом воды (около 50 м<sup>3</sup>/с на пике). В зимнюю межень 2017–2018 гг. в целом наблюдался повышенный сток за счет многочисленных оттепелей и следующих за ними паводков. В 2018 г. половодье было достаточно дружным и высоким с максимальным пиком в апреле (около 70 м<sup>3</sup>/с), дождевые паводки же были крайне незначительны. В 2019 г. половодье было крайне низким (менее 30 м<sup>3</sup>/с на пике) и также не было значительных паводков. В меженные периоды расход воды в р. Москве за все рассматриваемые годы редко превышал 5 м<sup>3</sup>/с.

**Солевой состав.** Воды Москвы-реки в створе д. Барсуки по классификации Алекина относятся к гидрокарбонатному классу, кальциевой группе. Минерализация воды в 2018 г. изменялась от 100 до 398 мг/л. Соотношение между основными ионами слабо изменялось между фазами водного режима: доля гидрокарбонат-иона в общем содержании солей в среднем составляла 46–52%-экв., кальций-иона – 28–31%-экв., иона магния – 12–14%-экв. В период подъема половодья были отмечены максимальные средние доли хлоридов в солевом составе (3.2%-экв. по сравнению со значениями 1.5–2.5%-экв., характерными для остальных фаз), а в период спада половодья – наибольшая доля сульфатов (3.5%-экв. при наиболее характерных значениях 1.6–2.2%-экв.).

Связь между приведенной удельной электропроводностью воды и ее минерализацией, определенной как сумма основных ионов, незначительно меняется в зависимости от фазы водного режима (рис. 2а), однако, с удовлетворительной точностью может быть описана как прямая зависимость с уравнением  $M = 0.71E_{25} + 17$  ( $r^2 = 0.97$ ;  $n = 54$ ), что позволяет использовать показатель удельной электропроводности как достаточно надежную меру общего содержания солей.

Удельная электропроводность воды принимает максимальные значения в меженные периоды, когда в генетическом составе вод преобладает грунтовое питание: среднее значение за зимнюю межень составило 448 мкСм/см, за летнюю – 411 мкСм/см (рис. 2б). Почти одинаковые средние



**Рис. 2.** Связь между приведенной удельной электропроводностью воды  $\mathcal{E}_{25}$  и ее минерализацией  $M$  (а) и изменчивость величины  $\mathcal{E}_{25}$  (б) по фазам водного режима: ПП – подъем половодья, СП – спад половодья, ДП – дождевые паводки, ЛМ – летняя межень, ЗМ – зимняя межень.

значения характерны для периодов подъема половодья и дождевых паводков – в среднем около 270 мкСм/см, а во время спада половодья концентрация растворенных веществ в реке достигает минимума, и удельная электропроводность снижается до среднего значения около 170 мкСм/см.

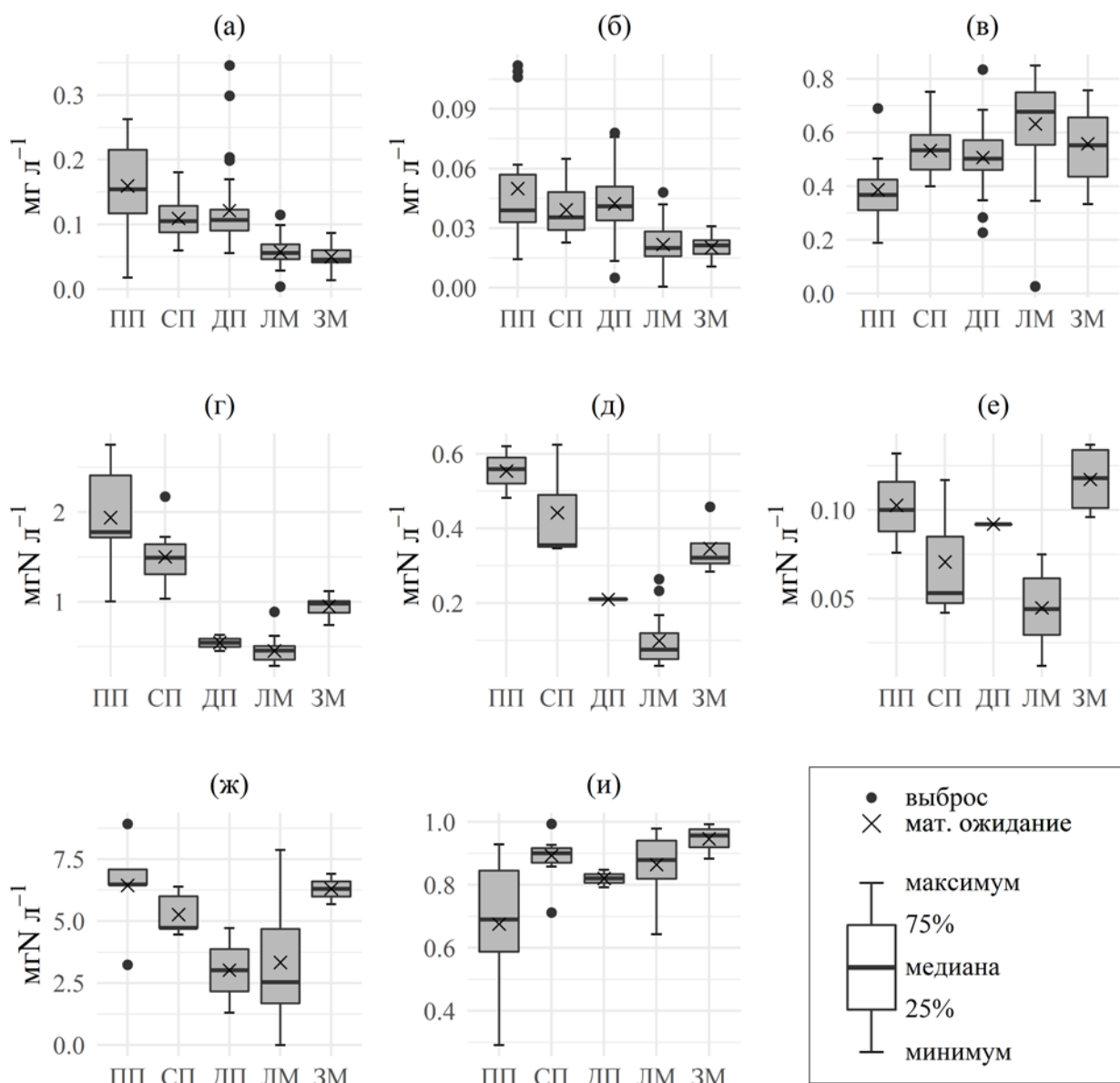
**Растворенный кислород.** Содержание растворенного кислорода в реке изменялось от 6.8 до 14.6 мг/л. Наиболее высокие средние концентрации (13.2 мг/л) с наименьшим разбросом значений были отмечены в период подъема половодья, наименьшая средняя концентрация (около 10.6 мг/л) – во время летней межени и летне-осенних паводков. Минимальный процент насыщения кислорода отмечался во время зимней межени, когда за счет ограниченного ледоставом газообмена с атмосферой и низкой фотосинтетической активности этот показатель составлял в среднем около 80% и ни разу не превысил 100%. В летнюю же межень содержание растворенного кислорода, как правило, превышало концентрацию насыщения и достигало 150% насыщения за счет активизации фотосинтеза. В периоды повышенного стока содержание кислорода, как правило, составляло примерно 90% насыщения.

**Водородный показатель (рН).** Величина рН в воде р. Москва изменялась от 7.0 до 8.5. Большинство значений находилось в диапазоне 7.5–8.0. Стабильно более щелочная среда характерна только для периода летней межени, хотя во

время летних дождевых паводков также возможно увеличение величины рН до значений более 8.0.

**Биогенные элементы.** Концентрация общего фосфора за период измерений изменялась от 4 до 346 мкг/л (рис. 3а). Наибольшие средние концентрации характерны для периода подъема половодья, когда происходит максимальный смыв биогенных веществ с водосбора, за счет чего концентрации общего фосфора в течение большей части периода повышенных расходов воды превышали 100 мкг/л, а среднемесячные концентрации в марте-апреле достигали 80–150 мкг/л. Средние концентрации за периоды спада половодья и летне-осенних дождевых паводков, как правило, не достигали таких же величин, как во время подъема половодья, однако максимальные разовые концентрации общего фосфора отмечались во время дождевых паводков, а не половодья. Концентрация общего фосфора и его отдельных форм во время дождевых паводков также сильно зависит от их интенсивности: в годы с наиболее сильными ливневыми паводками (2016, 2017 гг.) смыв биогенных веществ с водосбора оказывался сильнее, что отражалось на увеличении средних концентраций за эту фазу. Во время летней межени концентрация общего фосфора изменялась в пределах 4–115 мкг/л, зимней – 14–87 мкг/л.

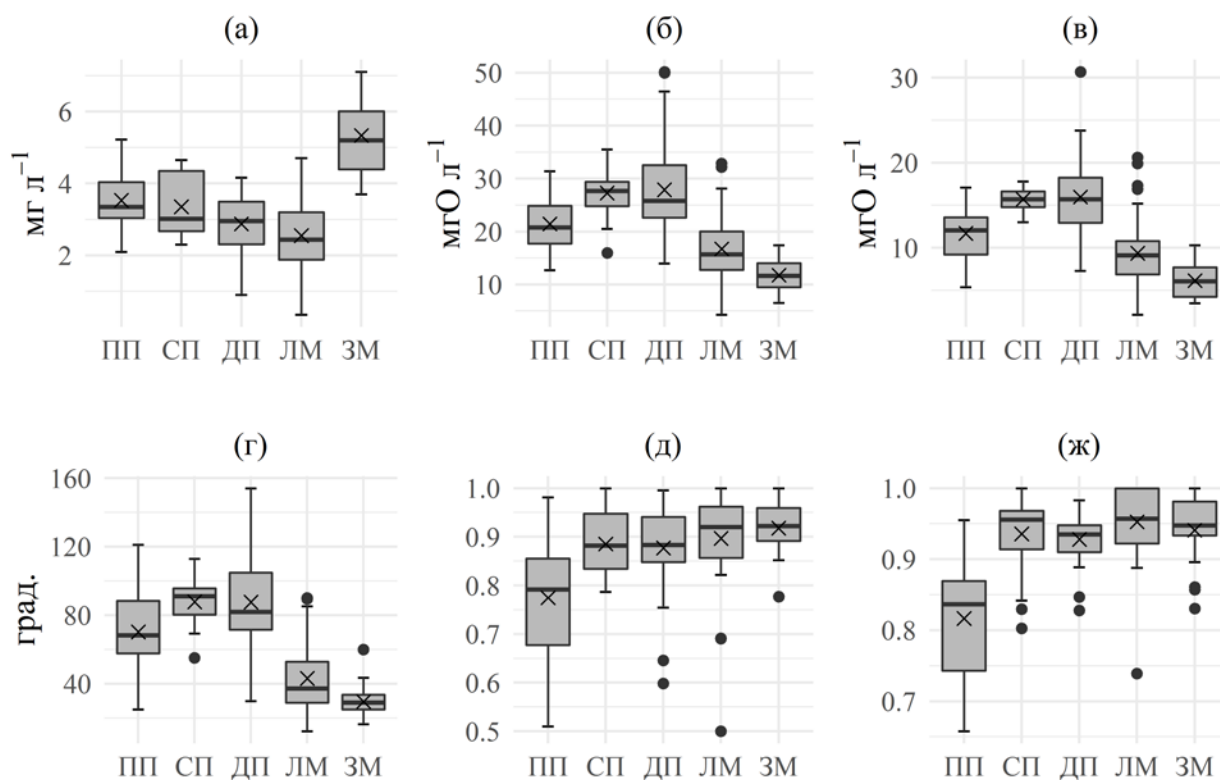
Также фазы водного режима существенно различаются по соотношению между формами фосфора. Если общее (определенное в нефилтрован-



**Рис. 3.** Изменчивость характеристик содержания биогенных веществ: [общий TP (а) и растворенный минеральный DIP (б) фосфор; соотношение между растворенным и общим фосфором TDP/TR (в); общий азот TN (г); нитратный  $\text{NO}_3$  (д), аммонийный  $\text{NH}_4$  (е) и нитритный  $\text{NO}_2$  (ж) азот; соотношение между растворенным и общим азотом TDN/TN (и)] по фазам водного режима (обозначения см. в подписи к рис. 2).

ной пробе) содержание минерального фосфора в целом подчиняется таким же закономерностям, как и содержание общего фосфора, то для растворенного минерального фосфора характерна меньшая разница в концентрациях за периоды подъема и спада половодья и дождевых паводков (рис. 3б). Доля взвешенных форм фосфора в период подъе-

ма половодья максимальна и составляет в среднем примерно 60%, в период спада половодья и во время дождевых паводков соотношение между взвешенным и растворенным фосфором близко к 1:1, а во время летней и зимней межени взвешенные формы составляют в среднем только 37 и 44% соответственно (рис. 3в).



**Рис. 4.** Изменчивость содержания минерального кремния Si (а) и характеристик содержания органического вещества (ХПК (б); ПО (в)); цветность воды Цв (г); соотношение между значениями ХПКф/ХПК (д) и ПОф/ПО (е) в фильтрованных и нефильтрованных пробах) по фазам водного режима (обозначения см. в подписи к рис. 2).

Анализ закономерностей сезонной динамики содержания азота в р. Москве затрудняется ограниченностью данных: в 2018 г. наблюдения за общим азотом начались только после прохождения половодья и не включали существенных дождевых паводков, поэтому эти фазы были рассмотрены только по данным 2019 г. Содержание общего азота за 2018–2019 гг. изменялось от 0.29 до 2.76 мг/л (рис. 3г). Половодье и паводки 2019 г. по содержанию азота различались гораздо существеннее, чем по содержанию фосфора: в периоды подъема и спада половодья концентрации общего азота стабильно превышали 1 мг/л, а во время дождевых паводков его содержание находилось в пределах 0.45–0.63 мг/л. Заметно также значительно более высокое содержание азота во время зимней межени по сравнению с летней: зимой концентрации общего азота составляли 0.74–1.12 мг/л, летом – только 0.29–0.89 мг/л.

Преобладающей минеральной формой являлся нитратный азот, концентрации которого достигали 0.6 мг/л, концентрация аммонийного азота не превышала 0.14 мг/л, азота нитритов – 0.009 мг/л (рис. 3д–ж). Соотношение между концентрациями нитратов в различные фазы водного режима схожи с распределением концентраций общего азота: концентрация и вклад нитратов в содержание минерального азота были максимальны в период половодья, когда соотношение между нитратным и аммонийным азотом достигает 6–7 и более. Информация по содержанию минерального азота в воде во время паводков почти отсутствует: во время единственного дождевого паводка, охваченного данными наблюдений, отмечено значительное повышение концентрации аммонийного азота (до 0.09 мг/л) относительно концентраций, характерных для смежных периодов. Доля аммонийного азота значительно выше в периоды межени

ного стока: внутригодовой максимум содержания аммонийного азота был отмечен в зимнюю межень, когда его средняя концентрация составила 0.12 мг/л. Соотношение  $\text{NO}_3/\text{NH}_4$  в период летней и зимней межени редко превышает 5. Во время зимней межени отмечается также и повышенное содержание нитритного азота, сравнимое с его концентрацией на подъеме половодья, что свидетельствует о смещении среды к восстановительным условиям при недостатке кислорода.

Для общего азота в воде р. Москва в большей степени характерно преобладание растворенных форм, чем для фосфора (рис. 3и). В период подъема половодья в 2019 г. доля взвешенных форм в содержании общего азота составляла в среднем 42% (максимальная достигала 71%), во время спада половодья и дождевых паводков – 11 и 18%, в период летней и зимней межени – 13 и 5% соответственно.

Содержание минерального кремния в р. Москве изменялось в пределах 0.3–7.1 мг/л (рис. 4а). Для кремния максимумы разовых и средних концентраций наблюдались в период зимней межени (средняя концентрация составила 5.3 мг/л), минимумы – в период летней межени (средняя концентрация 2.6 мг/л). Такие особенности внутригодовой динамики минерального кремния, по всей видимости, связаны с утилизацией этого биогенного элемента фитопланктоном и внутриводной растительностью в летний период [17]. В периоды половодья и паводков средняя концентрация кремния повышается незначительно по сравнению с значениями летней межени.

**Органическое вещество.** Характер внутригодового распределения всех рассматриваемых косвенных характеристик содержания органического вещества подчиняется одинаковым закономерностям: наибольшие абсолютные значения характерны для дождевых паводков (величина ХПК достигает 50.2 мгО/л, ПО – 30.7 мгО/л, цветность – 154 град), максимален в эти периоды и разброс значений (рис. 4б–г). В период половодья значения ПО, ХПК и цветности также обычно выше меженных, причем на спаде половодья содержание ОВ выше, чем на подъеме.

Соотношение растворенных и взвешенных форм органического вещества изменялось между

фазами гидрологического режима схожим образом с биогенными веществами: хотя в целом значения  $\text{ПО}_\text{ф}$  и  $\text{ХПК}_\text{ф}$  воды составляли обычно более 90% от значений ПО и ХПК, максимальная доля взвешенных форм ОВ (около 15%) отмечалась в период подъема половодья и оставалась выше меженных значений во время спада половодья и дождевых паводков (рис. 4д, е).

## ВЫВОДЫ

Проводимые нами регулярные наблюдения за гидрохимическими характеристиками в верховьях р. Москва позволяют выделить основные особенности фонового режима стока растворенных и взвешенных веществ:

(а) решающий вклад половодья в суммарный сток биогенных веществ, проявляющийся, в основном, на этапе подъема уровней;

(б) внутригодовые максимумы содержания органического вещества в периоды дождевых паводков;

(в) сильное увеличение доли взвешенных форм в содержании азота, фосфора и органического вещества в период подъема половодья;

(г) максимальные концентрации основных ионов и минерального кремния в меженный период.

При этом суммарное поступление биогенных и органических веществ во время периодов повышенного водного стока и относительная роль половодья и паводков в их внутригодовом балансе может сильно варьироваться в зависимости от расхода воды в эти фазы водного режима, определяющего интенсивность смыва частиц с водосбора и повторяемости фаз повышенного стока в течение года.

Ввиду тесной связи между водным и гидрохимическим режимом р. Москва очевидно, что даже при отсутствии прямого антропогенного воздействия сток взвешенных и растворенных веществ может быть существенно изменен в результате направленных климатических изменений водного стока. Снижение роли половодья и увеличение количества и интенсивности дождевых паводков может привести к значительному внутригодовому перераспределению потоков биогенных и органических веществ и, как следствие, к изменению



экологического состояния Можайского водохранилища и всего среднего течения р. Москва.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Полевые и лабораторные работы выполнены при финансовой поддержке РГО (проект “Москва-река от истоков до устья: гидролого-геохимическая оценка экологического состояния”). Оценка роли взвешенных веществ в общем содержании биогенных и органических веществ выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 19-77-30004). Анализ зависимости гидрохимических характеристик р. Москва от фаз водного режима выполнен при поддержке РФФИ (проект 19-05-00087 а).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Яшин, И.М., Васенев, И.И., Гареева, И.В., Черников, В.А., *Изв. Тимирязевской сельскохоз. акад.*, 2015, № 5, с. 8.
2. Уваров, А.Г., *Изв. Самар. науч. центр. Росс. акад. наук*, 2015, № 17(6), с. 150.
3. Mosharova, I.V., P'inskii, V.V., Matorin, D.N., Mosharov, S.A., Akulova, A.Yu., Protoporov, F.F., *Microbiology*, 2015, vol. 84(6), p. 811.
4. Щеголькова, Н.М., Шмонин, К.Н., Емельянов, А.В., Козлова, М.А., *Природа*, 2018, № 10, с. 28.
5. Манаева, Е.С., Мамонов, Р.А., Голландцева, А.И., Беляева, Н.И., Бирюкова, Д.Ю., Полторацкий, А.Ю., Жолдакова, З.И., *Мат. VI Всерос. научно-практической конференции с междунар. участием молодых ученых и специалистов “Окружающая среда и здоровье. Гигиена и экология урбанизированных территорий”*. (Москва, 13–14 сентября 2016 г.). Москва, 2016, с. 325.
6. Хрусталева, М.А., *Вест. МГУ. Серия 5: География*, 1971, № 3, с. 95.
7. *Комплексные исследования водохранилищ. Вып. 3, Можайское водохранилище*, Москва: Изд-во МГУ, 1979, 467 С.
8. *Комплексные исследования водохранилищ. Вып. 6, Водохранилища Москворецкой водной системы*, Москва: МГУ, 1985, 266 С.
9. *Моделирование режима фосфора в долинном водохранилище*, Москва: МГУ, 1995, 79 С.
10. Blöschl, G., Hall, J., Viglione, A., Perdigão, R., Parajka, J., Merz, B., Lun, D., Arheimer, B., Aronica, G., Bilibashi, A., Boháč, M., Bonacci, O., Borga, M., Čanjevac, I., Castellarin, A., Chirico, G., Claps, P., Frolova, N., Ganora, D., Gorbachova, L., Gül, A., Hannaford, J., Harrigan, S., Kireeva, M., Kiss, A., Kjeldsen, T., Kohnová, S., Koskela, J., Ledvinka, O., Macdonald, N., Mavrova-Guirguinova, M., Mediero, L., Merz, R., Molnar, P., Montanari, A., Murphy, C., Osuch, M., Ovcharuk, V., Radevski, I., Salinas, J., Sauquet, E., Šraj, M., Szolgay, J., Volpi, E., Wilson, D., Zaimi, K., Živković, N., *Nature*, 2019, no. 573, p. 108.
11. Савичев, О.Г., *Вест. Томск. гос. унив.*, 2010, № 334, с. 169.
12. Sliva, L., Williams, D., *Water Res.*, 2001, vol. 35(14), p. 3462.
13. Smith, R., Alexander, R., Schwarz, G., *Environ. Sci. Technol.*, 2003, vol. 37(14), p. 3039.
14. Yoon, V., Stein, E., *J. Envir. Engin.*, 2008, no. 134(12), p. 961.
15. Беляев, С.Д., *Вода Magazine*, 2018, № 1, с. 40.
16. Веницианов, Е.В. В сб.: *Научные проблемы оздоровления российских рек и пути их решения*, Москва: Студия Ф1, 2019, с. 52.
17. Humborg, C., Rahm, L., Smedberg, E., Mörth, C.-M., Danielsson, Å., in: *The silicon cycle. Human perturbations and impacts on aquatic systems*. Ittekkot, V., Unger, D., Humborg, C., Tac An, Eds., Washington: Island Press, 2006, p. 53.

