

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Национальный
исследовательский технологический университет «МИСИС»

На правах рукописи

Шайхислам Гулшат

ПОЧВОГРУНТЫ НА ОСНОВЕ ОКИСЛЕННОГО КАМЕННОГО И
БУРЫХ УГЛЕЙ ДЛЯ БИОЛОГИЧЕСКОЙ
РЕКУЛЬТИВАЦИИ НАРУШЕННЫХ ЗЕМЕЛЬ

Специальность 1.6.21 – «Геоэкология»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
кандидат технических наук, научный сотрудник
НУИЛ «Физико-химия угля» НИТУ МИСИС
Соловьев Тускул Михайлович

Москва, 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1 Основные подходы к биологической рекультивации нарушенных земель .	9
1.1 Современное состояние проблемы рекультивации нарушенных земель в горнодобывающей промышленности.....	9
1.2 Опыт биологической рекультивации нарушенных земель в России и за рубежом	14
1.2.1 История развития рекультивации нарушенных земель	14
1.2.2 Современные методы повышения эффективности биологической рекультивации нарушенных земель.....	15
Глава 2 Объекты и методы исследований	23
2.1 Объекты исследований	23
2.2 Методы исследований.....	28
2.2.1 Определение валового содержания макро- и микроэлементов в компонентах модифицированных техноземов и почвогрунтов.....	28
2.2.2 Определение выхода водорастворимых веществ и состава водных вытяжек компонентов модифицированных техноземов и почвогрунтов.....	30
2.2.3 Методы активации углей для повышения выхода гуминовых кислот.....	31
2.2.4 Определение биологической активности почвогрунтов, модифицированных техноземов и гуматов калия в лабораторных условиях	34
Глава 3 Оценка состава и свойств компонентов модифицированных техноземов для биологической рекультивации	37
3.1 Валовое содержание макро- и микроэлементов.....	37
3.2 Исследование состава и свойств водных вытяжек	46
Глава 4 Почвогрунты на основе углей и отходов их сжигания.....	58
4.1 Влияние методов активации угля на выход гуминовых веществ.....	58
4.2 Получение почвогрунтов на основе окисленного каменного и бурых углей, а также отходов их сжигания.....	60
4.3 Исследование состава и свойств водных вытяжек почвогрунтов	63

Глава 5 Исследование биологической активности модифицированных техноземов	76
5.1 Лабораторные исследования биологической активности модифицированных техноземов.....	76
5.2 Исследование биологической активности гуматов, выделенных из окисленного каменного и бурых углей	81
5.3 Испытание модифицированных техноземов в полевых условиях	88
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	96
ПРИЛОЖЕНИЕ А	111

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Восстановление техногенно-нарушенных природных ландшафтов является одной из важных проблем добычи полезных ископаемых. Широкое использование открытой разработки месторождений полезных ископаемых приводит к деградации рельефа местности, ликвидации плодородных почв, изменению и уничтожению растительных сообществ. На данный момент общая площадь нарушенных земель, образованных в результате добычи полезных ископаемых, на территории РФ составляет более 1,7 млн га. При этом, по данным Росприроднадзора, в настоящее время ежегодно рекультивируется около 40 тыс. га нарушенных земель, что существенно ниже прироста площадей, вновь формирующихся при разработке месторождений полезных ископаемых, техногенных участков.

Важным этапом рекультивации нарушенных земель является восстановление их плодородия для формирования устойчивого почвенно-растительного покрова. Для этого в основном применяют плодородный слой почвы или техноземы, состоящие из потенциально плодородных вскрышных пород. Однако объём плодородных почв, имеющих на предприятиях, зачастую бывает недостаточным для восстановления всей площади нарушенных земель, а существующие потенциально плодородные вскрышные породы не всегда обеспечивают необходимую биологическую активность из-за нехватки гумуса и агрохимически важных элементов.

Поэтому, в настоящее время, особую актуальность приобретают природоподобные технологии рекультивации нарушенных земель, основанные на использовании вторичных ресурсов предприятий для создания модифицированных техноземов с высокой биологической активностью. В известных работах Шкутникова Д.В., Озерского Д.А., Шульгина А.В., Шкуратника В.Л., Эпштейн С.А., Никитиной И.М. и Фоменко Н.А. предложены способы рекультивации нарушенных земель с применением торфа, осадков сточных вод, золошлаковых

отходов (ЗШО), окисленных углей и т.д. Применение вторичных ресурсов горнодобывающих предприятий для рекультивации нарушенных земель позволит не только ликвидировать накопленные промышленные отходы и снизить экологическую нагрузку на окружающую среду, но и обеспечит планомерный переход предприятий к экономике замкнутого цикла.

В связи с этим вовлечение некондиционных или низкосортных углей и отходов их сжигания как компонентов модифицированных техноземов для биологической рекультивации нарушенных земель является актуальной научной задачей.

Цель работы заключается в обосновании состава и способа получения экологически безопасных почвогрунтов на основе бурых или окисленных каменных углей и отходов их сжигания как компонентов модифицированных техноземов для биологической рекультивации нарушенных земель.

Идея работы заключается в улучшении качества техноземов для биологической рекультивации путем использования почвогрунтов на основе бурых или окисленных каменных углей, являющихся источником гуминовых кислот, а также отходов сжигания углей, выступающих в качестве активатора гуминовых кислот и поставщика агрохимически важных элементов.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Окисленные каменные угли, золошлаковые отходы и вскрышные породы Распадского разреза характеризуются низкой вымываемостью, и низким содержанием как валовых, так и водорастворимых форм потенциально опасных элементов таких как мышьяк, кадмий, кобальт, хром, ртуть, ванадий, молибден. В связи с чем они могут быть использованы в качестве экологически безопасного сырья для целей биологической рекультивации нарушенных земель.