## Baseline Water Quality of the Moskva River at Its only Remaining Natural-State Section

O. N. Erina\*, M. A. Tereshina, D. I. Sokolov, V. V. Puklakov

Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: oxana.erina@geogr.msu.ru

**Abstract**—Based on field data of 2012 and 2016–2019, we analyze seasonal and inter-annual variability of the Moskva River water chemistry at the only remaining section of the river not significantly altered by flow regulation or anthropogenic pollution. We review the factors affecting seasonal dynamics of dissolved and particulate matter transport and discuss the drivers of changes in the composition of major ions, nutrient elements and organic matter.

**Keywords:** water quality, organic matter, nutrient elements, river water chemistry, seasonal dynamics



*Экологическая химия 2021, 30(1); 22–29.*  
**ОЧИСТКА НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ  
СТОЧНЫХ ВОД ДИНАМИЧЕСКОЙ  
МЕМБРАНОЙ С ПОВЕРХНОСТНЫМ СЛОЕМ  
ИЗ АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

**Д. Д. Фазуллин\*, Л. И. Фазуллина, Г. В. Маврин**

*Казанский федеральный университет, просп. Мира, 68/19, Набережные Челны, 423810 Россия*

*\*e-mail: denr3@yandex.ru*

Поступила в редакцию 21 октября 2020 г.

Исследованы поверхностные свойства мембран с динамическим слоем из ацетата целлюлозы и установлены параметры очистки нефтесодержащих сточных вод. В качестве подложки использовалась микрофильтрационная мембрана из политетрафторэтилена, на поверхности которой формировали динамический слой из частиц ацетата целлюлозы с размерами 42–128 нм. Изменения поверхностных свойств мембран исследовали методами сканирующей электронной микроскопией, а смачиваемость поверхности мембраны устанавливали методом лежачей капли. Задерживающая способность мембран определяли по нефтепродуктам, содержащимся в модельной сточной воде и в 0.1% нефтяной эмульсии. Задерживающая способность мембраны по нефтепродуктам из сточных вод составила до 98% при удельной производительности по сточной воде 1485 и 219  $\text{дм}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$  по 0.1% нефтяной эмульсии. Данные параметры очистки не уступают показателям коммерческих мембран ультрафильтрации. Концентрация нефтепродуктов после очистки не превышает максимально допустимые значения для сточных вод.

**Ключевые слова:** сточные воды, нефтепродукты, эмульсия, ультрафильтрация, динамическая мембрана, политетрафторэтилен, ацетат целлюлозы

## ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение окружающей природной среды нефтью и нефтепродуктами несет серьезную опасность водным экосистемам, в первую очередь гидробионтам. Рост добычи и, как следствие, увеличение масштабов транспортировки, переработки и потребления нефти и её производных приводят к региональному и глобальному загрязнению окружающей среды.

При очистке сточных вод, содержащих эмульгированные и растворенные нефтепродукты, возникают сложности из-за высокой стабильности эмульсий, причем методы отстаивания, флота-

ции, коагуляции и использование нефтеловушек не позволяют эффективно удалять нефтепродукты из воды. Поэтому возникает необходимость применения более эффективных методов очистки сточных воды. Одним из таких методов является мембранный метод. Применение мембран с точки зрения разделения водных смесей различного происхождения и состава имеет повседневный спрос и широко используется в таких отраслях промышленности, как химическая, нефтехимическая, пищевая, электронная, газовая, фармацевтическая, микробиологическая, атомная, сельское хозяйство, медицина, водоподготовка с различными целевыми назначениями и других.

Основные свойства мембранных процессов разделения водных смесей, которые отличают их от других методов очистки, это простота устройства аппаратов, надежность, низкие эксплуатационные затраты, минимизация массовых характеристик, экологическая безопасность, высокая эффективность. Все перечисленные свойства позволяют очистить воду до такой степени, что она может быть повторно использована в технологическом процессе. Основное направление коммерчески выпускаемых мембран – это водоподготовка для разных отраслей промышленности: коммунальной, пищевой, медицинской, энергетики и машиностроения. Коммерческие мембраны, предназначенные для очистки сточных вод, отсутствуют, либо встречаются редко. Коммерческие мембранные элементы при очистке сточных вод обладают рядом недостатков: высокой себестоимостью очистки и зависимостью производительности мембран от уровня загрязненности сточных вод [1]. При очистке сильно загрязненных сточных вод наблюдается явление концентрационной поляризации, что приводит к снижению производительности и в будущем может привести к необратимым изменениям поверхностных свойств мембран, в результате чего требуется регенерация или замена мембранных элементов.

Таким образом, возникает необходимость разработки новых мембран для очистки природных и сточных вод от нефтепродуктов, обладающих высокой задерживающей способностью и проницаемостью, стойкостью к поверхностному загрязнению и низкой стоимостью получения.

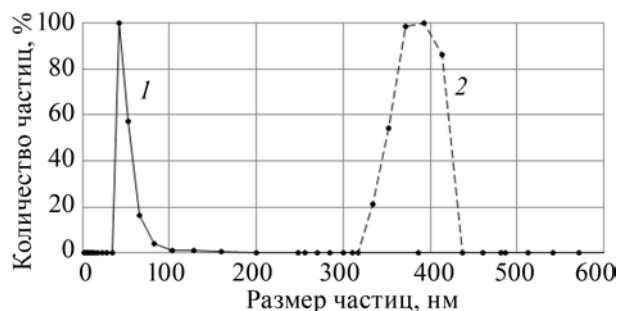
Сегодня широкое распространение получили композитные мембраны ультрафильтрации и нанофильтрации [2–4]. Композитные мембраны обладают преимуществом по себестоимости, по способу получения и возможности придания мембране определенных свойств путем нанесения ультратонкого поверхностного слоя функционального материала на подложку. В результате данных процессов повышается удельная производительность, меняется смачиваемость, повышается химическая и механическая прочность [5, 6]. В работе [7] композитную мембрану получили модификацией полиэфирсульфоновой полуволоконной мембраны

путем осаждения карбоната кальция. Для синтеза карбоната кальция, осажденного из арагонита, использовали реакционный синтез с использованием доломита и экстракта алоэ вера. Эффективность удаления нефтепродуктов из сточной воды в результате модифицирования повысилась до 99%. Для эффективного разделения сточных вод, содержащих эмульгированные нефтепродукты, авторы работы [8] получили композитную мембрану на основе из волокон хлопка, одна сторона которой является гидрофильной, другая гидрофобной. Производительность такой мембраны при разделении водонефтяных смесей оказалась выше в 1.5–2 раза, чем у односторонней гидрофильной мембраны.

В исследовании [9] промышленные мембраны ультрафильтрации из ПТФЭ и полиэфирсульфона с размером отсекаемых частиц 100 КДа были модифицированы оксидом титана для очистки сточных вод содержащих нефтепродукты. У мембран, модифицированных наноматериалом, было установлено высокая скорость фильтрации. Эффективность удаления масла составила 83–91% для коммерческих и более 98% для модифицированных мембран при удельной производительности 301–362 дм<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·ч. Но использование в качестве основы для модификации ультрафильтрационной мембраны увеличивает себестоимость таких мембран. Поэтому дешевле получать композитные мембраны на основе микрофильтрационных мембран или использовать в качестве подложки фильтрационные пористые материалы.

Предлагаемые композитные мембраны открывают новые перспективы в разработке идеальной мембраны для очистки воды от нефтепродуктов, чтобы преодолеть компромисс между высокой удельной производительностью, высокой задерживающей способностью и стойкостью мембран к загрязнению. Поэтому основной задачей при разработке и получении мембран ультрафильтрации для разделения эмульсий является вопрос концентрационной поляризации и загрязнения поверхности мембраны нефтью.

Цель работы заключается в разработке способа получения недорогой динамической мембраны



**Рис. 1.** График распределения размеров частиц дисперсной фазы суспензии ацетата целлюлозы в водном растворе ацетона (1) 0.5% суспензии АЦ в водном растворе ацетона, (2) 5% суспензии АЦ в водном растворе ацетона.

ультрафильтрации для очистки нефтесодержащих сточных вод и для разделения нефтяных эмульсий.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данном сообщении описывается способ получения динамической мембраны с поверхностным слоем из ацетата целлюлозы (АЦ) для ультрафильтрации и параметры процесса очистки нефтесодержащих сточных вод.

В качестве основы для получения мембраны выбрали микрофильтрационную мембрану из политетрафторэтилена (ПТФЭ) с гидрофильной поверхностью марки “МФФК-3Г” со средним размером пор 0.45 мкм производства ЗАО НТЦ “Владипор” (г. Владимир) по причине прочности, химической стойкости и инертности ПТФЭ. Динамический слой мембраны формировался из частиц АЦ соответствующей фазы суспензии. Для приготовления суспензии АЦ вначале получили раствор АЦ в ацетоне. После из раствора ацетата целлюлозы в ацетоне путем добавления дистиллированной воды в соотношении 1:1 получили 0.5 и 5% суспензии АЦ в водном растворе ацетона. Графики распределения размеров частиц суспензии АЦ в водном растворе ацетона, установленные методом динамического светорассеяния с помощью анализатора марки “Nano Brook Omni”, представлены на рис. 1.

По результатам исследования выявлена зависимость размеров частиц АЦ в суспензии от концентрации АЦ в исходном растворе. При более высокой концентрации АЦ образовались частицы с размерами от 317 до 437 нм. Размеры пор ди-

намической мембраны зависят от размера частиц динамического слоя, в связи с этим для получения мембраны использовали 0.5% суспензию АЦ с размерами частиц от 42 до 128 нм. Путем формирования на поверхности пористой основы полупроницаемого слоя из присутствующих в фильтруемой суспензии взвешенных микрочастиц АЦ, которые находятся в динамическом равновесии с раствором, получена динамическая мембрана.

Процентное содержание АЦ в мембране определяли гравиметрическим методом по массе мембраны до и после модифицирования с помощью аналитических весов марки “Adventurer RV 214”.

Краевой угол смачивания дистиллированной водой поверхности исходной и динамической мембраны определяли методом лежащей капли с помощью анализатора марки “Kruss DSA 20E”.

Общую пористость мембран определяли путем измерения массы до и после пропитки образца дистиллированной водой.

Микрофотографии исходной подложки и динамической мембраны исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) марки “LEO-1430 VP”.

Процесс очистки нефтесодержащей сточной воды и разделения нефтяной эмульсии с помощью динамических и коммерческой мембраны ультрафильтрации проводили на лабораторной установке мембранного разделения, состоящей из емкости с исходной жидкостью, жидкостного насоса, манометра, мембранного элемента, регулятора давления и емкости для сбора фильтрата. Исходная эмульсия разделяется мембраной на фильтрат и концентрат, концентрат возвращается обратно в емкость с исходной жидкостью. Процесс мембранного разделения проводили в следующих условиях: при установлении удельной производительности мембран по дистиллированной воде: рабочее давление – 0.35 МПа; температура жидкости – 24.0°C; при разделении нефтяной эмульсии и нефтесодержащей сточной воды: рабочее давление – 0.30 МПа; температура жидкости – 24.0°C; степень отбора пермеата – 70%.

Для оценки эффективности мембран по удалению нефтепродуктов из сточной воды опреде-



ляли удельную производительность мембран по модельной сточной воде содержащей растворенные нефтепродукты и по модельной 0.1% нефтяной эмульсии. Модельную нефтесодержащую сточную воду с концентрацией нефтепродуктов 25.6 мг/дм<sup>3</sup> приготовили из стандартного образца содержания нефтепродуктов в водорастворимой матрице ГСО 7117–94. Нефтяную 0.1% эмульсию получили диспергированием карбоновой нефти в дистиллированной воде с добавлением додецилсульфата натрия. Для приготовления эмульсии применяли нефть карбонового отложения, добытую НГДУ “Лениногорскнефть”. Задерживающую способность мембраны устанавливали по показателю “нефтепродукты”, которая вычислялась как отношение содержания нефтепродуктов до и после разделения, определяемого с помощью концентратомера марки “КН–3”.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате формирования динамического слоя из 0.5% суспензии АЦ в ацетоне на подложке микрофильтрационной полимерной мембраны из ПТФЭ получены динамические мембраны ПТФЭг-АЦд с содержанием АЦ от 3 до 9 масс% в зависимости от количества динамических слоев (табл. 1).

Согласно данным табл. 1 очевидно, что после нанесения на подложку первого динамического слоя АЦ, содержание последней составило 3%, при последующем нанесении новых слоев, содержание АЦ увеличивалось на 3%.

После получения были исследованы свойства динамических и коммерческой мембраны ультрафильтрации. Результаты представлены в табл. 2.

Нанесение на основу гидрофильной мембраны из ПТФЭ динамических слоев из частиц АЦ придает мембране гидрофильные свойства, так

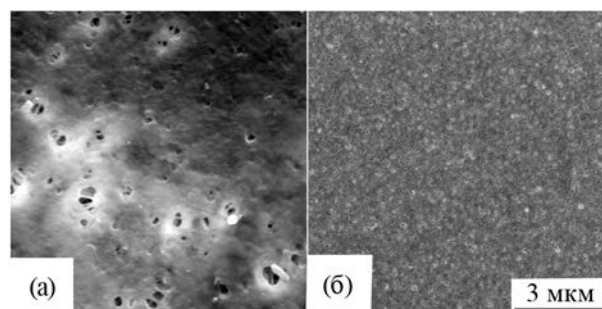


Рис. 2. Электронные микрофотографии мембран: (а) исходная подложка из ПТФЭ; (б) динамическая мембрана ПТФЭг-АЦд (увеличении в 4000 раз).

по результатам исследования установлено увеличение пористости до 14% и влагоемкости до 20%. Выявлено уменьшение краевого угла смачивания исходной ПТФЭ мембраны на 16° после нанесения на ее поверхность трех слоев из частиц АЦ. Данное обстоятельство связано с гидрофильными свойствами частиц АЦ. В качестве объекта для сравнения выбрали ультрафильтрационную мембрану марки УПМ-100 производства ЗАО НТЦ “Владипор”, г. Владимир. По результатам исследований выявлено, что коммерческая мембрана УПМ-100 уступает по пористости и влагоемкости динамической мембране.

Электронные микрофотографии исходной подложки из ПТФЭ и динамической мембраны ПТФЭг-АЦд при увеличении в 4000 раз представлены на рис. 2.

Исходная подложка из гидрофильного ПТФЭ обладает гладкой поверхностью с порами овальной формы (рис. 2а). В результате нанесения частиц АЦ с размерами 42–128 нм, присутствующих в суспензии, поверхность и поры подложки покрываются динамическим слоем, который состоит из множества пор, размеры которого на порядок меньше чем у исходной подложки

Таблица 1. Содержание ацетата целлюлозы в композитной мембране

| Наименование мембран | Исходная масса мембраны, г | Количество слоев | Содержание ацетата целлюлозы, г | Содержание ацетата целлюлозы, % (по массе) |
|----------------------|----------------------------|------------------|---------------------------------|--|
| ПТФЭг-АЦд            | 0.1436                     | 1                | 0.0048                          | 3.3  |
| ПТФЭг-АЦд2           | 0.1511                     | 2                | 0.0099                          | 6.5  |
| ПТФЭг-АЦд3           | 0.1484                     | 3                | 0.0144                          | 9.7  |



**Таблица 2.** Свойства мембран ультрафильтрации

| Мембрана       | Краевой угол смачивания | Влагоемкость, % | Пористость, % |
|----------------|-------------------------|-----------------|---------------|
| ПТФЭ (МФФК-3Г) | 84.8                    | 33.5            | 52.5          |
| ПТФЭг-АЦд      | 79.5                    | 52.1            | 54.4          |
| ПТФЭг-АЦд2     | 71.9                    | 52.7            | 60.5          |
| ПТФЭг-АЦд3     | 68.5                    | 53.3            | 66.9          |
| УПМ-100        | 59.9                    | 43.4            | 37.2          |

**Таблица 3.** Удельная производительность мембран

| Наименование мембраны | Процесс | Удельная производительность мембран, $\text{дм}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$ (при 0.35 МПа) |                                 |                           |
|-----------------------|---------|---|---------------------------------|---------------------------|
|                       |         | по дист. воде   | по нефтесодержащей сточной воде | по 0.1% нефтяной эмульсии |
| ПТФЭг (МФФК-3Г)       | МФ      | 19998   | 19878                           | 901                       |
| ПТФЭг-АЦд             | МФ      | 11323   | 10923                           | 586                       |
| ПТФЭг-АЦд2            | УФ      | 3060  | 2945                            | 472                       |
| ПТФЭг-АЦд3            | УФ      | 1516  | 1485                            | 219                       |
| УПМ-100               | УФ      | 1843  | 1732                            | 247                       |

**Таблица 4.** Задерживающая способность мембран по показателю “нефтепродукты” из модельной нефтесодержащей сточной воды

| Наименование мембраны | Концентрация нефтепродуктов, $\text{мг}/\text{дм}^3$ |          | Задерживающая способность, % | Норматив, $\text{мг}/\text{дм}^3$ |
|-----------------------|--|----------|------------------------------|-----------------------------------|
|                       | исходная   | фильтрат |                              |                                   |
| ПТФЭг (МФФК-3Г)       | 25.6   | 9.1      | 64.5                         | 10 <sup>a</sup>                   |
| ПТФЭг-АЦд             |  | 4.1      | 83.9                         |                                   |
| ПТФЭг-АЦд2            |  | 2.0      | 92.8                         |                                   |
| ПТФЭг-АЦд3            |  | 0.76     | 97.0                         |                                   |
| УПМ-100               |  | 1.3      | 94.9                         |                                   |

<sup>a</sup> Максимально допустимые значения концентраций загрязняющих веществ в сточных водах по постановлению Правительства РФ от 03.11.2016 N 1134.

(рис. 2б). По микрофотографии полученной мембраны видно, что поры распределены равномерно по всей поверхности по сравнению с исходной подложкой мембраны.

Далее исследовали удельную производительность мембран по дистиллированной воде, нефтесодержащей сточной воде и по модельной 0.1% нефтяной эмульсии. В табл. 3 представлена удельная производительность мембран.

Удельная производительность микрофильтрационной мембраны из ПТФЭ по дистиллиро-

ванной воде составляет  $19998 \text{ дм}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$  при рабочем давлении 0.35 МПа. После формирования динамических слоев из частиц АЦ наблюдается снижение удельной производительности мембран, причем после формирования каждого нового слоя производительность мембраны по дистиллированной воде снижается в 1.8–3.7 раза. Производительность коммерческой мембраны составляет  $1843 \text{ дм}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$ , что находится между показателями динамических мембран ПТФЭг-АЦд2 и ПТФЭг-АЦд3. Производительность мембран по

модельной нефтесодержащей воде с концентрацией нефтепродуктов  $25.6 \text{ мг/дм}^3$  снижается незначительно, не более 4% для динамических мембран и до 6% коммерческой мембраны, по сравнению с показателями по дистиллированной воде. А при разделении нефтяной эмульсии наблюдается интенсивное снижение удельной производительности для микрофльтрационных мембран ПТФЭ (МФФК-3Г) и ПТФЭг-АЦд от 19 до 22 раза, для мембран ультрафльтрации от 6.5 до 7.5 раза.

Эффективность очистки сточных вод оценивалась по показателю “нефтепродукты”, при этом устанавливалась задерживающая способность мембран по нефтепродуктам. Результаты исследования задерживающей способности мембран по нефтепродуктам из нефтесодержащей сточной воды представлены в табл. 4.

После очистки нефтесодержащей сточной воды с помощью мембран наблюдается снижение концентрации нефтепродуктов в фильтратах, задерживающая способность по которым для исходной мембраны ПТФЭг составила 64.5%. Модификация улучшила эффективность мембран по очистке воды от нефтепродуктов, так задерживающая способность динамической мембраны с тремя слоями повысилась на 32.5% и составила 97%, что превосходит показатели коммерческой мембраны ультрафльтрации марки УПМ-100. Концентрация нефтепродуктов после очистки в фильтратах всех мембран не превышает максимально допустимого значения концентраций загрязняющих веществ в сточных водах установленных постановлением Правительства РФ от 03.11.2016 №1134.

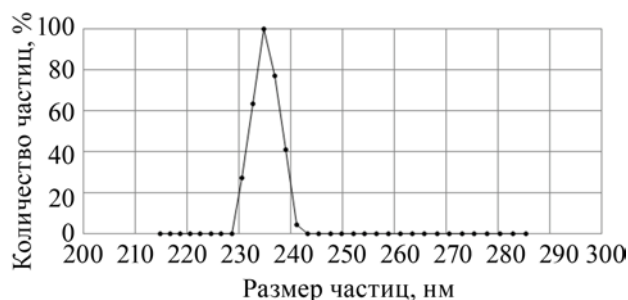


Рис. 3. График распределения размера частиц дисперсной фазы 0.1% нефтяной эмульсии.

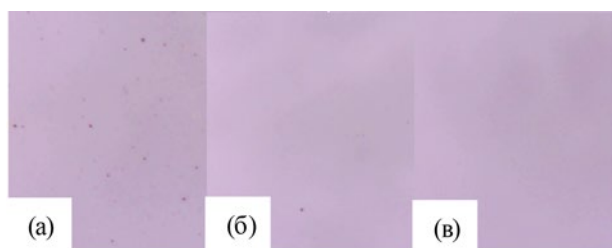
Известно, что нефтесодержащие воды образуют эмульсии, которые плохо поддаются очистке из-за стабильности, высокой концентрации нефтепродуктов и высокой степени диспергированности частиц нефти [10]. В связи с этим, исследовали эффективность полученных мембран по задерживающей способности нефтепродуктов из эмульсии. Для выбора мембран с необходимым размером пор исследовали размер частиц дисперсной фазы нефтяной эмульсии. Результаты исследования размера частиц дисперсной фазы 0.1% нефтяной эмульсии представлены на рис. 3.

Модельная 0.1% нефтяная эмульсия является полидисперсной системой, размеры частиц дисперсной фазы – нефти распределены в диапазоне 228–244 нм,  $\zeta$ -потенциал эмульсии составляет – 23.3 мВ, концентрация нефтепродуктов в эмульсии –  $802 \text{ мг/дм}^3$ . Для эффективного удаления частиц нефти из эмульсии, средний размер пор мембраны должен составлять не более 0.22 мкм. Для разделения эмульсии использовали микрофльтрационную мембрану со средним размером

Таблица 5. Задерживающая способность мембран по показателю нефтепродукты из модельной 0.1% нефтяной эмульсии

| Наименование мембраны | Концентрация нефтепродуктов, $\text{мг/дм}^3$ |          | Задерживающая способность, % | Норматив, $\text{мг/дм}^3$ |
|-----------------------|---|----------|------------------------------|----------------------------|
|                       | исходная                                      | фильтрат |                              |                            |
| ПТФЭг (МФФК-3Г)       | 802   | 417      | 48.0                         | 10 <sup>a</sup>            |
| ПТФЭг-АЦд             |   | 160      | 80.0                         |                            |
| ПТФЭг-АЦд2            |   | 40.8     | 94.9                         |                            |
| ПТФЭг-АЦд3            |   | 9.5      | 98.8                         |                            |
| УПМ-100               |   | 21.4     | 97.3                         |                            |

<sup>a</sup> Максимально допустимые значения концентраций загрязняющих веществ в сточных водах по постановлению Правительства РФ от 03.11.2016 N 1134.



**Рис. 4.** Оптические микрофотографии нефтяной эмульсии: (а) 0.1% нефтяная эмульсия; (б) фильтрат мембраны ПТФЭг (МФФК-3Г); (в) фильтрат динамической мембраны ПТФЭг-АЦд (увеличение в 1000 раз)

пор 0.45 мкм, коммерческую мембрану УМП-100 с размером отсекаемых частиц 100 КДа и динамические мембраны.

По данным табл. 5 очевидно, что задерживающая способность динамических мембран с увеличением количества слоев АЦ увеличивается. Так, исходная мембрана микрофльтрации способна задерживать до 48.0% нефтепродуктов из 0.1% нефтяной эмульсии. После нанесения слоя ацетата целлюлозы на поверхность исходной мембраны задерживающая способность по нефтепродуктам повысилась до 98.8%, когда у коммерческой мембраны данный показатель составил 97.3%. Максимально допустимое значение концентрации нефтепродуктов соответствует нормативу только в фильтрате динамической мембраны ПТФЭг-АЦд3.

После разделения эмульсии получены оптические фотографии 1% нефтяной эмульсии и его фильтратов при увеличении в 1000 раз (рис. 4).

Из рис. 4 следует, что 0.1% нефтяная эмульсия состоит из частиц нефти сферической формы. После разделения эмульсии микрофльтрационной мембраной ПТФЭг (МФФК-3Г) количество частиц нефтепродуктов в поле зрения уменьшилось (рис. 4б), а после разделения динамической мембраной ПТФЭг-АЦд частицы нефти в поле зрения вовсе отсутствуют.

Таким образом, на основании проведенных исследований показано, что динамические мембраны с поверхностным слоем из частиц АЦ позволяют эффективно удалять нефтепродукты из сточных вод, в том числе из стабильных эмульсий.

## ВЫВОДЫ

Для процессов очистки сточных вод и разделения нефтяных эмульсий предложены динамические мембраны с поверхностным слоем из частиц АЦ. В результате нанесения на основу мембраны поверхностных слоев из АЦ установлено повышение гидрофильных свойств поверхности мембраны. По микрофотографии полученной мембраны установлено, что поверхностный слой покрыт динамическим слоем с множеством пор, размеры которых на порядок меньше чем у исходной мембраны, также определено, что поры распределены равномерно по всей поверхности, по сравнению с исходной подложкой мембраны. Практическое применение динамических мембран возможно для процессов очистки нефтесодержащих сточных вод, так как демонстрирует высокую задерживающую способность по нефтепродуктам, которые содержатся как в растворенном и эмульгированном состоянии. Динамическая мембрана с тремя поверхностными слоями из АЦ показала высокую эффективность при очистке нефтесодержащих сточных вод и по разделению нефтяной эмульсии с задерживающей способностью по нефтепродуктам до 98%, с удельной производительности по сточной воде 1485  $\text{дм}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$  и производительностью 219  $\text{дм}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$  по 0.1% нефтяной эмульсии при давлении 0.35 МПа, что превосходит параметры коммерческой мембраны ультрафльтрации марки УПМ-100.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке по гранту Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (МК-1107.2019.8).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Фазуллин, Д.Д., Маврин, Г.В., Шайхиев, И.Г., Зиганшин, А.Ф., *Вест. технол. унив.*, 2017, Т. 20, № 4, с. 127.
2. Fazullin, D.D., Mavrin, G.V., Salakhova, A.N., *Membran. Membran. Technol.*, 2020, vol. 2, no. 2, p. 115.
3. Fazullin, D.D., Mavrin, G.V., Shaikhiev, I. G., *Petrol. Chem.*, 2018, vol. 58, no. 2, p. 145.
4. Fazullin, D.D., Mavrin, G.V., Fazullina, L.I., Nasyrov, I.A., *Helix*, 2019, vol. 9 (5), p. 5563.

5. Ding Yajie, Wu Jindan, Wang Jianqiang, *J. Memb. Sci.*, 2020, vol. 614, Article 118491.
6. Maryam, A., Nabian, N., Delavar, M., *Separat. Purificat. Technol.*, 2020, vol. 251, Article 117332.
7. Jimoh Onimisi, A., Okoye Patrick, U., Otitoju Tunmise, A., *J. Clean. Prod.*, 2018, vol. 195. p. 79.
8. Luyang Hu, Yuheng Liu, Zhidan Wang, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, vol. 3, Issue 4, p. 3779.
9. Gabor, V., Kassai, P., Santos, E.N., *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2020, vol. 27, no. 18, p. 22195.
10. Fazullin, D.D., Mavrin, G.V., *Chem. Petrol. Eng.*, 2020, vol. 56, nos. 3–4, p. 215.

## Purification of Oil-Containing Waste Water with a Dynamic Membrane with a Surface Layer of Acetyl Cellulose

D. D. Fazullin\*, L. I. Fazullina, G. V. Mavrin

*Kazan Federal University, Naberezhnye Chelny, 423810 Russia*

*\*e-mail: denr3@yandex.ru*

**Abstract**—The surface properties of membranes with a dynamic layer of cellulose acetate have been investigated and the parameters for the purification of oily wastewater have been established. A microfiltration membrane made of polytetrafluoroethylene was used as a substrate, on the surface of which a dynamic layer of cellulose acetate particles with sizes of 42–128 nm was formed. Changes in the surface properties of the membranes were studied by scanning electron microscopy, and the wettability of the membrane surface was established by the recumbent drop method. The retention capacity of the membranes was determined by the oil products contained in the model waste water and in 0.1% oil emulsion. The retention capacity of the membrane for oil products from wastewater was up to 98%, with a specific productivity for wastewater of 1485 dm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h and 219 dm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h for 0.1% oil emulsion. These purification parameters are not inferior to those of commercial ultrafiltration membranes. The concentration of oil products after cleaning does not exceed the maximum permissible values for wastewater.

**Keywords:** waste water, oil products, emulsion, ultrafiltration, dynamic membrane, polytetrafluoroethylene, cellulose acetate.



*Экологическая химия 2021, 30(1); 30–38.*

## **ЛИТОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ДОННЫХ ОСАДКОВ В БАРЬЕРНЫХ ЗОНАХ АНГАРСКИХ ВОДОХРАНИЛИЩ В УСЛОВИЯХ РЕГУЛИРУЕМОГО УРОВЕННОГО РЕЖИМА**

**Г. А. Карнаухова\***

*Институт земной коры Сибирского отделения Российской академии наук,  
ул. Лермонтова, 128, Иркутск, 664033 Россия  
\*e-mail: karnauh@crust.irk.ru*

В работе представлены результаты многолетних исследований процессов осадкообразования и формирования литолого-геохимического состава донных осадков в барьерных зонах “берег-водохранилище” и “река-водохранилище” Ангарских водохранилищ в условиях регулируемого режима уровней. Установлено, что такой режим приводит к чередованию региональных трансгрессий и регрессий, которые способствуют нестабильно-прерывистому характеру поступления осадкообразующего материала в барьерные зоны и изменениям состава донных осадков. Дана оценка пространственно-временных вариаций скоростей осадконакопления и трансформации литолого-геохимического состава донных отложений в барьерных зонах.

**Ключевые слова:** Ангарские водохранилища, барьерные зоны, трансгрессии, регрессии, литолого-геохимический состав донных осадков

### **ВВЕДЕНИЕ**

В пределах природных водоемов существуют специфические области, особенностями которых является сверхбыстрый вертикальный поток осадочного материала, его активная седиментация и геохимическая дифференциация, а по другие стороны от этих областей наблюдаются уже другие условия осадконакопления и распределения химических элементов. Такие области являются одним из типов барьерных зон (БЗ) [1, 2]. Довольно обширный материал об общих и частных закономерностях развития барьерных зон и связанного с ними осадконакопления опубликован к настоящему времени [3–6]. Зарегулирование стока рек и создание крупнейших искусственных водоемов способствовало формированию в них областей, подобных природным водоемам, областей со сверхбыстрыми скоростями накопления донных осадков и высокими содержаниями хими-

ческих элементов. Проводимые нами многолетние исследования на Ангарских водохранилищах (Иркутское, Братское, Усть-Илимское) показали, что в этих крупнейших искусственных водоемах также формируются барьерные зоны (БЗ), главными из которых являются “берег-водохранилище” и “река-водохранилище” [7, 8]. В БЗ происходят весьма значимые изменения условий седиментации, интенсивности накопления донных осадков и миграции химических элементов с наиболее четким отражением этих изменений в литолого-геохимическом составе донных отложений. Занимая менее 3% площади Ангарских водохранилищ, БЗ перехватывают большую часть поступающего в водохранилища осадочного материала. Как скорость осадконакопления, так и темпы аккумуляции химических элементов в донных осадках БЗ, связаны с интенсивностью поступления материала из питающих источников. Активность действия



таких источников регулируется режимом эксплуатации Ангарских водохранилищ, определяющим положение уровня воды в этих водоемах, что способствует формированию в БЗ комплекса донных отложений, непостоянных по литолого-геохимическому составу.

При прохождении через БЗ происходит трансформация состава терригенного материала, поэтому в задачу данного исследования входило изучение временной динамики скоростей осадко-накопления, особенностей распределения по литолого-геохимическому составу различных типов донных отложений в БЗ “берег-водохранилище” и “река-водохранилище” Ангарских водохранилищ в условиях регулируемого уровня режима. Полученные данные позволяют судить об условиях функционирования подобных областей и их роли в процессах осадкообразования в современных природных и искусственных водоемах.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основными методами изучения элементного состава донных отложений в основных БЗ Ангарских водохранилищах в период с 1972 по 2018 гг. являлись комплексные исследования, включающие ежегодные полевые исследования, лабораторно-аналитические и расчетные методы. Эти методы представляют собой сложную процедуру, включающую совокупность не только физических и химических методов, но и чисто технических. Экспедиционные исследования представляли собой отбор образцов донных отложений грунтоотборной трубкой ПИ-27, грунтоотборниками различных модификаций с борта экспедиционного корабля или лодки и пород береговых уступов, с одновременным отбором проб воды батометром Молчанова. В БЗ “берег-водохранилище” отбор проводился по 35 участкам наблюдений на водохранилищах, количество основных профилей составило 180. Пробоотбор донных отложений и воды в БЗ “река-водохранилище” выполнялся по 12 основным поперечным профилям. После подъема трубки или грунтоотборника колонка донных отложений перемещалась на полиэтиленовую пленку и проводилось подробное послойное описание текстуры, структуры, цвета, консистенции осадков и измерение их мощности. Затем образец

осадков упаковывался в полиэтиленовый пакет для дальнейшей обработки в лабораторных условиях.

Аналитическая обработка полученных материалов проведена в ЦКП “Геохронология и геодинамика” ИЗК СО РАН по общепринятым методикам с учетом требований и методических приемов, используемых при литологических, геохимических и гидрохимических исследованиях, включая методы подготовки образцов к анализу и собственно аналитические методы [9–12]. Подготовка образцов состояла в высушивании до воздушно-сухого состояния, квартовании, отборе навесок и дезагрегации. Для определения гранулометрического состава был проведен гранулометрический анализ методами, включающими ситовой, Сабанина, пипеточный и комбинированный методы, рекомендованные в методиках по лабораторным исследованиям горных пород [13, 14]. При изучении химического состава донных отложений и пород береговой зоны водохранилищ использовались методы традиционного полного химического анализа [15, 16] и инструментальные методы, в том числе метод количественного спектрального рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), основным преимуществом которого является определение содержания макро- и микроэлементов в исследуемых образцах без их разрушения [17–19]. Контроль результатов анализа образцов донных отложений осуществлялся путем сравнения с отечественными и международными стандартами.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Донные отложения в БЗ Ангарских водохранилищ формируются из материала абразии пород осадочного чехла юга Сибирской платформы, слагающих их береговую зону, и терригенного материала, поступающего в составе стока рек на этой же территории. Основной материал для формирования донных отложений дают осадочные породы кембрия, ордовика, силура, карбона, юры, кайнозоя. По данным, приводимым в работе [20], ведущими среди осадочных пород являются типы с лито-сидеро-халькофильной и сидеро-лито-халькофильной специализацией, обогащенные Ni, Co, Cu, Zn, Pb, V, Cr, Mn.

**Таблица 1.** Средние значения скоростей осадконакопления в барьерных зонах Ангарских водохранилищ при трансгрессиях и регрессиях (мм/год)

| Тип осадка              | Трансгрессия                |    | Регрессия |     |
|-------------------------|-----------------------------|----|-----------|-----|
|                         | Барьерные зоны <sup>а</sup> |    |           |     |
|                         | 1                           | 2  | 1         | 2   |
| Песок                   | 54                          | 19 | 22        | 15  |
| Крупный алеврит         | 264                         | 11 | 55        | 115 |
| Мелкоалевритовый ил     | 16                          | 25 | 32        | 85  |
| Алевритово-глинистый ил | 0                           | 5  | 0         | 50  |

<sup>а</sup> Барьерная зона: 1 – “берег-водохранилище”, 2 – “река- водохранилище”.

Распределение осадкообразующего материала в водохранилищах происходит под контролем гидродинамических условий, связанных в значительной степени с уровенным режимом этих водоемов. Особенностью Ангарских водохранилищ является наложение техногенного регулирования режима уровней на их природный ход, что способствует проявлению ярко выраженного чередования региональных трансгрессий и регрессий, нестабильно-прерывистого характера поступления осадкообразующего материала и формирования комплекса донных отложений. За время существования водохранилищ нами выделено 4 осадочных цикла. Каждый цикл начинался с трансгрессии и заканчивался с окончанием регрессии. Трансгрессии соответствуют периодам эксплуатации водохранилищ при нормальном подпорном уровне (НПУ) или близких к нему уровнях и пришлись на: 1967–1974 гг., 1983–1987 гг., 1993–1995 гг., 2004–2009 гг., 2017–2018 гг. Регрессии связаны с техногенной сработкой водной призмы водохранилищ и ее наложением на периоды маловодий в Байкальском регионе и включали 1975–1982 гг., 1988–1992 гг., 1996–2003 гг., 2010–2016 гг. [21–23]. Первыми на изменения уровенного режима водохранилищ реагируют барьерные зоны вариациями скоростей осадконакопления и фракционного состава, изменениями условий миграции химических элементов и их трансформацией в донных отложениях.

Для выявления общей направленности изменений элементного состава донных отложений в БЗ “берег-водохранилище” и “река-водохранилище” в условиях чередования трансгрессий и регрессий были проанализированы и приведены в таблицах осредненные данные по основным типам

донных осадков, представленных песками, крупными алевритами, мелкоалевритовыми и алевритово-глинистыми илами. Отложения гравийно-галечного состава нами не рассматривались в связи с малой информативностью их вещественного состава.

**Барьерная зона “берег-водохранилище”.** *Трансгрессия.* БЗ “берег-водохранилище” во время трансгрессий представляет собой прибрежную отмель, образование которой происходит на участках водохранилищ, где генетическим типом формирующихся берегов является абразионный. Нижняя граница БЗ совпадает с границей аккумуляции отложений волнового поля и проходит по подножию прибрежной отмели. Протяженность БЗ составляет более 2100 км, площадь – 75 км<sup>2</sup>, составляя 1% площади Ангарских водохранилищ. Формирование берегов происходит в породах докембрия, палеозоя, мезозоя и кайнозоя. Наиболее размываемы сильно выветрелые и слабо противостоящие морозному воздействию различные палеозой-мезозойские глинистые и песчаниковые разности, а также четвертичные отложения, особенно делювиальные лессовидные суглинки, обладающие высокой степенью просадочности. Ежегодно в результате абразии берегов в Ангарские водохранилища поступает более 224 млн. т абразионного материала или 98% от суммарного поступления. Непосредственно на осадконакопление в водохранилищах ежегодно расходуется около 179.3 млн. т., из которых в БЗ остается 132.8 млн. т [23]. Скорость аккумуляции осадочного материала в большей мере определяется интенсивностью абразии и составом размываемого материала. Абразионный материал создает аккумулятивные призмы, в которых величина ежегодно отлагающе-

**Таблица 2.** Фракционный состав донных отложений в барьерных зонах при трансгрессиях и регрессиях

| Тип осадка                             | Фракции, %     |              |           |           |              |           |
|--|----------------|--------------|-----------|-----------|--------------|-----------|
|  | > 0.05 мм      | 0.05–0.01 мм | < 0.01 мм | > 0.05 мм | 0.05–0.01 мм | < 0.01 мм |
|  | Трансгрессия   |              |           | Регрессия |              |           |
| В барьерной зоне “берег-водохранилище” |                |              |           |           |              |           |
| Песок                                  | 71.2           | 23.3         | 5.5       | 75.8      | 14.9         | 9.3       |
| Крупный алеврит                        | 48.2           | 41.3         | 10.5      | 49.2      | 36.8         | 14.0      |
| Мелкоалевритовый ил                    | 26.5           | 60.5         | 13.0      | 28.0      | 55.9         | 16.1      |
| Алевритово-глинистый ил                | – <sup>a</sup> | –            | –         | –         | –            | –         |
| В барьерной зоне “река-водохранилище”  |                |              |           |           |              |           |
| Песок                                  | 98.5           | 1.5          | 0         | 57.9      | 35.1         | 7.0       |
| Крупный алеврит                        | 60.9           | 26.3         | 12.8      | 36.5      | 59.9         | 3.6       |
| Мелкоалевритовый ил                    | 17.6           | 56.4         | 26.0      | 19.6      | 49.3         | 31.1      |
| Алевритово-глинистый ил                | 8.4            | 37.8         | 53.8      | 9.8       | 51.2         | 39.0      |

<sup>a</sup> “–” отсутствие данного типа осадка.

гося слоя песков (мм/год) составляет от 19 до 89, крупных алевритов – от 28 до 500, мелкоалевритовых илов – 16, алевритово-глинистые илы отсутствуют (табл. 1).

Наиболее типичными в осадках являются фракции 0.25–0.05 и 0.05–0.01 мм, составляющие в сумме более 65%, т.е. преобладающим является песчано-алевритовый материал, формирующий ведущие типы осадков – пески и крупные алевриты, ограниченное распространение имеют мелкоалевритовые илы. Интенсивно происходит аккумуляция осадков песчаного и крупноалевритового состава. В песках содержится значительное количество частиц алевритово-пелитовой размерности (около 29%). В то же время крупные алевриты значительно насыщены фракцией 0.05–0.01 мм – от 28.4 до 51%. Алевритовая фракция является ведущей в мелкоалевритовых илах (60.5%) (табл. 2).

Периодические поступления в БЗ во время штормов дополнительных порций осадочного материала абразионного происхождения, перемещаемого и сортируемого волнами и течениями, способствуют накоплению широкого спектра элементов в этом поясе осадконакопления. Состав элементов не отличается большим разбросом по типам донных осадков БЗ. Наименее обогащены элементами, по сравнению с другими типами, пески, в которых самую низкую концентрацию имеет Pb (17 мг/кг), более активно накапливаются Mn, V, Cr (табл. 3). С ростом в осадках количества

тонкодисперсных частиц, возрастает и содержание элементов. Крупные алевриты являются наиболее активными аккумуляторами Zn, Pb, V, Mn по сравнению с песками, а также Fe и органического вещества. Самыми обогащенными осадками являются мелкоалевритовые илы, в которых концентрация (мг/кг) составляет: Ni – 45, Co – 35, Zn – 68, Cr – 92, Mn – 420.

*Регрессия.* Во время регрессий, когда водохранилища эксплуатируются при уровнях ниже НПУ, такой источник как абразионные берега отсутствуют. При дефиците материала абразии берегов происходит подрезка, размыв ранее сформированных отмелей и перемещение размываемого материала. Идет процесс волнового нивелирования и выравнивания рельефа дна и формирование прибрежных отмелей на новых, более низких, батиметрических отметках. Наибольшие размывы приходятся на отмели, сложенной при трансгрессиях крупноалевритовым материалом, составляя около 66% от всего объема размыв. Менее активна абразия на участках, где отмели были представлены песчаным материалом. Смена питающего источника приводит к сокращению величины аккумуляции материала в БЗ до 53.1 млн. т.

При регрессиях, основными типами донных осадков в БЗ, по-прежнему, являются пески, крупные алевриты и мелкоалевритовые илы. Скорость аккумуляции составляет (мм/год) у песков 19, крупных алевритов – 11, мелкоалевритовых илов – 25,

**Таблица 3.** Элементный состав донных отложений в барьерных зонах при трансгрессиях

| Тип осадка                           | Содержание элемента |    |    |    |    |     |     |    |      |      |
|--------------------------------------|---------------------|----|----|----|----|-----|-----|----|------|------|
|                                      | мг/кг               |    |    |    |    |     |     |    | %    |      |
|                                      | Ni                  | Co | Cu | Zn | Pb | V   | Mn  | Cr | Fe   | OB   |
| Барьерная зона “берег-водохранилище” |                     |    |    |    |    |     |     |    |      |      |
| Песок                                | 45                  | 32 | 33 | 63 | 17 | 102 | 320 | 82 | 0.94 | 3.25 |
| Крупный алеврит                      | 40                  | 32 | 32 | 65 | 22 | 107 | 380 | 79 | 2.43 | 8.58 |
| Мелкоалевритовый ил                  | 45                  | 35 | 32 | 68 | 26 | 104 | 420 | 92 | 1.64 | 5.04 |
| Алевритово-глинистый ил              | –                   | –  | –  | –  | –  | –   | –   | –  | –    | –    |
| Барьерная зона “река-водохранилище”  |                     |    |    |    |    |     |     |    |      |      |
| Песок                                | 40                  | 15 | 40 | 40 | 10 | 100 | 300 | 80 | 3.64 | 0.81 |
| Крупный алеврит                      | 20                  | 17 | 35 | 55 | 22 | 150 | 350 | 60 | 3.09 | 12.8 |
| Мелкоалевритовый ил                  | 40                  | 20 | 32 | 50 | 25 | 120 | 300 | 50 | 4.52 | 26.0 |
| Алевритово-глинистый ил              | 30                  | 20 | 40 | 60 | 30 | 100 | 400 | 80 | 2.35 | 53.8 |

алевритово-глинистые илы отсутствуют (табл. 1). По сравнению с периодами трансгрессий, регрессивные отложения теряют часть алевритовой фракции. Так, в песках потеря может составлять 8.4%, в крупных алевритах – 4.5%, в мелкоалевритовых илах – 4.6%. Снижение содержания алевритовой фракции компенсируется ростом в осадках на 1.0–4.6% песчаной фракции и на 3.0–3.8% – пелитовой фракции (табл. 2). Характерным при регрессиях по сравнению с периодами трансгрессий становится активное накопление во всех типах донных осадков Ni, Cu, Zn, Mn. Отмечается рост концентрации в крупных алевритах Pb и органического вещества, в мелкоалевритовых илах – Fe и органического вещества. Однако, рост концентрации Cr происходит только в песках. При этом концентрация ванадия снижается во всех типах осадков (табл. 3).

**Барьерная зона “река – водохранилище”.**  
*Трансгрессия.* БЗ “река-водохранилище” формируется ниже плотины Иркутской ГЭС на участке прерванной каскадности между Иркутским и Братским водохранилищами. Протяженность БЗ в периоды трансгрессий составляет 90 км, площадь – 135 км<sup>2</sup> [7, 8]. Гидрологический режим БЗ, сохраняя черты присущие реке, дополнительно приобретает новые, характерные уже для водохранилища. На БЗ приходится менее 2% площади Ангарских водохранилищ, однако, здесь осаждаются 64% твердого речного стока реки Ангары и

ее притоков Иркуты, Китоя, Белой. Ежегодно реки поставляют около 1.4 млн. т терригенного материала, как в виде потоков волочения (23%), так и во взвешенном состоянии (77%).

Ведущими типами донных осадков в БЗ являются пески, крупные алевриты, мелкоалевритовые и алевритово-глинистые илы. Основным участком аккумуляции из потоков волочения песков является верхняя часть БЗ при любом положении уровня воды. Пески в БЗ “река – водохранилище” отлагаются слоем от 19 мм/год (табл. 1) в виде типично руслового аллювия, в котором основная фракция – песчаная (71.2%). Пески хорошо сортированы, что связано с длительным их нахождением в турбулентном режиме водного потока. В крупных алевритах, накапливающихся со скоростью 11 мм/год (табл. 1), ведущей также является песчаная фракция (48.2%), весьма значимо и содержание фракции 0.05–0.01 мм – 41.3%. Мелкоалевритовые илы, слой которых прирастает по 25 мм/год, на 56.4% состоят из частиц алевритовой фракции и на 26% – пелитовой. Алевритово-глинистые илы более чем наполовину (53.8%) состоят из тонкодисперсных частиц, песчаная фракция присутствует в незначительном количестве (табл. 2). Скорость аккумуляции алевритово-глинистых илов составляет 5 мм/год [24, 25].

Пески являются слабыми накопителями органического вещества (0.81%), Co (15 мг/кг), Pb (10 мг/кг) и хорошими аккумуляторами (мг/кг)



Cr – 80, Cu – 40, Ni – 40. Активнее чем в песках накапливаются в крупных алевритах Co, Zn, Pb, V, Mn и органическое вещество. Мелкоалевритовые илы максимально концентрируют Fe (4.52%). Наибольшее присутствие элементов отмечается в алевритово-глинистых илах (мг/кг): Co – 20, Cu – 40, Zn – 60, Pb – 30, Mn – 400 и ОВ – 53.8%. Железо быстрее накапливается в мелкоалевритовых илах (4.52%) (табл. 3).

*Регрессия.* Протяженность БЗ сокращается до 50 км, площадь – до 75 км<sup>2</sup>. Участок, бывший при трансгрессии верхней частью БЗ (до 130 км по судовому ходу), становится участком с условиями, близкими речным, с характерными высокими скоростями стоковых течений. В результате происходит размыв донных отложений мелко- и тонкодисперсного состава и перемещение их в нижележащую часть, увеличивая мощность донных осадков ниже участка Свирск. При этом в песках, отложившихся при трансгрессии, снижается доля песчаной фракции до 57.9%, т.е. почти на 41% их становится меньше (табл. 2). Поры песков заполняются алевритовыми частицами. Скорость накопления тонкозернистых песков составляет в среднем 15 мм/год. Очень высокий темп накопления имеют крупные алевриты – 115 мм/год (табл. 1). Они, также как и пески, теряют часть песчаных зерен, но теряют и часть пелита и приобретают большее количество алевритовой фракции. Аккумуляция мелкоалевритовых илов происходит со скоростью 85 мм/год. В мелкоалевритовых илах возрастает содержание пелитовой фракции. Сортированность осадков снижается за счет массовой аккумуляции терригенного материала малой размерности. Изменения происходят и в алевритово-глинистых илах, они отдают часть пелитовой фракции и увеличивают количество алевритовой фракции (табл. 2). Скорость накопления алевритово-глинистых илов составляет 50 мм/год (табл. 1).

В условиях регрессий во всех типах осадков возрастает концентрация Ni, Cu, Zn, Cr по сравнению с их содержаниями во времена трансгрессий, исключением является железо, количество которого снижается, несколько обедняя осадки. Увеличение содержания, по сравнению с периодами трансгрессий, для Ni составляет 2 раза в

песках, от 3 раз в мелкоалевритовых и алевритово-глинистых илах, до 5 раз в крупных алевритах. В песках, крупных алевритах и мелкоалевритовых илах возрастает также и количество Mn (в 3 раза и более). В составе мелкоалевритовых и алевритово-глинистых илов динамично накапливается Co, содержание которого в песках и крупных алевритах остается неизменным. Происходит рост концентрации органического вещества в песках в 13 раз. Другие типы осадков становятся несколько обедненными органикой по сравнению с осадками периода трансгрессий (табл. 3).

В основных барьерных зонах Ангарских водохранилищ “берег-водохранилище” и “река-водохранилище”, с характерными для них гидродинамическими условиями (чередование трансгрессий и регрессий), формируется комплекс донных отложений, который неоднозначно реагирует на режим эксплуатации водохранилищ. Каждый тип осадка в этом комплексе отвечает своими изменениями скорости аккумуляции и фракционного состава, колебаниями содержания элементов и характером их геохимических полей. Определенный отпечаток на становление элементного состава осадков накладывает и геохимическая специализация пород питающих источников.

*Пески* в рассматриваемых барьерных зонах имеют наиболее высокий темп аккумуляции при трансгрессиях. В то же время эксплуатация водохранилищ при низких уровнях воды способствует падению скоростей аккумуляции песчаного материала, особенно ощутимо в пределах БЗ “берег-водохранилище”. Распределение фракционного состава песков при трансгрессии и при регрессии в БЗ “берег-водохранилище” имеет одинаковую направленность и примерно одинаковые числовые показатели. Однако, в БЗ “река-водохранилище” при высоком уровне пески на 98.5% представлены песчаной фракцией. Стояние низкого уровня приводит к существенным изменениям фракционного состава песков в этой БЗ, которые проявляются в росте содержания алевритовых частиц.

В песках обеих БЗ, при любом положении уровня воды, ведущими по концентрации являются Mn, Cr и V, при этом Mn, Cr более активно накапливаются в песках БЗ при регрессиях, а V – при



трансгрессиях. Для Ni и Cu характерным является рост их содержания в песках БЗ во время регрессий, в то время как концентрация Co снижается. При регрессии в БЗ “берег-водохранилище” активнее осаждаются Zn, Fe и слабо – органическое вещество, а в БЗ “река-водохранилище” при трансгрессии активизируется осаждение органического вещества при снижении концентраций Fe, Zn. Слабое накопление в той и другой БЗ при любом уровне воды характерно для Pb.

*Крупные алевриты* самый высокий темп накопления среди осадков имеют в БЗ “берег-водохранилище” при трансгрессиях, а в БЗ “река-водохранилище” – при регрессиях. Изменение положения уровня воды до низких отметок приводит к более активной перестройке фракционного состава крупных алевритов в БЗ “река-водохранилище”, проявляющейся в значительном снижении содержания песчаной фракции и росте количества алевритовых частиц при стоянии низкого уровня. При этом изменения же в распределении фракций крупных алевритов БЗ “берег-водохранилище” незначительны.

Наиболее высокое содержание в крупных алевритах обеих БЗ, вне зависимости от положения уровня воды, имеют органическое вещество, Mn, V, Cr. При стоянии низкого уровня происходит активизации осаждения Zn, Ni в обеих БЗ и Cu в БЗ “берег-водохранилище”, причем в БЗ “река-водохранилище” активизация является наиболее яркой. В то же время довольно равномерные невысокие содержания в обеих БЗ вне зависимости от положения уровня имеют Pb, Co.

*Мелкоалевритовые илы* в обеих БЗ более активно формируются во время регрессий, причем в БЗ “река-водохранилище” гораздо быстрее. И в обеих БЗ в осадках данного типа отмечается некоторое увеличение количества песчаной и пелитовой фракций. В БЗ “берег-водохранилище” мелкоалевритовые илы более песчанисты и менее насыщены пелитовой фракцией при любом положении уровня воды.

Мелкоалевритовые илы в барьерных зонах наиболее энергично аккумулируют элементы во время регрессий. Особенно интенсивно накапливаются в БЗ “река-водохранилище” Mn, Zn, V, Cr,

Ni по сравнению с периодом трансгрессий. Более равномерная седиментация элементов в этом типе осадков при регрессии отмечается в БЗ “берег-водохранилище”.

*Алевритово-глинистые илы* в барьерной зоне “берег-водохранилище” отсутствуют при любом положении уровня воды. Формирование этого типа осадков идет только в барьерной зоне “река-водохранилище”, максимальный темп аккумуляции происходит во время регрессий. При трансгрессии алевритово-глинистые илы, высоко насыщенные пелитовым заполнителем, активно концентрируют Mn, Fe, Zn, Ni и особенно органическое вещество, которые входят в состав пелита. Содержание других микроэлементов при колебаниях уровня изменяется незначительно, либо остается на одном уровне, например, как у V и Cr.

#### ВЫВОДЫ

Полученные результаты свидетельствуют, что барьерные зоны “берег-водохранилище” и “река-водохранилище” являются важнейшими областями относительной концентрации или выноса химических элементов в Ангарских водохранилищах. Типично механический процесс накопления терригенного материала в барьерных зонах “берег-водохранилище” и “река-водохранилище” отражает литолого-геохимический и петрографический состав пород питающих источников. Регулируемый режим эксплуатации водохранилищ, проявляющийся в чередовании трансгрессий и регрессий, отражается в пространственно-временной изменчивости скоростей осадконакопления и литолого-геохимического состава донных отложений в барьерных зонах.

Во время трансгрессий в барьерной зоне “берег-водохранилище” наиболее активно происходит формирование аккумулятивных призм, сложенных песками и крупными алевритами. Аккумуляция песков и особенно крупных алевритов происходит сверхбыстрыми темпами. Мелкоалевритовые илы имеют пятнисто-локальное распространение с низкими скоростями, алевритово-глинистые илы отсутствуют. В барьерной зоне “река-водохранилище” темп накопления различных типов осадков имеет один порядок, с некоторым превышением у крупных алевритов и минимумом в алевритово-глинистых илах.

Регрессии проявляются в резком снижении темпов осадконакопления в барьерной зоне “берег-водохранилище” у песков и, особенно, у крупных алевроитов и в увеличении – у мелкоалевритовых илов. В барьерной зоне “река-водохранилище” за счет сокращения ее площади отмечается резкий рост скоростей накопления всех типов осадков до сверхбыстрых величин. Идет активная седиментация алевроитово-глинистых илов.

При трансгрессиях в барьерной зоне “берег-водохранилище” содержания элементов не отличаются большим разбросом для различных типов донных осадков. В барьерной зоне “река-водохранилище” элементы в большей степени концентрируются в алевроитово-глинистых илах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-05-00101- а)*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лисицын, А.П., *Процессы терригенной седиментации в морях и океанах*, Москва: Наука, 1991, 271 С.
2. Емельянов, Е.М., *Барьерные зоны в океане. Осадко- и рудообразование, геоэкология*, Калининград: Янтарный сказ, 1998, 416 С.
3. Аникеев, В.В., Дударев О.В., Колесов Г.М., и др., *Геохимия*, 2001, № 1, с. 71.
4. Лисицын, А.П., *Океанология*, 1994, Т. 34, № 5, с. 735.
5. Емельянов, Е.М., В кн.: *Геохимия осадочного процесса в Балтийском море*, Москва: Наука, 1986, с. 5.
6. Лисицын, А.П., В кн.: *Геология морей и океанов. Тезисы VII Всесоюзной школы морской геологии*, Т. 1, Москва: ИО АН СССР, 1984, с. 220.
7. Карнаухова, Г.А., *Докл. акад. наук*, 2007, Т. 413, № 4, с. 507.
8. Карнаухова, Г.А., *Докл. акад. наук*, 2007, Т. 415, № 2, с. 223.
9. Иванова, А.М., Егорова И.С., *Методические рекомендации по геохимическим исследованиям на шельфах полярных морей СССР*, Ленинград: НИИГА, 1974, 52 С.
10. Гроссгейм В.А., Бескровная О.В., Геращенко И.Л., Окнова Н.С., Рожков Г.Ф., *Методы палеогеографических реконструкций (при поисках нефти и газа)*, Ленинград: Недра, 1984, 271 С.
11. Коган, Б.С., *Изв. Вузов. Геология и разведка*, 1977, № 7, с. 52.
12. Логвиненко, Н.В., Сергеева Э.И., *Методы определения осадочных пород: Учебное пособие для вузов*, Ленинград: Недра, 1986, 240 С.
13. Ломтадзе, В.Д., *Физико-механические свойства горных пород. Методы лабораторных исследований*, Ленинград: Недра, 1990, 328 С.
14. Ломтадзе, В.Д., *Методы лабораторных исследований физико-химических свойств горных пород*, Ленинград: Недра, 1972, 372 С.
15. Аринушкина, Е.В., *Руководство по химическому анализу почв*, Москва: МГУ, 1961, 491 С.
16. Ветров, В.А., Кузнецова, А.И., *Микроэлементы в природных средах региона озера Байкал*, Новосибирск: НИЦ ОИГТМ, 1997, 236 с.
17. Ревенко, А.Г., *Аналитика и контроль*, 2010, Т. 14, № 2, с. 42.
18. Ревенко, А.Г., *Станд. образцы*, 2013, № 4, с. 3.
19. Пантеева, С.В., Черкашина, Т.Ю., Ревенко, А.Г., Финкельштейн, А.Л., *Аналитика и контроль*, 2011, Т. 15, № 3, с. 344.
20. Гребенщикова В.И., Лустенберг Э.Е., Китаев. Н.А., Ломоносов И.С., *Геохимия окружающей среды. (Байкальский Геоэкологический регион)*, Новосибирск: Изд-во Гео, 2008, 234 С.
21. Карнаухова, Г.А., *Фундаментальные проблемы квартера, итоги изучения и основные направления дальнейших исследований*, Иркутск: ИГ им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2015, с. 210.
22. Карнаухова, Г.А., *Осадочная геология Урала и прилегающих регионов: сегодня и завтра. Материалы 12 Уральского литологического совещания*, Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2018, с. 122.
23. Карнаухова, Г.А., *International Conference «Freshwater Ecosystems – Key Problems». 10–14 September, 2018, Irkutsk: LLC “Megaprint”*, 2018, с. 178.
24. Карнаухова, Г.А., *Изв. Иркутского Гос. ун-та., Сер. “Науки о Земле”*, 2014, Т. 10, с. 67.
25. Карнаухова, Г.А., Сквитина, Т.М., *Литолог. и полез. ископ.*, 2014, № 2, с. 165.

# Lithological and Geochemical Composition of Bottom Sediments in the Barrier Zones of Angara Reservoirs under Controlled Level Regime

G. A. Karnaukhova\*

*Institute of Earth crust, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,  
Irkutsk, 664033 Russia*

*\*e-mail: karnauh@crust.irk.ru*

**Abstract**—The paper presents the results of long-term studies of sedimentation processes and the formation of lithological and geochemical composition of bottom sediments in the barrier zones “shore-reservoir” and “river-reservoir” in the Angara reservoirs under controlled regime levels. It is established that such a regime leads to alternation of regional transgressions and regressions, which contribute to the unstable and intermittent nature of sediment-forming material entering the barrier zones and changes in the composition of bottom sediments. The estimation of space-time variations: sedimentation rates, conditions of migration of chemical elements and transformation of lithological and geochemical composition of bottom sediments in barrier zones is given.

**Keywords:** Angara reservoirs, barrier zones, transgressions, regressions, sedimentation rate, lithological and geochemical composition of bottom sediments



*Экологическая химия 2021, 30(1); 39–50.*

**РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В  
ТЕХНОГЕННЫХ И РЕЧНЫХ ВОДАХ  
КАВАЛЕРОВСКОГО И ДАЛЬНЕГОРСКОГО  
РАЙОНА ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА**

**В. П. Зверева<sup>a\*</sup>, К. Р. Фролов<sup>b</sup>, А. И. Лысенко<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Дальневосточный геологический институт ДВО РАН  
пр. 100-летия Владивостока 159, Владивосток, 690022 Россия*

<sup>b</sup> *Дальневосточный федеральный университет,  
ул. Суханова 8, Владивосток, 600091 Россия*

*\*e-mail: zvereva@fegi.ru*

Поступило в редакцию 30 октября 2020 г.

В статье проведена оценка содержания редкоземельных элементов в техногенных (рудничных и шламовых) и речных водах Кавалеровского и Дальнегорского районов Дальнего Востока. Показано, что РЗЭ наиболее обогащены рудничные воды м. Дубровское (Кавалеровский район, минерализация 770 мкг/л). Их максимально высокие концентрации обнаружены в шламовых водах старого хвостохранилища КОФ (Дальнегорский район, минерализация 1139 мкг/л). В непосредственной близости от старого и нового хвостохранилищ КОФ установлено загрязнение речных вод р. Рудной. Так как РЗЭ связаны с сульфидными минералами, то их можно извлечь при повторной переработке отходов старого и нового хвостохранилищ КОФ.

**Ключевые слова:** сульфиды, техногенные воды, гипергенез, техногенез, редкоземельные элементы

## ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные элементы (РЗЭ) включают: иттрий, лантан и 13 элементов-лантаноидов: церий, празеодим, неодим, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций. Интерес к изучению РЗЭ произошел в 60-х годах в связи с развитием их промышленного извлечения и применением. Развитие аналитических методов в последние десятилетия позволило определять их более низкие содержания во вмещающих породах, сульфидных минералах, техногенных и речных водах, что способствовало изучению геохимии РЗЭ и появлению многочисленных публикаций как в России, так и за рубежом [1–9 и др.].

При разрушении сульфидов, в результате гипергенных процессов, редкоземельные элементы,

входящие в их состав, совместно с элементами тяжелых металлов попадают в техногенные воды (рудничные, шламовые и дренажные), с помощью которых выносятся в поверхностные и грунтовые. Механизм, характер поведения и концентрация РЗЭ в высокоминерализованных техногенных водах сульфатного состава, формирующихся в зонах гипергенеза сульфидных руд Приморского края, практически не изучен.

Руды и отходы Кавалеровского района являются оловосульфидными, а Дальнегорского – Pb–Zn (переработка ведется на Центральной обогатительной фабрике ЦОФ) и Sn–Pb–Zn (Краснореченской обогатительной фабрике КОФ).

Цель данной работы состоит в оценке содержания РЗЭ в рудничных, шламовых и речных водах Кавалеровского и Дальнегорского районов

Таблица 1. Содержание РЗЭ в рудничных водах месторождений Дальнегорского и Кавалеровского районов (мкг/л)

| Место и время отбора проб  | La     | Ce     | Pr    | Nd     | Sm    | Eu    | Gd    | Tb     | Dy    | Ho     | Er    | Tm     | Yb    | Lu     |
|----------------------------|--------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|
| Фоновые пробы <sup>а</sup> | 0.038  | 0.004  | 0.007 | 0.036  | 0.009 | 0.004 | 0.009 | 0.001  | 0.006 | 0.001  | 0.007 | 0.001  | 0.008 | 0.001  |
| Фоновые пробы <sup>б</sup> | 0.013  | 0.014  | 0.004 | 0.020  | 0.005 | 0.001 | 0.005 | 0.0008 | 0.004 | 0.0009 | 0.002 | 0.0004 | 0.002 | 0.0004 |
| Руд. 1-й Советский         |        |        |       |        |       |       |       |        |       |        |       |        |       |        |
| 2013 г. (сентябрь)         | 0.17   | 0.40   | 0.05  | 0.22   | 0.05  | 0.03  | 0.06  | 0.01   | 0.03  | 0.003  | 0.01  | 0.001  | 0.008 | 0.001  |
| 2014 г. (июнь)             | 0.50   | 0.99   | 0.12  | 0.46   | 0.09  | 0.03  | 0.09  | 0.01   | 0.07  | 0.01   | 0.04  | 0.005  | 0.03  | 0.004  |
| 2016 г. (июль)             | 5.67   | 11.13  | 1.4   | 5.44   | 1.13  | 0.35  | 1.17  | 0.17   | 0.93  | 0.19   | 0.51  | 0.07   | 0.40  | 0.06   |
| 2017 г. (июнь)             | 0.04   | 1.42   | 0.01  | 0.04   | 0.01  | 0.002 | 0.01  | 0.001  | 0.008 | 0.002  | 0.005 | 0.001  | 0.004 | 0.001  |
| 2018 г. (июль)             | 0.01   | 0.02   | 0.002 | 0.01   | 0.003 | 0.002 | 0.003 | 0.001  | 0.003 | 0.001  | 0.002 | <0.001 | 0.002 | <0.001 |
| 2018 г. (октябрь)          | 0.02   | 0.01   | 0.003 | 0.01   | 0.006 | 0.03  | 0.008 | 0.001  | 0.006 | 0.001  | 0.005 | 0.001  | 0.004 | 0.001  |
| 2019 г. (октябрь)          | 0.005  | 0.004  | 0.001 | 0.004  | 0.001 | 0.001 | 0.002 | <0.001 | 0.001 | <0.001 | 0.001 | <0.001 | 0.001 | <0.001 |
| м. Хрустальное             |        |        |       |        |       |       |       |        |       |        |       |        |       |        |
| 2013 г. (сентябрь)         | 1.55   | 1.30   | 0.11  | 0.40   | 0.05  | 0.034 | 0.13  | 0.015  | 0.051 | 0.012  | 0.041 | 0.003  | 0.019 | 0.003  |
| 2014 г. (июнь)             | 1.11   | 1.07   | 0.11  | 0.39   | 0.06  | 0.01  | 0.08  | 0.010  | 0.06  | 0.01   | 0.03  | 0.003  | 0.016 | 0.002  |
| 2015 г. (июнь)             | 1.16   | 1.06   | 0.10  | 0.34   | 0.05  | 0.013 | 0.07  | 0.010  | 0.058 | 0.013  | 0.032 | 0.004  | 0.018 | 0.002  |
| 2016 г. (июль)             | 0.82   | 0.74   | 0.07  | 0.24   | 0.03  | 0.01  | 0.05  | 0.007  | 0.04  | 0.01   | 0.02  | 0.003  | 0.02  | 0.003  |
| 2017 г. (июль)             | 0.13   | 0.05   | 0.01  | 0.006  | 0.004 | 0.002 | 0.007 | 0.001  | 0.006 | <0.001 | 0.001 | <0.001 | 0.002 | <0.001 |
| 2018 г. (июль)             | 0.02   | 0.02   | 0.002 | 0.01   | 0.002 | 0.002 | 0.002 | <0.001 | 0.002 | 0.001  | 0.002 | <0.001 | 0.002 | <0.001 |
| 2018 г. (октябрь)          | 0.09   | 0.04   | 0.006 | 0.02   | 0.004 | 0.01  | 0.006 | 0.001  | 0.006 | 0.002  | 0.005 | 0.001  | 0.004 | 0.001  |
| 2019 г. (октябрь)          | 0.17   | 0.04   | 0.009 | 0.03   | 0.005 | 0.003 | 0.004 | 0.001  | 0.006 | 0.002  | 0.005 | <0.001 | 0.002 | <0.001 |
| м. Дубровское              |        |        |       |        |       |       |       |        |       |        |       |        |       |        |
| 2013 г. (сентябрь)         | 19.84  | 30.54  | 2.76  | 9.14   | 14.80 | 0.30  | 2.73  | 0.45   | 0.91  | 0.17   | 0.72  | 0.036  | 0.24  | 0.35   |
| 2014 г. (июнь)             | 5.70   | 7.36   | 0.71  | 2.41   | 0.37  | 0.08  | 0.45  | 0.06   | 0.29  | 0.05   | 0.13  | 0.01   | 0.06  | 0.007  |
| 2015 г. (июнь)             | 38.10  | 61.50  | 6.10  | 20.70  | 3.40  | 0.70  | 3.70  | 0.47   | 2.20  | 0.39   | 0.92  | 0.093  | 0.44  | 0.06   |
| 2016 г. (июль)             | 172.00 | 326.50 | 35.54 | 126.90 | 21.15 | 4.79  | 21.77 | 2.97   | 14.93 | 2.70   | 6.51  | 0.72   | 3.80  | 0.45   |
| 2017 г. (июль)             | 10.60  | 14.09  | 1.35  | 4.68   | 0.69  | 0.14  | 0.84  | 0.10   | 0.49  | 0.08   | 0.20  | 0.02   | 0.09  | 0.01   |
| 2018 г. (июль)             | 1.01   | 0.71   | 0.05  | 0.15   | 0.01  | 0.004 | 0.02  | 0.002  | 0.01  | 0.002  | 0.005 | 0.001  | 0.002 | 0.001  |
| 2018 г. (октябрь)          | 1.54   | 0.75   | 0.05  | 0.11   | 0.01  | 0.02  | 0.02  | 0.002  | 0.01  | 0.003  | 0.01  | 0.001  | 0.005 | 0.001  |
| 2019 г. (октябрь)          | 0.50   | 0.34   | 0.03  | 0.08   | 0.01  | 0.003 | 0.02  | 0.002  | 0.01  | 0.002  | 0.006 | 0.001  | 0.003 | <0.001 |



Таблица (Продолжение)

| Место и время отбора проб  | La    | Ce    | Pr    | Nd    | Sm    | Eu    | Gd    | Tb     | Dy    | Ho     | Er    | Tm     | Yb    | Lu     |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|
| Фоновые пробы <sup>а</sup> | 0.038 | 0.004 | 0.007 | 0.036 | 0.009 | 0.004 | 0.009 | 0.001  | 0.006 | 0.001  | 0.007 | 0.001  | 0.008 | 0.001  |
| Фоновые пробы <sup>б</sup> | 0.013 | 0.014 | 0.004 | 0.020 | 0.005 | 0.001 | 0.005 | 0.0008 | 0.004 | 0.0009 | 0.002 | 0.0004 | 0.002 | 0.0004 |
| м. Высокогорское           |       |       |       |       |       |       |       |        |       |        |       |        |       |        |
| 2013 г. (сентябрь)         | 0.19  | 0.24  | 0.05  | 0.18  | 0.05  | 0.01  | 0.06  | 0.01   | 0.02  | 0.01   | 0.02  | 0.002  | 0.011 | 0.001  |
| 2015 г. (июнь)             | 0.57  | 0.59  | 0.11  | 0.39  | 0.07  | 0.01  | 0.07  | 0.01   | 0.04  | 0.01   | 0.02  | 0.002  | 0.012 | 0.002  |
| 2016 г. (июль)             | 2.99  | 2.47  | 0.48  | 1.64  | 0.26  | 0.05  | 0.28  | 0.03   | 0.15  | 0.03   | 0.06  | 0.007  | 0.034 | 0.005  |
| 2017 г. (июль)             | 0.07  | 0.17  | 0.02  | 0.10  | 0.02  | 0.01  | 0.02  | 0.003  | 0.02  | 0.003  | 0.01  | 0.001  | 0.008 | 0.001  |
| 2018 г. (июль)             | 1.54  | 0.75  | 0.05  | 0.11  | 0.01  | 0.02  | 0.02  | 0.002  | 0.01  | 0.003  | 0.01  | 0.001  | 0.005 | 0.001  |
| 2018 г. (октябрь)          | 0.99  | 0.71  | 0.05  | 0.15  | 0.01  | 0.004 | 0.02  | 0.002  | 0.01  | 0.002  | 0.006 | 0.001  | 0.003 | 0.001  |
| 2019 г. (октябрь)          | 0.50  | 0.34  | 0.03  | 0.08  | 0.01  | 0.003 | 0.02  | 0.002  | 0.01  | 0.002  | 0.006 | 0.001  | 0.003 | 0.001  |

<sup>а</sup> Фоновые воды Кавалеровского района, <sup>б</sup> фоновые воды Дальнегорского района.

Приморского края. Для ее достижения следует решить следующие задачи:

(а) Показать распределение РЗЭ в техногенных и речных водах в период с 2013 по 2019 гг.,

(б) Оценить их влияние на гидросферу районов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрохимические пробы анализировались на содержание РЗЭ в аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) на масс-спектрометре ELEMENT XR.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты обсуждения анализа гидрохимических проб техногенных вод в период с 2006 по 2013 гг. приведены в статье [10]. Анализ показал, что в этот период времени наиболее обогащены РЗЭ рудничные воды м. Дубровское (Кавалеровский район), а наименее – 1-ого Советского рудника (Дальнегорский район). В Дальнегорском районе максимально высокие концентрации всех РЗЭ обнаружены в шламовых водах старого хвостохранилища КОФ. В Кавалеровском районе их повышенные содержания отмечаются в шламовых водах: м. Дубровское и 3-его хвостохранилища в пос. Фабричный. Установлено загрязнение речных вод р. Рудной Дальнегорского района в непосредственной близости от старого и нового хвостохранилищ КОФ, а в Кавалеровском – в ручье Ветвистый – ниже хвостохранилища м. Высокогорское.

Анализ гидрохимических проб рудничных и шламовых вод в период с 2013 по 2019 гг. приведен в табл. 1–3.

Данные анализа гидрохимических проб рудничных вод рудника 1-й Советский Дальнегорского района, месторождений Хрустальное, Дубровское и Высокогорское Кавалеровского района показан в табл. 1. Содержание РЗЭ в техногенных рудничных водах находятся в пределах (мкг/л): La от 0.005 до 172, Ce – 0.004–326.5, Pr – 0.001–35.5, Nd – 0.004–126.9, Sm – 0.001–21.2, Eu – 0.001–4.8 Gd – 0.002–20.8, Tb – 0.001–3, Dy – 0.001–14.9, Ho – 0.001–2.7, Er – 0.002–6.5, Tm – 0.001–0.7, Yb – 0.001–3.8 и Lu – 0.001–0.5. Максимальное содержание РЗЭ в рудничных водах отмечаются в июле 2016 г. (мкг/л): на м. Дубровское – 770.3, 1-ом

Таблица 2. Содержание РЗЭ в шламовых водах хвостохранилищ Кавалеровского района (мкг/л)

| Место и время отбора проб          | La    | Ce    | Pr    | Nd    | Sm    | Eu     | Gd    | Tb     | Dy    | Ho     | Er    | Tm     | Yb     | Lu     |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|--------|--------|
| Фоновые пробы <sup>а</sup>         | 0.038 | 0.004 | 0.007 | 0.036 | 0.009 | 0.004  | 0.009 | 0.001  | 0.006 | 0.001  | 0.007 | 0.001  | 0.008  | 0.001  |
| 2016 г. (июль)                     | 41.31 | 65.78 | 6.69  | 22.72 | 3.58  | 0.75   | 4.00  | 0.51   | 2.43  | 0.44   | 1.01  | 1.10   | 0.48   | 0.061  |
| 2-е хвостохранилище пос. Фабричный |       |       |       |       |       |        |       |        |       |        |       |        |        |        |
| 2013 г. (сентябрь)                 | 0.65  | 2.31  | 0.34  | 1.61  | 0.353 | 0.082  | 0.472 | 0.087  | 0.2   | 0.036  | 0.151 | 0.008  | 0.074  | 0.009  |
| 2015 г. (июнь)                     | 3.75  | 7.61  | 0.87  | 3.15  | 0.53  | 0.13   | 0.52  | 0.06   | 0.28  | 0.05   | 0.11  | 0.01   | 0.06   | 0.01   |
| 2016 г. (июль)                     | 0.39  | 0.74  | 0.07  | 0.24  | 0.10  | 0.02   | 0.10  | 0.01   | 0.07  | 0.01   | 0.04  | 0.005  | 0.03   | 0.005  |
| 2018 г. (июль)                     | 0.07  | 0.05  | 0.01  | 0.04  | 0.01  | 0.01   | 0.01  | 0.001  | 0.007 | 0.001  | 0.004 | 0.001  | 0.003  | <0.001 |
| 3-е хвостохранилище пос. Фабричный |       |       |       |       |       |        |       |        |       |        |       |        |        |        |
| Хвостохранилище м. Дубровское      |       |       |       |       |       |        |       |        |       |        |       |        |        |        |
| 2013 г. (сентябрь)                 | 0.82  | 1.75  | 0.21  | 0.76  | 0.18  | 0.04   | 0.26  | 0.05   | 0.095 | 0.018  | 0.091 | 0.007  | 0.043  | 0.007  |
| 2014 г. (июнь)                     | 3.17  | 6.15  | 0.67  | 2.49  | 0.46  | 0.09   | 0.42  | 0.05   | 0.026 | 0.46   | 0.12  | 0.01   | 0.08   | 0.002  |
| 2018 г. (июль)                     | 0.23  | 0.16  | 0.01  | 0.05  | 0.01  | 0.003  | 0.009 | 0.001  | 0.005 | 0.001  | 0.002 | <0.001 | 0.002  | <0.001 |
| 2018 г. (октябрь)                  | 0.003 | 0.02  | 0.005 | 0.03  | 0.006 | <0.001 | 0.002 | <0.001 | 0.001 | <0.001 | 0.001 | <0.001 | <0.001 | 0.007  |
| Хвостохранилище м. Высокогорское   |       |       |       |       |       |        |       |        |       |        |       |        |        |        |
| 2013 г. (сентябрь)                 | 0.02  | 0.02  | 0.008 | 0.037 | 0.014 | 0.022  | 0.013 | 0.003  | 0.01  | 0.003  | 0.009 | 0.001  | 0.006  | 0.002  |
| 2014 г. (июнь)                     | 0.10  | 0.19  | 0.03  | 0.53  | 0.02  | 0.005  | 0.02  | 0.003  | 0.02  | 0.003  | 0.008 | 0.001  | 0.006  | 0.001  |
| 2015 г. (июнь)                     | 0.04  | 0.04  | 0.01  | 0.05  | 0.01  | 0.003  | 0.015 | 0.002  | 0.011 | 0.002  | 0.007 | 0.001  | 0.005  | 0.001  |
| 2016 г. (июль)                     | 0.06  | 0.06  | 0.02  | 0.07  | 0.02  | 0.004  | 0.02  | 0.002  | 0.01  | 0.002  | 0.007 | 0.001  | 0.006  | 0.001  |
| 2018 г. (июль)                     | 0.01  | 0.02  | 0.003 | 0.01  | 0.003 | 0.001  | 0.003 | 0.004  | 0.003 | 0.001  | 0.002 | <0.001 | 0.002  | <0.001 |
| 2018 г. (октябрь)                  | 0.004 | 0.02  | 0.008 | 0.04  | 0.01  | 0.001  | 0.004 | 0.001  | 0.003 | 0.001  | 0.003 | 0.001  | 0.001  | 0.007  |
| 2019 г. (октябрь)                  | 0.009 | 0.01  | 0.003 | 0.02  | 0.004 | 0.001  | 0.004 | 0.001  | 0.003 | 0.001  | 0.002 | <0.001 | 0.002  | <0.001 |

<sup>а</sup> Фоновые воды.

Таблица 3. Содержание РЗЭ в шламовых водах хвостохранилищ Дальнегорского района (мкг/л)

| Место и время отбора проб  | La     | Ce     | Pr    | Nd     | Sm     | Eu    | Gd     | Tb      | Dy      | Ho      | Er      | Tm      | Yb      | Lu      |
|----------------------------|--------|--------|-------|--------|--------|-------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Фоновые пробы <sup>а</sup> | 0.013  | 0.014  | 0.004 | 0.020  | 0.005  | 0.001 | 0.005  | 0.0008  | 0.004   | 0.0009  | 0.002   | 0.0004  | 0.002   | 0.0004  |
| Новое хвостохранилище ЦОФ  |        |        |       |        |        |       |        |         |         |         |         |         |         |         |
| 2013 г. (октябрь)          | 0.42   | 1.07   | 0.095 | 0.441  | 0.102  | 0.048 | 0.105  | 0.021   | 0.164   | 0.015   | 0.054   | 0.006   | 0.056   | 0.005   |
| 2014 г. (июнь)             | 0.66   | 1.37   | 0.16  | 0.63   | 0.130  | 0.03  | 0.14   | 0.019   | 0.101   | 0.02    | 0.054   | 0.007   | 0.42    | 0.006   |
| 2015 г. (июнь)             | 0.09   | 0.17   | 0.02  | 0.08   | 0.020  | 0.007 | 0.018  | 0.003   | 0.015   | 0.003   | 0.008   | 0.001   | 0.006   | 0.001   |
| 2016 г. (июль)             | 0.23   | 0.47   | 0.06  | 0.23   | 0.050  | 0.02  | 0.06   | 0.01    | 0.05    | 0.01    | 0.03    | 0.003   | 0.02    | 0.002   |
| 2017 г. (октябрь)          | 0.01   | 0.01   | 0.003 | 0.01   | 0.002  | 0.001 | 0.002  | < 0.001 | 0.004   | 0.001   | 0.003   | 0.001   | 0.003   | 0.001   |
| 2018 г. (июль)             | 0.01   | 0.02   | 0.002 | 0.007  | 0.002  | 0.003 | 0.002  | < 0.001 | 0.003   | 0.001   | 0.002   | < 0.001 | 0.002   | 0.003   |
| 2018 г. (октябрь)          | 0.03   | 0.09   | 0.005 | 0.02   | 0.007  | 0.03  | 0.009  | 0.001   | 0.006   | 0.002   | 0.005   | 0.001   | 0.005   | 0.001   |
| 2019 г. (октябрь)          | 0.002  | 0.002  | 0.001 | 0.003  | 0.0091 | 0.003 | 0.001  | < 0.001 | 0.001   | < 0.001 | < 0.001 | < 0.001 | < 0.001 | < 0.001 |
| Новое хвостохранилище КОФ  |        |        |       |        |        |       |        |         |         |         |         |         |         |         |
| 2013 г. (октябрь)          | 0.29   | 0.339  | 0.030 | 0.130  | 0.031  | 0.086 | 0.-38  | 0.008   | 0.068   | 0.008   | 0.023   | 0.002   | 0.014   | 0.002   |
| 2014 г. (июнь)             | 0.41   | 0.72   | 0.08  | 0.32   | 0.07   | 0.03  | 0.09   | 0.01    | 0.071   | 0.13    | 0.034   | 0.004   | 0.023   | 0.003   |
| 2015 г. (июнь)             | 1.30   | 2.6    | 0.30  | 1.2    | 0.28   | 0.09  | 0.33   | 0.05    | 0.27    | 0.05    | 0.13    | 0.02    | 0.09    | 0.013   |
| 2016 г. (июль)             | 0.19   | 0.37   | 0.04  | 0.18   | 0.04   | 0.02  | 0.05   | 0.01    | 0.04    | 0.01    | 0.02    | 0.002   | 0.01    | 0.002   |
| 2017 г. (октябрь)          | 0.01   | 0.02   | 0.003 | 0.01   | 0.003  | 0.004 | 0.004  | 0.001   | 0.003   | 0.001   | 0.002   | 0.001   | 0.003   | 0.001   |
| 2018 г. (июль)             | 0.01   | 0.02   | 0.001 | 0.004  | 0.001  | 0.004 | 0.002  | < 0.001 | 0.001   | < 0.001 | 0.001   | < 0.001 | 0.001   | < 0.001 |
| 2018 г. (октябрь)          | 0.08   | 0.008  | 0.006 | 0.001  | 0.005  | 0.003 | 0.022  | 0.004   | < 0.001 | 0.002   | < 0.001 | 0.001   | < 0.001 | 0.001   |
| Старое хвостохранилище КОФ |        |        |       |        |        |       |        |         |         |         |         |         |         |         |
| 2013 г. (октябрь)          | 47.76  | 131.43 | 14.26 | 70.82  | 18.888 | 5.054 | 14.322 | 3.098   | 13.195  | 2.28    | 6.827   | 0.582   | 3.634   | 0.473   |
| 2014 г. (июнь)             | 2.27   | 5.11   | 0.64  | 2.84   | 0.76   | 0.27  | 0.921  | 0.133   | 0.674   | 0.117   | 0.286   | 0.033   | 0.186   | 0.025   |
| 2015 г. (июнь)             | 42.0   | 107.8  | 13.0  | 56.8   | 16.0   | 6.0   | 20.2   | 3.0     | 15.3    | 2.7     | 6.6     | 0.78    | 4.3     | 0.592   |
| 2016 г. (июль)             | 39.03  | 91.91  | 11.44 | 50.08  | 13.77  | 5.39  | 18.55  | 2.78    | 14.37   | 2.62    | 6.30    | 0.74    | 4.14    | 1.57    |
| 2017 г. (октябрь)          | 30.09  | 72.21  | 8.95  | 40.77  | 11.08  | 4.08  | 14.31  | 2.04    | 10.97   | 1.83    | 4.63    | 0.52    | 2.93    | 0.392   |
| 2018 г. (июль)             | 178.17 | 389.91 | 49.46 | 220.94 | 60.98  | 22.72 | 78.57  | 11.75   | 61.85   | 11.17   | 28.25   | 3.34    | 19.12   | 2.65    |
| 2018 г. (октябрь)          | 48.29  | 111.95 | 14.09 | 52.72  | 17.52  | 6.46  | 21.85  | 3.28    | 16.95   | 2.99    | 7.46    | 0.88    | 5.04    | 0.68    |
| 2019 г. (октябрь)          | 16.14  | 40.04  | 7.44  | 23.87  | 6.41   | 2.26  | 7.95   | 1.10    | 5.70    | 1.03    | 2.45    | 2.29    | 1.60    | 0.21    |

<sup>а</sup> Фоновые воды.

**Таблица 4.** Превышение фоновых значений РЗЭ в рудничных водах (раз)

| Элемент | Рудник<br>1-й Советский | м. Хрустальное | м. Дубровское | м. Высокогорское |
|---------|-------------------------|----------------|---------------|------------------|
| La      | 1.3–119                 | 3.4–41         | 13–4526       | 1.8–78.6         |
| Ce      | 1.4–856                 | 10–325         | 85–816        | 42.5–65          |
| Pr      | 13–350                  | 10–16          | 4–5077        | 2.9–68.6         |
| Nd      | 23–272                  | 6.6–10.5       | 2.2–3525      | 2.2–45.5         |
| Sm      | 1.2–226                 | 6.6            | 41–2350       | 1.1–29           |
| Eu      | 2–350                   | 2–34           | 3–479         | 2.5–12.5         |
| Gd      | 1.6–34                  | 5.5–14         | 2.2–2418      | 2.2–31           |
| Tb      | 1.3–213                 | 7–15           | 2–2970        | 2–30             |
| Dy      | 1.5–233                 | 10             | 2.2–2478      | 1.7–25           |
| Ho      | 1.1–211                 | 2–13           | 2–2700        | 2–30             |
| Er      | 2.5–755                 | 2.9–5.9        | 1.7–29.7      | 1.4–8.6          |
| Tm      | 2.5–175                 | 3–4            | 20–720        | 2–7              |
| Yb      | 2–200                   | 2–2.5          | 7.5–475       | 1.4–4.3          |
| Lu      | 2.5–150                 | 2–3            | 6–450         | 2–5              |

Советском руднике – 28.81, м. Высокогорское – 8.5 и в сентябре 2013 г. – м. Хрустальное – 4.62. В порядке уменьшения содержания РЗЭ в рудничных водах рассматриваемых объектов можно представить в виде следующего ряда  $Ce > La > Nd > Pr > Sm > Gd > Dy > Er > Yb > Eu > Tb > Ho > Tm > Lu$ .

Установлено, что превышение в рудничных водах этих элементов выше фоновых показателей (табл. 4) составляет (раз): по La от 1.3 до 4526, Ce – 1.4–856, Pr – 4–5077, Nd – 2.2–3525, Sm – 1.1–2350, Eu – 2–479, Gd – 1.6–2418, Tb – 1.3–2970, Dy – 1.5–2478, Ho – 1.1–2700, Er – 1.4–755, Tm – 2–720, Yb – 1.4–475 и Lu – 2–450. Максимальные превышения для всех рассматриваемых элементов характерны для рудничных вод м. Дубровское. Следовательно, наиболее обогащены РЗЭ рудничные воды – м. Дубровское и наименее – м. Хрустальное.

Далее рассмотрим концентрацию РЗЭ в шламовых водах закрытых хвостохранилищ Кавалеровского района (табл. 2). Из таблицы видно, что гидрохимические пробы шламовых вод на 2-ом хвостохранилище последний раз отбирались в 2016 г., так как далее шламовое озеро высохло. Содержание рассматриваемых элементов в шламовых водах хвостохранилища м. Высокогорское самое низкое, хотя минерализация рудничных

вод – 8.5 мкг/л, что связано с их разбавлением, которое происходит в результате поступления в них вод из руч. Ветвистого.

В Кавалеровском районе (табл. 2) концентрация в шламовых водах РЗЭ изменяется в следующих пределах (мкг/л): La от 0.003 до 41.3, Ce – 0.01–65.8, Pr – 0.003–6.7, Nd – 0.01–22.7, Sm – 0.003–3.6, Eu – 0.001–0.8, Gd – 0.002–4, Tb – 0.001–0.5, Dy – 0.003–2.4, Ho – 0.001–0.4, Er – 0.001–1, Tm – 0.001–1.1, Yb – 0.001–0.5 и Lu – 0.001–0.06. Наиболее обогащены этими элементами шламовые воды 2-го хвостохранилища пос. Фабричный в июле 2016 г., а также 3-го хвостохранилища пос. Фабричный и м. Дубровское в июне 2015 и 2014 гг. Их минерализация составляет (мкг/л): 150.9, 17.1 и 14.5, соответственно.

В порядке уменьшения содержания РЗЭ в шламовых водах большинства рассматриваемых объектов Кавалеровского района можно представить в виде следующего ряда  $Ce > La > Nd > Gd > Dy > Sm > Pr > Er > Eu > Yb > Tb > Ho > Tm > Lu$ .

Концентрация РЗЭ в шламовых водах ЦОФ в Дальнегорском районе (табл. 3) изменяется в следующих пределах (мкг/л): La от 0.002 до 0.66, Ce – 0.002–1.37, Pr – 0.001–0.16, Nd – 0.003–0.63,

**Таблица 5.** Превышение фоновых значений РЗЭ в шламовых водах хвостохранилищ (раз)

| Элемент | Дальнегорский район |           |             | Кавалеровский район |                    |               |                  |
|---------|---------------------|-----------|-------------|---------------------|--------------------|---------------|------------------|
|         | Новое ЦОФ           | Новое КОФ | Старое КОФ  | 2-е пос. Фабричный  | 3-е пос. Фабричный | м. Дубровское | м. Высокогорское |
| La      | 2.3–50.8            | 6.2–100   | 175–13705   | 1089                | 1.8–99             | 6–83          | 2.6              |
| Ce      | 1.4–98              | 1.4–186   | 365–2785071 | 16455               | 1.3–200            | 5–1538        | 2.5–48           |
| Pr      | 5–40                | 10–75     | 180–137385  | 956                 | 1.4–124            | 1.4–96        | 1.1–4.3          |
| Nd      | 4–31.5              | 9–60      | 142–11047   | 631                 | 1.1–88             | 1.4–67        | 1.1–14.7         |
| Sm      | 1.4–26              | 8–56      | 152–12196   | 398                 | 1.1–59             | 1.1–51        | 1.1–2.2          |
| Eu      | 3–48                | 3–86      | 270–22720   | 188                 | 2.5–33             | 10–23         | 1.2–5.5          |
| Gd      | 1.8–28              | 4.4–66    | 184–15714   | 444                 | 1.1–58             | 29–47         | 1.4–2.2          |
| Tb      | 1.3–26              | 1.3–63    | 166–14688   | 510                 | 60–87              | 50            | 2–4              |
| Dy      | 1.5–41              | 10–68     | 169–15463   | 405                 | 1.1–48             | 4.3–16        | 1.7–3.3          |
| Ho      | 1.1–22              | 1.1–144   | 130–12411   | 440                 | 10–50              | 18–460        | 2–3              |
| Er      | 1.5–27              | 10–65     | 143–14125   | 144                 | 5.7–22             | 13–17         | 1.1–1.3          |
| Tm      | 2.5–18              | 2.5–50    | 825–8350    | 1100                | 5–10               | 7–10          | – <sup>a</sup>   |
| Yb      | 1.5–28              | 1.5–45    | 93–9560     | 60                  | 3.8–9              | 5.4–10        | – <sup>a</sup>   |
| Lu      | 2.5–15              | 2.5–33    | 525–6625    | 61                  | 5–10               | 2–7           | 2–7              |

<sup>a</sup> Содержание элемента ниже фоновых показателей.

Sm – 0.001–0.13, Eu – 0.001–0.05, Gd – 0.001–0.14, Tb – 0.001–0.021, Dy – 0.001–0.16, Ho – 0.001–0.02, Er – 0.002–0.5, Tm – 0.001–0.007, Yb – 0.001–0.06 и Lu – 0.001–0.006. В порядке уменьшения содержания РЗЭ в шламовых водах ЦОФ можно представить в виде следующего ряда Ce > La > Nd > Dy > Gd > Pr > Sm > Er > Yb > Eu > Tb > Ho > Tm > Lu.

Концентрация в шламовых водах нового хвостохранилища КОФ РЗЭ изменяется в следующих пределах (мкг/л): La от 0.01 до 1.3, Ce – 0.02–2.6, Pr – 0.001–0.3, Nd – 0.001–1.2, Sm – 0.001–0.28, Eu – 0.003–0.09, Gd – 0.002–0.33, Tb – 0.001–0.05, Dy – 0.001–0.27, Ho, Er – 0.001–0.13, Tm – 0.001–0.02, Yb – 0.001–0.09 и Lu – 0.001–0.013. Максимальная минерализация вод была в июне 2015 г. и составляла 6.7 мкг/л. В порядке уменьшения содержания в шламовых водах нового КОФ рассматриваемые элементы можно представить в виде следующего ряда Ce > La > Nd > Gd > Pr > Sm > Dy > Er > Ho > Yb > Eu > Tb > Tm > Lu.

Максимальное содержание РЗЭ в шламовых водах данного района отмечается в июле 2018 г. на старом хвостохранилище КОФ и находятся в пределах (мкг/л): La от 2.3 до 178, Ce – 5.1–390, Pr –

0.6–50, Nd – 2.8–221, Sm – 0.8–61, Eu – 0.3–23, Gd – 0.9–79, Tb – 0.1–12, Dy – 0.7–62, Ho – 1–11, Er – 0.3–29, Tm – 0.03–3.3, Yb – 0.2–19 и Lu – 0.03–2.7. Минерализация этих вод составляет 1139 мкг/л. Рассматриваемые элементы в порядке уменьшения содержания можно представить в виде следующего ряда Ce > La > Nd > Sm > Pr > Gd > Dy > Er > Eu > Yb > Tb > Ho > Tm > Lu.

Превышение концентрации РЗЭ в шламовых водах выше фоновых показателей (табл. 5) составляет (раз): по La от 2.3 до 13705, Ce – 1.3–2785071, Pr – 1.1–137385, Nd – 1.1–11047, Sm – 1.1–12196, Eu – 1.2–22720, Gd – 1.1–15714, Tb – 1.3–14688, Dy – 1.1–15463, Ho – 1.1–12411, Er – 1.1–14125, Tm 2.5–8350, Yb – 1.5–9560 и Lu – 2–6625.

Кроме рудничных и шламовых вод были также отобраны и проанализированы речные воды от их истока к устью вдоль хвостохранилищ КОФ и ЦОФ (табл. 6). Полученные результаты показали, что в водах р. Рудной в пределах пос. Краснореченск (ниже и выше хвостохранилищ КОФ) содержание РЗЭ высокое и достигает (мкг/л): по La до 6.3, Ce – 10.5, Nd – 15.6, Pr – 1.45, Sm – 2, Eu – 0.535, Gd – 1.874, Tb – 0.351, Dy – 1.74, Ho – 0.317, Er – 0.938, Tm – 0.084, Yb – 0.554 и Lu – 0.073.



Таблица 6. Содержание РЗЭ в речных водах Дальнегорского и Кавалеровского районов (мкг/л)

| Место и время отбора проб                   | La    | Ce     | Pr    | Nd     | Sm    | Eu    | Gd    | Tb      | Dy    | Ho     | Er    | Tm      | Yb    | Lu     |
|---|-------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|---------|-------|--------|-------|---------|-------|--------|
| Фоновые пробы <sup>а</sup>                  | 0.038 | 0.004  | 0.007 | 0.036  | 0.009 | 0.004 | 0.009 | 0.001   | 0.006 | 0.001  | 0.007 | 0.001   | 0.008 | 0.001  |
| Фоновые пробы <sup>б</sup>                  | 0.013 | 0.014  | 0.004 | 0.020  | 0.005 | 0.001 | 0.005 | 0.0008  | 0.004 | 0.0009 | 0.002 | 0.0004  | 0.002 | 0.0004 |
| р. Рудная (выше хвостохранилищ КОФ)         |       |        |       |        |       |       |       |         |       |        |       |         |       |        |
| 2013 г. (октябрь)                           | 0.010 | 0.008  | 0.003 | 0.013  | 0.008 | 0.077 | 0.003 | 0.001   | 0.004 | 0.001  | 0.004 | 0.001   | 0.003 | 0.001  |
| 2015 г. (июнь)                              | 4.000 | 4.800  | 0.854 | 3.300  | 0.727 | 0.204 | 1.000 | 0.144   | 0.732 | 0.131  | 0.306 | 0.033   | 0.171 | 0.023  |
| 2016 г. (июль)                              | 4.612 | 7.681  | 1.231 | 5.297  | 1.389 | 0.422 | 1.874 | 0.277   | 1.382 | 0.244  | 0.575 | 0.065   | 0.356 | 0.050  |
| 2017 г. (октябрь)                           | 0.230 | 0.472  | 0.064 | 0.287  | 0.069 | 0.008 | 0.072 | 0.010   | 0.081 | 0.012  | 0.030 | 0.006   | 0.038 | 0.006  |
| 2018 г. (июль)                              | 0.314 | 0.359  | 0.069 | 0.296  | 0.069 | 0.015 | 0.087 | 0.013   | 0.065 | 0.014  | 0.037 | 0.005   | 0.030 | 0.005  |
| 2018 г. (октябрь)                           | 0.399 | 0.536  | 0.099 | 0.427  | 0.109 | 0.030 | 0.143 | 0.021   | 0.106 | 0.019  | 0.049 | 0.006   | 0.035 | 0.005  |
| 2019 г. (октябрь)                           | 0.117 | 0.085  | 0.017 | 0.079  | 0.016 | 0.006 | 0.022 | 0.003   | 0.018 | 0.003  | 0.010 | 0.001   | 0.006 | 0.001  |
| р. Рудная (ниже хвостохранилищ КОФ)         |       |        |       |        |       |       |       |         |       |        |       |         |       |        |
| 2013 г. (октябрь)                           | 6.318 | 10.549 | 1.455 | 15.639 | 2.000 | 0.535 | 1.581 | 0.351   | 1.740 | 0.317  | 0.938 | 0.084   | 0.554 | 0.073  |
| 2016 г. (июль)                              | 0.241 | 0.332  | 0.060 | 0.244  | 0.055 | 0.012 | 0.062 | 0.008   | 0.045 | 0.009  | 0.023 | 0.003   | 0.017 | 0.003  |
| 2018 г. (июль)                              | 0.190 | 0.231  | 0.047 | 0.209  | 0.052 | 0.010 | 0.062 | 0.009   | 0.051 | 0.010  | 0.027 | 0.004   | 0.023 | 0.004  |
| 2018 г. (октябрь)                           | 0.248 | 0.293  | 0.162 | 0.270  | 0.069 | 0.017 | 0.087 | 0.013   | 0.066 | 0.012  | 0.033 | 0.004   | 0.023 | 0.004  |
| 2019 г. (октябрь)                           | 0.021 | 0.013  | 0.004 | 0.020  | 0.005 | 0.003 | 0.007 | 0.001   | 0.006 | 0.001  | 0.004 | 0.001   | 0.003 | 0.001  |
| р. Рудная (выше нового хвостохранилища ЦОФ) |       |        |       |        |       |       |       |         |       |        |       |         |       |        |
| 2013 г. (октябрь)                           | 0.079 | 0.076  | 1.426 | 0.099  | 0.024 | 0.029 | 0.025 | 0.005   | 0.018 | 0.002  | 0.016 | 0.002   | 0.011 | 0.002  |
| 2014 г. (апрель)                            | 0.120 | 0.149  | 0.029 | 0.117  | 0.028 | 0.008 | 0.033 | 0.005   | 0.026 | 0.005  | 0.014 | 0.002   | 0.013 | 0.002  |
| 2015 г. (июнь)                              | 0.180 | 0.208  | 0.047 | 0.190  | 0.047 | 0.011 | 0.052 | 0.008   | 0.041 | 0.008  | 0.021 | 0.003   | 0.016 | 0.003  |
| 2018 г. (июль)                              | 0.036 | 0.040  | 0.011 | 0.046  | 0.012 | 0.004 | 0.014 | 0.002   | 0.012 | 0.003  | 0.009 | 0.001   | 0.008 | 0.002  |
| 2018 г. (октябрь)                           | 0.064 | 0.107  | 0.013 | 0.048  | 0.010 | 0.004 | 0.011 | 0.002   | 0.013 | 0.003  | 0.010 | 0.002   | 0.011 | 0.002  |
| 2019 г. (октябрь)                           | 0.006 | 0.003  | 0.001 | 0.006  | 0.002 | 0.002 | 0.002 | < 0.001 | 0.002 | 0.001  | 0.002 | < 0.001 | 0.003 | 0.001  |
| р. Рудная (ниже нового хвостохранилища ЦОФ) |       |        |       |        |       |       |       |         |       |        |       |         |       |        |
| 2013 г. (октябрь)                           | 0.023 | 0.038  | 0.007 | 0.036  | 0.008 | 0.027 | 0.008 | 0.002   | 0.013 | 0.001  | 0.008 | 0.001   | 0.005 | 0.001  |
| 2014 г. (апрель)                            | 0.117 | 0.126  | 0.029 | 0.122  | 0.029 | 0.007 | 0.033 | 0.005   | 0.027 | 0.005  | 0.015 | 0.002   | 0.011 | 0.002  |
| 2018 г. (июль)                              | 0.028 | 0.028  | 0.007 | 0.032  | 0.008 | 0.003 | 0.010 | 0.002   | 0.009 | 0.002  | 0.007 | 0.001   | 0.006 | 0.001  |
| 2018 г. (октябрь)                           | 0.011 | 0.010  | 0.003 | 0.012  | 0.003 | 0.002 | 0.004 | 0.001   | 0.004 | 0.001  | 0.004 | 0.001   | 0.006 | 0.001  |
| 2019 г. (октябрь)                           | 0.010 | 0.005  | 0.002 | 0.007  | 0.002 | 0.003 | 0.002 | 0.001   | 0.002 | 0.001  | 0.002 | 0.001   | 0.003 | 0.001  |

Таблица 6. (продолжение)

| Место и время отбора проб                              | La    | Ce    | Pr    | Nd    | Sm    | Eu    | Gd    | Tb     | Dy    | Ho     | Er    | Tm     | Yb    | Lu     |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|
| Фоновые пробы <sup>а</sup>                             | 0.038 | 0.004 | 0.007 | 0.036 | 0.009 | 0.004 | 0.009 | 0.001  | 0.006 | 0.001  | 0.007 | 0.001  | 0.008 | 0.001  |
| Фоновые пробы <sup>б</sup>                             | 0.013 | 0.014 | 0.004 | 0.020 | 0.005 | 0.001 | 0.005 | 0.0008 | 0.004 | 0.0009 | 0.002 | 0.0004 | 0.002 | 0.0004 |
| р. Партизанка (ниже м. Дубровское)                     |       |       |       |       |       |       |       |        |       |        |       |        |       |        |
| 2015 г. (июнь)   | 0.255 | 0.316 | 0.045 | 0.170 | 0.031 | 0.007 | 0.035 | 0.004  | 0.023 | 0.004  | 0.012 | 0.001  | 0.008 | 0.012  |
| 2016 г. (июль)   | 0.450 | 0.598 | 0.075 | 0.266 | 0.044 | 0.010 | 0.049 | 0.006  | 0.031 | 0.006  | 0.015 | 0.002  | 0.010 | 0.001  |
| 2018 г. (июль)   | 0.042 | 0.037 | 0.013 | 0.038 | 0.012 | 0.007 | 0.012 | 0.006  | 0.010 | 0.006  | 0.008 | 0.005  | 0.009 | 0.005  |
| 2018 г. (октябрь)                                      | 0.106 | 0.053 | 0.013 | 0.046 | 0.007 | 0.002 | 0.008 | 0.001  | 0.005 | 0.001  | 0.094 | 0.001  | 0.003 | 0.001  |
| р. Кавалеровка (пос. Фабричный)                        |       |       |       |       |       |       |       |        |       |        |       |        |       |        |
| 2016 г. (июль)   | 0.416 | 0.696 | 0.132 | 0.566 | 0.128 | 0.010 | 0.120 | 0.015  | 0.072 | 0.013  | 0.035 | 0.005  | 0.030 | 0.005  |
| 2018 г. (июль)   | 0.117 | 0.084 | 0.033 | 0.161 | 0.042 | 0.011 | 0.046 | 0.007  | 0.034 | 0.007  | 0.020 | 0.003  | 0.018 | 0.003  |
| 2019 г. (октябрь)                                      | 0.170 | 0.198 | 0.021 | 0.079 | 0.011 | 0.002 | 0.011 | 0.001  | 0.007 | 0.001  | 0.004 | 0.001  | 0.003 | 0.001  |
| р. Высокогорка (ниже м. Высокогорское)                 |       |       |       |       |       |       |       |        |       |        |       |        |       |        |
| 2014г. (апрель)  | 0.473 | 1.190 | 0.136 | 0.527 | 0.118 | 0.025 | 0.123 | 0.018  | 0.087 | 0.025  | 0.037 | 0.005  | 0.026 | 0.004  |
| руч. Ветвистый (ниже хвостохранилища м. Высокогорское) |       |       |       |       |       |       |       |        |       |        |       |        |       |        |
| 2016 г. (июль)   | 0.362 | 0.485 | 0.101 | 0.440 | 0.107 | 0.025 | 0.114 | 0.016  | 0.080 | 0.016  | 0.041 | 0.005  | 0.032 | 0.005  |
| 2018 г. (июль)   | 0.066 | 0.121 | 0.015 | 0.055 | 0.011 | 0.004 | 0.012 | 0.002  | 0.008 | 0.002  | 0.005 | 0.001  | 0.005 | 0.001  |
| 2018 г. (октябрь)                                      | 0.125 | 0.212 | 0.017 | 0.060 | 0.009 | 0.003 | 0.011 | 0.001  | 0.005 | 0.001  | 0.004 | 0.001  | 0.003 | 0.001  |

<sup>а</sup> Фоновые воды Кавалеровского района, <sup>б</sup> фоновые воды Дальнегорского района.

**Таблица 7.** Превышение фоновых значений РЗЭ в водах р. Рудной (раз)

| Элемент | Выше хвостохранилищ<br>КОФ | Ниже хвостохранилищ<br>КОФ | Выше нового<br>хвостохранилища<br>ЦОФ | Ниже нового<br>хвостохранилища<br>ЦОФ |
|---------|----------------------------|----------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| La      | 8–355                      | 1.6–486                    | 2.8–13.8                              | 1.8–9                                 |
| Ce      | 6–549                      | 16.5–754                   | 2.9–14.9                              | 2–9                                   |
| Pr      | 4.2–308                    | 11.7–364                   | 2.8–357                               | 1.8–7                                 |
| Nd      | 3.9–265                    | 12.2–782                   | 2.3–9.5                               | 1.6–6                                 |
| Sm      | 1.6–278                    | 10.4–400                   | 2–9.4                                 | 1.6–5.8                               |
| Eu      | 6–422                      | 3–535                      | 2–29                                  | 2–27                                  |
| Gd      | 4.4–375                    | 1.4–316                    | 2.2–10.4                              | 1.6–6.6                               |
| Tb      | 1.3–346                    | 1.3–439                    | 2.5–10                                | 1.3–6.3                               |
| Dy      | 4.5–346                    | 1.5–435                    | 3–10.3                                | 2.3–6.8                               |
| Ho      | 1.1–271                    | 1.1–352                    | 1.1–8.9                               | 1.1–5.6                               |
| Er      | 2–288                      | 2–469                      | 4.5–10.5                              | 2–7.5                                 |
| Tm      | 2.5–163                    | 2.5–210                    | 2.5–7.5                               | 2.5–5                                 |
| Yb      | 1.5–178                    | 1.5–277                    | 1.5–8                                 | 1.5–5.5                               |
| Lu      | 2.5–125                    | 2.5–183                    | 2.5–7.5                               | 2.5–5                                 |

Максимальная минерализация вод р. Рудной выше и ниже хвостохранилищ КОФ отмечалась в июле 2016 г. и составляла до – 25.5, а после – 42.1 мкг/л, что показывает её негативное воздействие на реку. Рассматриваемые элементы в порядке уменьшения содержания можно представить в виде следующего ряда  $Ce > Nd > La > Sm > Pr > Gd > Dy > Er > Yb > Eu > Tb > Ho > Tm > Lu$ .

Превышение значений фоновых показателей выше и ниже хвостохранилищ КОФ приведено в табл. 7, из которой видно, что они составляют (раз): по La от 1.6 до 486, Ce – 6–754, Pr – 4.2–364, Nd – 3.9–782, Sm – 1.6–400, Eu – 3–535, Gd – 1.4–375, Tb – 1.1–439, Dy – 1.5–435, Ho – 1.1–352, Er – 2–469, Tm – 2.5–210, Yb – 2.5–277 и Lu – 2.5–183.

Результаты анализа гидрохимических проб вод р. Рудной ниже и выше хвостохранилищ ЦОФ (табл. 6) показали максимальные содержания РЗЭ (мкг/л): по La до 0.18, Ce – 0.208, Nd – 0.19, Pr – 1.43, Sm – 0.047, Eu – 0.029, Gd – 0.052, Tb – 0.008, Dy – 0.041, Ho – 0.008, Er – 0.021, Tm – 0.003, Yb – 0.016 и Lu – 0.003. Минерализация вод р. Рудной в апреле 2014 г. до и после хвостохранилищ ЦОФ составляет – 0.54, а после – 1.0 мкг/л. Хвостохранилища ЦОФ также наносят ущерб

водам р. Рудной. Рассматриваемые элементы в порядке уменьшения содержания можно представить в виде следующего ряда  $Pr > Ce > Nd > La > Gd > Sm > Dy > Eu > Er > Yb > Tb > Ho > Tm > Lu$ .

Превышение значений фоновых показателей содержания РЗЭ выше и ниже хвостохранилищ КОФ приведено в табл. 7, из которой видно, что они составляют (раз): по La от 1.6 до 486, Ce – 6–754, Pr – 4.2–364, Nd – 3.9–782, Sm – 1.6–400, Eu – 3–535, Gd – 1.4–375, Tb – 1.1–439, Dy – 1.5–435, Ho – 1.1–352, Er – 2–469, Tm – 2.5–210, Yb – 2.5–277 и Lu – 2.5–183. В порядке уменьшения их содержания рассматриваемые элементы составляют следующий ряд  $Nd > Ce > Eu > La > Er > Tb > Dy > Sm > Pr > Gd > Ho > Yb > Tm > Lu$ .

Следовательно, загрязнение вод р. Рудной РЗЭ происходит всеми хвостохранилищами КОФ и ЦОФ, но первыми значительно больше – от 5 до 42 раз. Установлено, что по содержанию широкого спектра элементов сульфидных руд р. Рудная сильно загрязнена и она является одной из самых грязных в мире [10].

В водах р. Партизанка Кавалеровского района отмечаются повышенные содержания РЗЭ в июне

2015–2016 гг. (табл. 6). Содержание рассматриваемых элементов изменяются (мкг/л): La от 0.042 до 0.45, Ce – 0.037–0.598, Pr – 0.013–0.075, Nd – 0.038–0.266, Sm – 0.007–0.044, Eu – 0.002–0.01, Gd – 0.008–0.049, Tb – 0.001–0.006, Dy – 0.005–0.031, Ho – 0.001–0.006, Er – 0.008–0.094, Tm – 0.001–0.005, Yb – 0.003–0.01 и Lu – 0.001–0.012. Минерализация вод реки находится в пределах от 0.24 до 1.56 мкг/л. Превышения фоновых значений составляют (раз): по La от 2.7 до 11.8, Ce – 9.3–150, Pr – 1.9–19, Nd – 1.1–7.4, Sm – 1.3–4.9, Eu – 1.8–2.5, Gd – 1.3–7, Tb – 4–6, Dy – 1.7–5.2, Ho – 4–6, Er – 1.1–13.4, Tm – 2–5, Yb – 1.1–1.3, Lu – 5–12. Рассматриваемые элементы можно представить в виде следующего ряда  $Ce > La > Nd > Er > Gd > Sm > Pr > Dy > Lu > Eu > Yb > Ho > Tb > Tm$  в порядке уменьшения их содержания.

Содержание РЗЭ в водах р. Кавалеровки в июле–октябре 2016–2019 гг. (табл. 6) изменяется (мкг/л): La от 0.117 до 0.416, Ce – 0.084–0.696, Pr – 0.021–0.132, Nd – 0.079–0.566, Sm – 0.011–0.128, Eu – 0.002–0.01, Gd – 0.011–0.12, Tb – 0.001–0.015, Dy – 0.007–0.072, Ho – 0.001–0.013, Er – 0.004–0.035, Tm – 0.001–0.005, Yb – 0.003–0.03 и Lu – 0.001–0.005. Минерализация вод реки находится в пределах от 0.31 до 2.24 мкг/л. Превышение фоновых показателей (раз): по La от 3.1 до 10.7, Ce – 21–174, Pr – 3–18.9, Nd – 2.2–15.7, Sm – 1.2–14.2, Eu – 2.5–2.8, Gd – 1.2–13.3, Tb – 7–15, Dy – 1.1–12, Ho – 7–13, Er – 2.9–5, Tm – 3–5, Yb – 2.3–3.8, Lu – 3–5. В порядке уменьшения их содержания рассматриваемые элементы можно представить в виде следующего ряда  $Ce > Nd > La > Pr > Sm > Gd > Dy > Er > Yb > Tb > Ho > Eu > Tm > Lu$ .

Воды руч. Ветвистый в июле–октябре 2016–2018 гг. содержат следующие РЗЭ (мкг/л): La от 0.066 до 0.362, Ce – 0.121–0.485, Pr – 0.015–0.101, Nd – 0.055–0.440, Sm – 0.009–0.107, Eu – 0.004–0.025, Gd – 0.011–0.114, Tb – 0.001–0.016, Dy – 0.005–0.08, Ho – 0.001–0.016, Er – 0.004–0.041, Tm – 0.001–0.005, Yb – 0.003–0.032 и Lu – 0.001–0.005. Минерализация вод в ручье изменяется от 0.31 до 1.84 мкг/л. Концентрация РЗЭ в водах ручья превышает фоновые значения (раз): по La от 1.7 до 9.5, Ce – 30.3–121, Pr – 2.1–14.4, Nd – 1.5–12.2, Sm – 1.2–11.9, Eu – 6.3, Gd – 1.2–12.7, Tb – 2.7, Dy – 1.5–15, Ho – 2–16, Er – 5.9, Tm – 5, Yb – 4, Lu – 5.

Рассматриваемые элементы можно представить в виде следующего ряда  $Ce > Nd > La > Gd > Sm > Pr > Er > Yb > Eu > Tb > Ho > Dy > Lu > Tm$  в порядке уменьшения их содержания.

Анализ гидрохимических проб (апрель 2014 г.) вод р. Высокогорка показывает превышение фоновых значений (раз): La – 12.6, Ce – 298, Pr – 19, Nd – 15, Sm – 13, Eu – 6.3, Gd – 14, Tb – 8, Dy – 14.5, Ho – 25, Er – 5.3, Tm – 5, Yb – 3.3, Lu – 4. Данные элементы в порядке уменьшения их содержания можно представить в виде следующего ряда  $Ce > Ho > Pr > Nd > Dy > Gd > Sm > La > Tb > Eu > Er > Tm > Lu > Yb$ .

### ВЫВОДЫ

В заключение следует отметить, что в рассматриваемый период времени в порядке уменьшения содержания РЗЭ в рудничных водах месторождения Кавалеровского района располагаются: Дубровское, Высокогорское и Хрустальное. Рудничные воды 1-ого Советского (Дальнегорский район) в этом ряду можно поставить после м. Дубровское. Минерализация рудничных вод м. Дубровское составляет 770 мкг/л.

В порядке снижения концентрации РЗЭ в шламовых водах Дальнегорского района хвостохранилища располагаются: старое КОФ, новое КОФ и новое ЦОФ, а в Кавалеровском районе: 2-е, 3-е (пос. Фабричный), м. Дубровское и м. Высокогорское. Минерализация шламовых вод старого хвостохранилища КОФ (Дальнегорский район) достигает – 1139 мкг/л, а 2-го хвостохранилища (Кавалеровский район) – 151 мкг/л.

Значительное загрязнение речных вод р. Рудной Дальнегорского района отмечается в непосредственной близости от старого и нового хвостохранилищ КОФ, где минерализация речных вод составляет 42 мкг/л, а в Кавалеровском – в водах р. Высокогорка – 2.7 мкг/л, из которой происходит водозабор питьевых вод для пос. Кавалерово.

Результаты, полученные в период с 2013 по 2019 гг. показывают, что концентрация РЗЭ в рудничных, шламовых и речных водах в этот период времени по сравнению с 2006–2013 гг. не снижается. Содержание РЗЭ в рудничных, шламовых и речных водах в 2013–2019 гг. имеет превышение

фоновых показателей в сотни, тысячи и сотни тысяч раз, соответственно.

Известно, что РЗЭ входят в состав сульфидных минералов. Следовательно, сульфидные руды месторождения Краснореченское и отходы старого и нового хвостохранилищ КОФ (объем хвостов обогащения – 14.3 млн. т) обогащены РЗЭ и могут быть использованы с целью их извлечения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлов, В.А., *Редкоземельные руды мира: Геология, ресурсы, экономика*, Киев: Издательско-полиграфический центр “Киевский университет”, 2010, 223 С.
2. Римская-Корсакова, М.Н., *Автореф. дис. канд. хим. наук*, Москва, 2005.
3. Роголина, Л.И., Воропаева, Е.Н., Пономарчук, В.А., *Усп. современ. естествозн.*, 2013, № 11, с. 117.
4. Вах, Е.А., *Автореф. дис. канд. геол.-мин. наук*, Томск, 2012.
5. Вах, Е.А., Харитонова, Н.А., Вах, А.С., *Вест. ДВО РАН*, 2013, № 2, с. 90.
6. Чудаева, В.А., Чудаев, О.В., *Вест. ДВО РАН*, 2005, № 3, с. 66.
7. Caixia, F., Xianwu, B., Shen, L., Ruizhong, H., *Asian Earth Sci.*, 2014, vol. 85, p. 140.
8. Jiayi, Z., Zhilong, H., Guofu, Z., Xiaobiao, L., Ding, W., Guangping, B., *Acta Geologica Sinica*, 2011, 85 (1), p. 189.
9. Yilmaz, D., Uysal, I., Sadiklar, M.B., *Ore Geol. Rev.*, 2013, vol. 53, pp. 306
10. Zvereva V.P., Krupskaya L.T., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2015, vol. 85, № 13, p. 2867.

## Rare-Earth Elements in Man-General and Rover Waters of Kavalеровsky and Dal’negorsky Districts of the Far East

V. P. Zvereva<sup>a\*</sup> and K. R. Frolov<sup>b</sup>, and A. I. Lysenko<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Far East Geological Institute, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, 690022 Russia

\*e-mail: zvereva@fegi.ru

<sup>b</sup> Far Eastern Federal University, Vladivostok, 600091 Russia

**Abstract**—The authors estimated the contents of rare-earth elements in technogene (mine and slime) and river waters of Kavalеровsky and Dal’negorsky districts of the Far East. It is shown that the mine waters of Dubrovskoe deposit (Kavalеровsky district, mineralization 770 µg/l) are mostly enriched in REE. Their maximal concentrations were found in the slime waters of the KCM old tailing dump (Dal’negorsky district, mineralization 1139 µg/l). In the immediate vicinity of the KCM old and new tailings the Rudnaya River waters are contaminated with them. Ore. As the rare-earth elements are related with sulfide minerals, they may be extracted by the repeated processing of the wastes of the KCM old and new tailing dumps.

**Keywords:** sulfides, technogenic water, hypergenesis, technogenesis, rare earth elements





*Экологическая химия 2021, 30(1); 51–58.*

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ В ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

**В. З. Абдрахимов<sup>а\*</sup>, Е. С. Абдрахимова<sup>б\*\*</sup>**

<sup>а</sup> Самарский государственный экономический университет, ул. Советской Армии 141, 443090 Россия  
*\*e-mail: priem@sseu.ru*

<sup>б</sup> Самарский Государственный университет, Московское шоссе 34, Самара, 443086 Россия  
*\*\*e-mail: priem@ssau.ru*

Поступила в редакцию 1 марта 2020 г.

В настоящее время одним из основных химических “загрязнителей” окружающей природной среды является топливно-электроэнергетический комплекс – это выбросы в атмосферу (48% всех выбросов в атмосферу), сбросы сточных вод (36% всех сбросов), а также образование твердых отходов (30% всех твердых загрязнителей – это химические загрязнители почвы). Исследуемые в настоящей работе отходы горючих сланцев относятся к отходам топливно-энергетического комплекса. Опыт передовых зарубежных стран показал техническую возможность по замещению природного традиционного сырья различными видами отходов, применение которых еще и является инструментом защиты природной среды от загрязнения. В настоящей работе получены керамические кирпичи на основе отходов горючих сланцев: межсланцевой глины, используемой в качестве глинистой связующей и горелых пород, используемых в качестве отошителя и выгорающей добавки;

В работе представлены исследования направленности и последовательности протекания химических реакций при обжиге керамических материалов из отходов горючих сланцев без применения природного традиционного сырья. На основе проведенных исследований предложена схема процесса формирования прочной структуры образцов из отходов горючих сланцев, выделены три периода обжига.

**Ключевые слова:** межсланцевая глина, горелые породы, керамический материал, направленность реакций, монтмориллонит, гидрослюда, оксид железа, фаялит

### ВВЕДЕНИЕ

Химическая экология относится к разделу, который изучает последствия прямого и побочного воздействия на окружающую среду химических веществ и возможность снижения их отрицательного воздействия.

В настоящее время одним из основных химических “загрязнителей” окружающей природной среды является топливно-электроэнергетический комплекс – это выбросы в атмосферу (48% всех

выбросов в атмосферу), сбросы сточных вод (36% всех сбросов), а также образование твердых отходов (30% всех твердых загрязнителей – это химические загрязнители почвы) [1, 2]. Исследуемые в настоящей работе отходы горючих сланцев относятся к отходам топливно-энергетического комплекса.

Длительное хранение отходов топливно-энергетического комплекса в различных отвалах способствует попаданию вредных веществ, раз-

личных ионов тяжелых металлов и глобальных потоков углеводородов (УВ) в воду и почву [3, 4]. Содержание углерода в исследуемых нами отходах горючих сланцев: межсланцевой глине и горелых пород, соответственно равны 7.73 и 18.32% [2, 5].

Глобальные потоки углеводородов (УВ) из различных отходов топливно-энергетического комплекса могут проникать и в почву. В результате в почвах складывается определенный комплекс УВ всевозможных классов, находящихся в разных агрегатных состояниях, что не благоприятно сказывается на фауне и флоре данного региона [6]. Следует отметить, что комплекс отходов топливно-энергетического комплекса УВ очень сложен по составу и содержит тысячи индивидуальных компонентов, различающихся физическими, химическими и токсикологическими свойствами [7]. Попадая в почвы, УВ подвергаются сорбции органическим и минеральным веществом почв [8]. При высоком содержании органического вещества процессы сорбции усиливаются, и доступность УВ для биодegradации существенно снижается [9, 10]. Интенсивность аккумуляция УВ в почвах связана и с гранулометрическим составом почв. В песчаных почвах выявлены слабые уровни накопления этих соединений. В то же время УВ могут проникать в нанопоры почв, где их доступность микроорганизмам уменьшается [11].

Согласно европейскому законодательству (Директива Европейского Парламента и Совета Европейского Союза 2008/98/ЕС), существует приоритетность методов управления отходами. В этом законодательстве указано, что наиболее приемлемым вариантом утилизации отходов является их использование в строительных и других материалах [12].

Неограниченными возможностями использования отходов производств обладает отрасль, производящая строительные керамические материалы [13–17]. Это объясняется крупными масштабами строительного комплекса, его материалоемкостью и номенклатурой изделий [13].

Опыт передовых зарубежных стран показал техническую возможность по замещению природного традиционного сырья различными видами отходов, применение которых еще и является ин-

струментом защиты природной среды от загрязнения [12–15].

За счет вовлечения многотоннажных отходов в производство керамических материалов массового потребления, к которым относится керамический кирпич, возможно кардинально изменить параметры сырьевой базы России, что способствует также снижению экологической напряженности в регионах [18–21].

Цель работы:

(а) снижение химического загрязнения окружающей среды за счет использования многотоннажных отходов топливно-энергетического комплекса;

(б) получение керамического кирпича на основе отходов горючих сланцев: межсланцевой глины, используемой в качестве глинистой связующей и горелых пород, используемых в качестве отощителя и выгорающей добавки;

(в) исследовать направленность и последовательности протекания химических реакций при обжиге керамического кирпича из отходов горючих сланцев без применения природного традиционного сырья.

**Исследования направленности и последовательности протекания химических реакций при обжиге.** Исследуемые отходы горючих сланцев имеют высокое содержание углерода: 7.73 в межсланцевой глине и 18.32 в горелых породах, а содержание органики (п.п.п.) соответственно равны в межсланцевой глине 10–18, а в горелых породах 15–20%. Получение безобжиговых строительных материалов на основе портландцемента и отходов топливно-энергетического комплекса не делает изделия экологически безопасным, так как органические вещества и другие вредные элементы не выгорают и не вступают в химические реакции.

Таким образом, на основе отходов топливно-энергетического комплекса можно получить только обжиговый экологически чистый строительный материал. Кроме того, исследования показали повышенное содержание в межсланцевой глине и горелых породах теплотворной способности: соответственно 1100 и 1900 ккал/кг. Повышенная те-

плотворная способность в исследуемых материалах позволит их частично использовать в качестве выгорающих добавок.

Выгорающие добавки, вводимые в кирпич: уголь, антрацит и другие способствуют не только обжигу внутри материала, но также равномерному спеканию керамического черепка [23, 24]. При выгорании органической добавки выделяется небольшое количество сопутствующих газов, что приводит к уплотнению стенок вокруг каждой частички, а в итоге повышает прочность всего изделия [24, 25].

Исследования направленности и последовательности протекания химических реакций при обжиге керамических материалов были изучены в интервале температур 300–1150°C. Оптимальным составом в представленной работе является состав, мас. %: межсланцевая глина – 65, горелые породы – 35.

По связующей способности легкоплавкая межсланцевая глина относится к группе пластичные – она может связать не более 40% отощителей. Поэтому, в исследуемом составе содержание горелой породы – 35%. Связующая способность глин определяет возможность сохранять пластичность при смешивании с непластичными материалами и выражается в том, что она может не только связать частицы непластичных материалов (песка, шамота и пр.), но и образовывать при высыхании достаточно прочное изделие.

Изучение механизма и кинетики выгорания органических веществ в работах [25–28] показало, что процессы горения углерода, начавшиеся на поверхности изделий, при 330–425°C распространяются внутрь, и его интенсивность находится в обратной зависимости от размера и плотности образца.

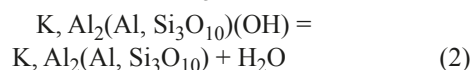
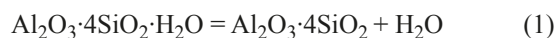
При 600–900°C восстановительная среда интенсифицирует происходящие процессы образования керамики, а при 800°C заканчивается аморфизация глинистых материалов и разложение карбонатов [25–28].

Для исследования формирования структуры изделий при обжиге исследуемого материала нами были выбраны некоторые основные реакции, про-

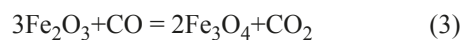
текающие в керамических материалах при температурах до 1050°C и связанные с переносом массы [25–28]:

В настоящей работе изучались следующие возможные реакции при термообработке керамических материалов.

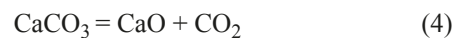
I. Реакция дегидратации монтмориллонита и гидрослюды (содержание монтмориллонита в межсланцевой глине, гидрослюды в горелых породах и межсланцевой глине) [25–28]:



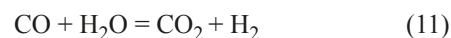
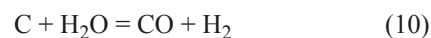
II. Реакции восстановления оксидов железа.



III. Реакции, связанные с разложением карбонатов кальция и магния



IV. Реакции горения углерода



Качественной мерой возможности химических реакций, протекающих в керамических материалах, является величина (отрицательный знак) энергии Гиббса [29–31]. Номера полученных уравнений соответствуют номерам реакций, приведенных на рис. 1 [28–31].

Разложение гидрослюды становится термодинамически возможным, начиная с температуры 600°C [реакция (2)] [28–31]. Выделяющиеся из глинистого материала газы изменяют создаваемую среду обжига не только разбавляя ее, но и вступая в известную реакцию [реакция (11)].

Активирующее действие восстановительной среды на разрушение глинистых минералов и карбонатных примесей, а также физико-химические процессы структурообразования объясняются тем, что закись железа при низких температурах (600–700°C) реагирует с основными глинообра-

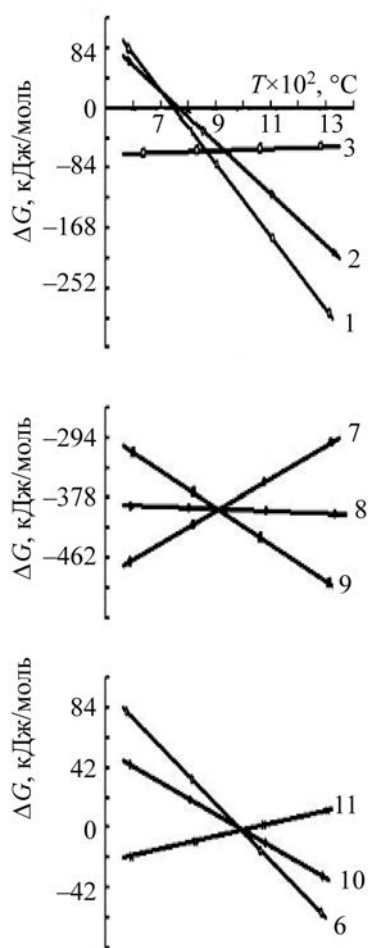


Рис. 1. Зависимость  $\Delta G$  исследуемых реакций от температуры обжига (номера кривых соответствуют номерам реакции в тексте).

зующимися оксидами, разрушая их кристаллическую структуру и образуя при этом первичные, в основном, малостабильные комплексы и соединения в системе  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  – герцинит, однокальциевый феррит  $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , фаялит  $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ , алюминат кальция, гематит и др. [29–31].

Закись железа – вюстит ( $\text{FeO}$ ) является конечным членом в ряду оксидов железа. Его химический состав отвечает формуле  $\text{FeO}$ , но он обычно содержит повышенное количество кислорода. При этом многие авторы [29–31] ставят под сомнение сам факт устойчивого существования фазы, точно отвечающей стехиометрическому составу. Кристаллизуется вюстит в кубической системе (решетка типа каменной соли) [29–31]. Температура

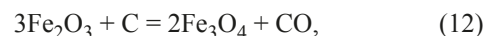
плавления  $1377^\circ\text{C}$ , устойчив при температуре  $570^\circ\text{C}$ . Ниже этой температуры он распадается на  $\text{Fe}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Этот распад происходит очень медленно и поэтому вюстит, образующийся при высоких температурах, может сохраняться в материалах при достаточно быстром охлаждении до комнатной температуры [29–31].

Многочисленные исследования показали, что концентрация кислорода в керамических материалах бывает часто выше концентраций равновесных с углеродом, вследствие чего, при охлаждении материала наряду с оксидами железа образуется и оксид углерода.

Для оксида железа известны полиморфные модификации: устойчивая  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  или гематит и неустойчивая  $\beta$  модификация – магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [29].  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  образуется при нагревании  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в окислительной среде при  $220^\circ\text{C}$ . Было установлено, что при этом превращении магнитные свойства и кристаллическая решетка исходного магнетита остаются неизменными [29].

При температуре  $550^\circ\text{C}$  происходит потеря магнитных свойств и изменение решетки, что связано с переходом  $\beta$  фазы в устойчивую –  $\alpha$  форму. Гематит кристаллизуется в гексагональной системе, плотность его  $5.25 \text{ г/см}^3$ ; температура плавления  $1565^\circ\text{C}$ , плавится с разложением, которое начинается примерно при  $1100^\circ\text{C}$ .

Магнетит – железная шпинель ( $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), является конечным членом в ряду железосодержащих шпинелей [29]. По своему химическому составу он редко отвечает стехиометрической формуле, так как содержание железа изменяется в довольно широких пределах. Кристаллизуется в кубической решетке, плотность его  $5.13\text{--}5.20 \text{ г/см}^3$ , хрупкий не пластичный. Температура плавления  $1538^\circ\text{C}$  (плавится с разложением). Магнетит в ряду оксидов железа занимает промежуточное положение и в связи с этим может образоваться либо за счет восстановления оксидов железа углеродом или другими восстановителями [29]: [реакции (3), (12)]:



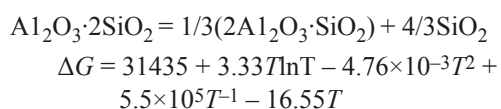
либо в результате разложения или окисления закиси железа при температурах ниже  $570^\circ\text{C}$  [29].



До 1000°C обычно разлагается кальцит. Некоторые авторы это разложение отмечают при 887°C [29, 32, 33] [реакция (4)].

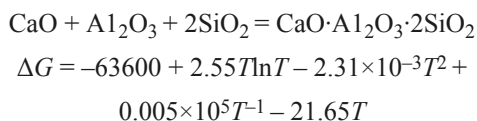
При повышении температуры обжига до 1000°C происходит образование более сложных соединений (геленит, анортит, муллит), которые придают изделию высокую механическую прочность.

Превращению метакаолинита в муллит, которое становится термодинамически возможным выше температуры 962°C, способствует также появление жидкой фазы (950°C) [30–33]:

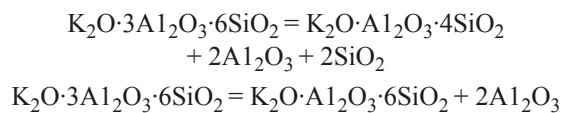


Муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) – устойчивое единственное соединение в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$  [30–33]. Силлиманит и андалузит ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) стабильны только в земной коре, а при нагревании распадаются на муллит и кремнезем. Кристаллизуется муллит в ромбической системе, плотность его 3.0–3.15 г/см<sup>3</sup>, температура плавления 1850–1910°C. Именно муллит придает керамическим материалам необходимые свойства.

Анортит – полевой шпат ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), является конечным членом в ряду плагиоклазов и поэтому обладает всеми свойствами, присущими полевошпатовым минералам. Этот алюмосиликат полиморфен и, кроме анортита, известны ещё две его неустойчивые модификации [29]. В составе керамических материалов встречается только устойчивая модификация анортита, он, как и муллит, улучшает физико-механические показатели изделия. Образуется анортит в высокоглиноземистых расплавах при наличии оксида кальция и оксида кремния [29–33]:



В интервале температур 950–1000°C происходят также реакции дегидратации и разложения слюдястых минералов [2, 15–17]:



При 1000–1050°C начинается второй этап усадки, который обусловлен наличием в исходном сырье кальцита. Более значительная усадка в области максимальных температур (1050–1100°C) свидетельствует об интенсивном образовании жидкой фазы, где под влиянием сил поверхностного натяжения происходит сближение частиц и уплотнение материала. Остывший расплав переходит в стекло, цементирующее частицы твердых фаз. С другой стороны, жидкая фаза растворяет частицы твердых фаз, и из расплава выделяются новые термодинамически устойчивые кристаллические фазы. Около 60% химического состава шихты составляет  $\text{SiO}_2$ , поэтому в формировании структуры, обеспечивающей требуемые физико-механические свойства кислотоупоров, важную роль играют полиморфные превращения кремнезема. Образование кристобалита в образцах происходит при 1050°C в восстановительной среде, очевидно из аморфного кремнезема.

Кристаллизация кристобалита из аморфного кремнезема сопровождается образованием крупных пористых пор, а при образовании кристобалита в результате полиморфных превращений кварца происходит увеличение объема. Поэтому, пористость керамических образцов при восстановительном обжиге выше. Возможной причиной снижения содержания кристобалита в восстановительной среде является процесс карбидообразования [29–33]. Проведенные исследования показывают, что восстановительная среда при обжиге керамических материалов способствует понижению температуры дегидратации глинистых материалов, разложению карбонатов, образованию муллита и процессу карбидообразования.

На основе анализа результатов исследований особенностей структурообразования керамических материалов из отходов горючих сланцев предложена схема процесса формирования прочной структуры образцов и выделены три периода обжига.

**В первом периоде** (до температуры 950°C) появляется первичный расплав и участки, отличающиеся пористой (вспученной) структурой. Происходит локальное уплотнение структуры вследствие кратковременных вспышек при сго-



**Таблица 1.** Физико-механические показатели керамического кирпича

| Показатель  | Составы |      |
|---|---------|------|
|   | 1       | 2    |
| Пластичность керамической шихты (безразмерная величина) | 25      | 15   |
| Время сушки необожженного кирпича, час                  | 80      | 60   |
| Усадка высушенного кирпича-сырца (полуфабриката)        | 6.8     | 5.8  |
| Физико-механические показатели керамического кирпича    |         |      |
| Плотность, кг/м <sup>3</sup>                            | 1740    | 1880 |
| Морозостойкость, циклы                                  | 22      | 37   |
| Механическая прочность при сжатии, МПа                  | 11.2    | 17.4 |
| Механическая прочность при изгибе, МПа                  | 2.1     | 3.3  |
| Усадка, %   | 7.8     | 7.2  |
| Теплопроводность, Вт/(м·°С)                             | 0.52    | 0.68 |
| Термостойкость, циклы                                   | 3       | 4    |
| Кислотостойкость, %                                     | 80.2    | 85.4 |

рании частиц остаточного углерода, это характеризует начало структурообразования материала. Участки расплава окружены аморфизованными глинистыми компонентами и сферическими стекловидными частицами, сферическими частицами сложного состава, стеклом различной формы, зернами измененного полевого шпата и кварца.

**Второй период** (950–1050°С) характеризуется как и в работах [32, 33] уплотнением структуры керамических материалов в результате контактного спекания сферического стекловидного вещества, частиц аморфизованных глинистых агрегатов и других составляющих глиняной смеси, а также слиянием крупных пор в более мелкие и утолщением межпоровых стенок и перегородок. Спекание частиц в точках их контактов интенсифицируется в восстановительной среде, создаваемой сгоранием остатков органики, что обуславливает развитие некоторой пористости в центральной части керамических материалов. В этом периоде обжига возрастает прочность керамики, вследствие расплавления в первичном щелочно-железистом расплаве глинистых минералов и аморфизованных глинистых веществ, стеклофазы, полевого шпата и образования тонкопленочного, тонкодисперсного, короткопризматического муллита, который в отдельных случаях имеет зачаточные центры кристаллизации, а также небольшого прорастания

тонких нитевидных кристаллов муллита в стекле, выполняющих роль микроарматуры.

**В третьем периоде** (1050–1150°С) структура керамических материалов упрочняется за счет уплотнения и образования тонкого и пористого стекловидного слоя, покрывающего стенки пор и межпоровые перегородки, которые были представлены ранее (при более низких температурах) аморфизованным глинистым веществом.

В этом периоде обжига происходит интенсивная муллитизация [34, 35]. В алюмосиликатном стекле, образованном в результате плавления аморфизованных глинистых веществ, глинистых минералов и полевого шпата, закристаллизованный в виде беспорядочного войлока из тонких волокон и призм муллит обеспечивает армирование стекла и служит совместно с ним прочным структурным каркасом керамики. Кроме того, муллит в виде радиально-лучистых тонких игольчатых кристаллов образуется в сферических стекловидных частицах.

Интенсифицируется процесс слияния мелких пор в более крупные, и они приобретают более устойчивую, округлую форму [34, 35]. Поры, в основном, изолированные. Наблюдаются также поры в виде капилляров. Стенки капиллярных пор, образованные стеклом пронизанным муллитом, дополнительно упрочняют пористую структуру керамики.

Третий период является определяющим в формировании фазового состава и прочной структуры кислотоупоров, он обеспечивает их высокие эксплуатационные свойства. Основными структурообразующими компонентами керамики на этой стадии обжига являются пористое стекло, муллит, сферические стекловидные частицы, сферические частицы сложного состава, кварц и полевой шпат.

В табл. 1 приведены физико-механические показатели кирпича, обожженного при температуре 1050°C.

Как видно из табл. 1, введение в составы керамических масс горелых пород значительно повышает основные физико-механические показатели кирпича.

### ВЫВОДЫ

(а) На основе многотоннажных отходов топливно-энергетического комплекса получен экологичный керамический кирпич.

(б) Получен керамический кирпич на основе отходов горючих сланцев: межсланцевой глины, используемой в качестве глинистой связующей и горелых пород, используемых в качестве отощителя и выгорающей добавки;

(в) Исследованы направленность и последовательность протекания химических реакций при обжиге керамических материалов из отходов горючих сланцев без применения природного традиционного сырья.

(г) На основе анализа результатов исследований особенностей структурообразования керамических материалов предложена схема процесса формирования прочной структуры образцов из отходов горючих сланцев, выделены три периода обжига.

В первом периоде (до температуры 950°C) появляется первичный расплав и участки, отличающиеся пористой (вспученной) структурой. Происходит локальное уплотнение структуры вследствие кратковременных вспышек при сгорании частиц остаточного углерода, это характеризует начало структурообразования материала.

Второй период (950–1050°C) характеризуется уплотнением структуры керамических материалов в результате контактного спекания сферического

стекловидного вещества, частиц аморфизованных глинистых агрегатов и других составляющих глиняной смеси, а также слиянием крупных пор в более мелкие и утолщение межпоровых стенок и перегородок.

В третьем периоде (1050–1150°C) структура керамических материалов упрочняется за счет уплотнения и образования тонкого и пористого стекловидного слоя, покрывающего стенки пор и межпоровые перегородки, которые были представлены ранее (при более низких температурах) аморфизованным глинистым веществом.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кайракбаев, А.К., Абдрахимов, В.З., *Уголь*, 2020, № 3, с. 76.
2. Абдрахимов, В.З., *Экономика строительства*, 2020, № 1, с. 64.
3. Абдрахимов, В.З., *кол. пром. произв-ва*, 2019, № 4, с. 25.
4. Абдрахимов, В.З., *Биологическая совместимость: человек, регион, технологии*. 2019, № 3, с. 71.
5. Абдрахимов, В.З., *Уголь*, 2018, № 10, с. 76.
6. Геннадиев, А.Н., Пиковский, Ю.И., Цибарт, А.С., *Почвоведение*, 2015, № 10, с. 1195.
7. Mao, D., Lookman, R., Van de Weghe, H., Weltens, R., Vanermen, G., De Brucker, N., Dies, L., *Chemosphere*, 2009, vol. 77, no 1, p. 1508.
8. Barnes, D.L., Chuvilin, E., *Soil Biol*, 2009, vol. 16, p. 263.
9. Liu, P.G., Chang, T.Ch., Chen, Ch.-H., Wang, M.-Zh., Hsu, H.-W., *Int. Biodeterior. Biodegrad*, 2013, vol. 85, p. 661.
10. Wu, G., Zhu, X., Ji, H., Chen, D., *Chemosphere*, 2015, vol. 119, p. 242.
11. Huesemann, M.H., Hausmann, T.S., Fortman, T.J., *Bio-degradation*, 2014, vol. 15, p. 261.
12. Абдрахимов, В.З., *Экол. пром. произв-ва*, 2020, № 1, с. 10.
13. Абдрахимов, В.З., Абдрахимова, Е.С., *Экол. хим.*, 2017, Т. 26, № 5, с. 285.
14. Абдрахимов, В.З., Абдрахимова, Е.С., *Экол. хим.*, 2019, Т. 28, № 4, с. 224.
15. Кайракбаев, А.К., Ильина, Ж.П., Абдрахимов, В.З., *Экол. хим.*, 2018, Т. 27, № 6, с. 340.
16. Абдрахимов, В.З., Абдрахимова, Е.С., *Экол. хим.*, 2018, Т. 27, № 1, с. 49.

17. Абдрахимов, В.З., Абдрахимова, Е.С., *Экол. хим.*, 2017, Т. 26, № 4, с. 190.
18. Абдрахимов, В.З., Кайракбаев, А.К., Абдрахимова, Е.С., *Экол. пром. России*, 2020, Т. 24, № 3, с. 14.
19. Абдрахимов, В.З., *Изв. вузов. Строительство*, 2019, № 8, с. 37.
20. Кайракбаев, А.К., Абдрахимов, В.З., Абдрахимова, Е.С., *Новые огнеупоры*, 2019, № 6, с. 17.
21. Абдрахимов, В.З., *Строительство и реконструкция*, 2019, № 2, с. 81.
22. Абдрахимов, В.З., *Бурение и нефть*, 2019, № 3, с. 52.
23. Abdrakhimov, V.Z., Abdrakhimova, E.S., *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2019, vol. 53, no. 4, p. 703.
24. Кайракбаев, А.К., Абдрахимов, В.З., Абдрахимова, Е.С., *Стекло и керамика*, 2019, № 2, с. 15.
25. Токарев, С.А., Петров, В.П., *Изв. вузов. Строительство*, 2001, № 5, с. 20.
26. Абдрахимова, Е.С., Абдрахимов, В.З., *Ж. прикл. хим.*, 2012, Т. 85, Вып. 8, с. 1247.
27. Абдрахимов, В.З., Рошупкина, И.Ю., Абдрахимова, Е.С., *Кокс и химия*, 2012, № 11, с. 35.
28. Абдрахимов, В.З., Абдрахимова, Е.С., *Кокс и химия*, 2011, № 11, с. 46.
29. Литвинова, Т.И., Пирожкова, В.П., Петров, А.К., *Петрография неметаллических включений*, Москва: Металлургия, 1971, 184 С.
30. Бабушкин, В.И., Матвеев, Г.В., Мчедлов-Петросян, О.П., *Термодинамика силикатов*, Москва: Стройиздат, 1972, 350 с.
31. Куколев, Г.В., *Химия кремния и физическая химия силикатов*, Москва: Высшая школа, 1966, 464 С.
32. Сайбулатов, С.Ж., Сулейменов, С.Т., Ралко, А.В., *Золотокерамические стеновые материалы*, Алма-Ата: Наука, 1982, 292 С.
33. Сулейменов, С.Т., *Физико-химические процессы структурообразования в строительных материалах и минеральных отходах промышленности*, Москва: Манускрипт, 1996, 98 С.
34. Кингери, У.Д., *Введение в керамику*, Москва: Наука, 1964, 529 С.
35. Забдрахимова, Е.С., Абдрахимов, В.З., *Ж. неорг. хим.*, 2007, Т. 52, № 3, с. 395.

## The Use of Waste Oil Shale in the Production of Ceramic Materials

V. Z. Abdrakhimov<sup>a\*</sup> and E. S. Abdrakhimova<sup>b\*\*</sup>

<sup>a</sup> Samara State University of Economics, Samara, 443090 Russia

\*e-mail: priem@sseu.ru

<sup>b</sup> Samara State University, Samara, 443086 Russia

\*\*e-mail: priem@ssau.ru

**Abstract**—Currently, one of the main chemical “pollutants” of the environment is the fuel-power complex – emissions (48% of all emissions), wastewater discharges (36% of all discharges) and solid waste generation (30% of all solid pollutants are chemical pollutants of the soil). The waste of oil shale studied in this paper belongs to the waste of the fuel and energy complex. The experience of advanced foreign countries has shown the technical ability to replace traditional natural raw materials with various types of waste, the use of which is also a tool for protecting the natural environment from pollution. In this work, ceramic bricks are obtained on the basis of waste oil shale: inter-shale clay used as a clay binder and burnt rocks used as a desiccant and burnout additive;

The paper presents studies of the direction and sequence of chemical reactions during the firing of ceramic materials from waste oil shale without the use of natural traditional raw materials. Based on the research, a scheme of the process of forming a solid structure of samples from waste oil shale is proposed, and three firing periods are identified.

**Keywords:** inter-shale clay, burning rocks, ceramic material, orientation reactions, montmorillonite, hydromica, iron oxide, fayalite