2. Почвогрунты на основе окисленного каменного или бурых углей и золошлаковых отходов, полученные с использованием ультразвуковой или механохимической активации, характеризуются высоким содержанием гуминовых веществ и мобильных форм агрохимически важных элементов, таких как калий,

натрий, магний, кальций и фосфор, что определяет возможность их применения для получения модифицированных техноземов.

3. Лабораторные и полевые испытания показали, что внесение почвогрунтов, полученных из окисленных каменных углей Распадского разреза и отходов их сжигания в равном массовом соотношении, в техноземы в количестве от 10 % до 30% обеспечивает повышение энергии прорастания многолетних травяных культур и количества зеленой фитомассы, а также не создает рисков загрязнения водных объектов.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждаются: использованием для экспериментальных исследований представительных проб вскрышных пород (породы суглинок и четвертичных отложений) и окисленного каменного угля разреза «Распадский», бурых углей Канско-Ачинского бассейна, а также золошлаковых отходов угольной котельной разреза «Распадский», ТЭЦ и ГРЭС Красноярского края; значительным объемом экспериментальных исследований с использованием стандартных методов оценки базовых показателей углей, вымываемости вскрышных пород, золошлаковых отходов и углей, биологической активности техноземов, а также хорошо апробированных методик оценки макро- и микроэлементного состава вскрышных пород, углей, золошлаковых отходов и их водных вытяжек; удовлетворительной сходимостью результатов; применением современного аналитического и аппаратного оборудования с высокими метрологическими характеристиками.

Методы исследований, использованные в работе: стандартные методы оценки содержания фтора, мышьяка, ртути и общей серы в пробах вскрышных пород, угля и золошлаковых отходов; спектральные методы определения элементного состава; титриметрические методы анализа; метод капиллярного электрофореза с использованием системы «Капель-105М» для определения анионного состава в водных вытяжках; стандартные методы для определения биологической активности почвогрунтов и модифицированных техноземов.

Научная новизна работы:

1. Показано, что применение почвогрунтов на основе окисленных каменных углей разреза «Распадский» или бурых углей Канско-Ачинского бассейна совместно с отходами сжигания позволяет существенно повысить биологическую активность техноземов. Эффективность почвогрунтов обусловлена высоким содержанием гуминовых веществ и мобильных форм агрохимически важных элементов, таких как магний и марганец;

2. Выявлена закономерность повышения биологической активности модифицированного технозема при увеличении содержания гуминовых кислот в составе углей.

3. Установлено, что увеличение в составе почвогрунтов доли окисленного каменного или бурых углей до 50 % приводит к повышению биологической активности модифицированных техноземов и снижению рисков загрязнения водных объектов такими элементами как медь, ванадий, хром, кобальт и мышьяк.

Практическая значимость и реализация результатов.

Полученные в рамках диссертационной работы результаты лабораторных исследований почвогрунтов на основе окисленных каменных углей разреза АО «Разрез Распадский» и отходов их сжигания переданы в СибГИУ, и были использованы при проведении полевых испытаний на экологическом полигоне, находящемся на АО «Разрез Распадский» под г. Междуреченском в Кемеровской области.

Апробация работы. Основные научные и практические результаты диссертационной работы были доложены на VI Международной научной конференции «Новые материалы и технологии в условиях Арктики» (27-29 ноября 2023 г., г. Якутск); VI Международной научно-технической интернет конференции «Защита окружающей среды от экотоксикантов: международный опыт и российская практика» (9 апреля 2024 г., Уфа); 6-й конференции Международной научной школы академика РАН К.Н. Трубецкого «Проблемы и перспективы комплексного освоения и сохранения земных недр» (17-21 июня 2024 г., Москва);

XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (7-12 октября 2024 г., пгт Сириус); научно-практической конференции «Рекультивация нарушенных земель: технологии, эффективность и биоразнообразие» (1-3 октября 2024 г., Новокузнецк - Междуреченск); 8-й конференция молодых ученых «Почвоведение: Горизонты будущего» (16-20 сентября 2024 г., Москва).

Публикации. Основные положения и результаты работы представлены в 12 печатных публикациях, в том числе 5 – в научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки, из них 4 – в научных журналах, индексируемых в базе данных Scopus, и 1 – в научных журналах, индексируемых в базе данных Web of Science.

Структура диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка используемой литературы из 126 источников и 1 приложения, содержит 47 рисунков и 21 таблицу.

Глава 1 Основные подходы к биологической рекультивации нарушенных земель

1.1 Современное состояние проблемы рекультивации нарушенных земель в горнодобывающей промышленности

Разработка месторождений полезных ископаемых неизбежно сопровождается образованием нарушенных земель, что связано с выемкой горных пород, складированием вскрышных и пустых материалов, строительством инфраструктуры и размещением отходов производства [1–3]. Эти территории утрачивают природную структуру почв, плодородно-растительный покров и становятся непригодными для использования без целенаправленного вмешательства. Масштабы нарушений особенно велики при открытой добыче, что делает рекультивацию таких земель важной экологической и социально-экономической задачей [4, 5].

Как видно из рисунка 1, в год примерно образуется около 100 тыс. га нарушенных земель, при этом рекультивируется только около 50-40 тыс. га. В последние годы наблюдается уменьшение объемов рекультивации нарушенных земель [6, 7]. Низкие темпы рекультивации нарушенных земель на горнодобывающих участках приводят не только к увеличению площадей нарушенных земель, но и к накоплению значительных объёмов отходов [1, 8–10].

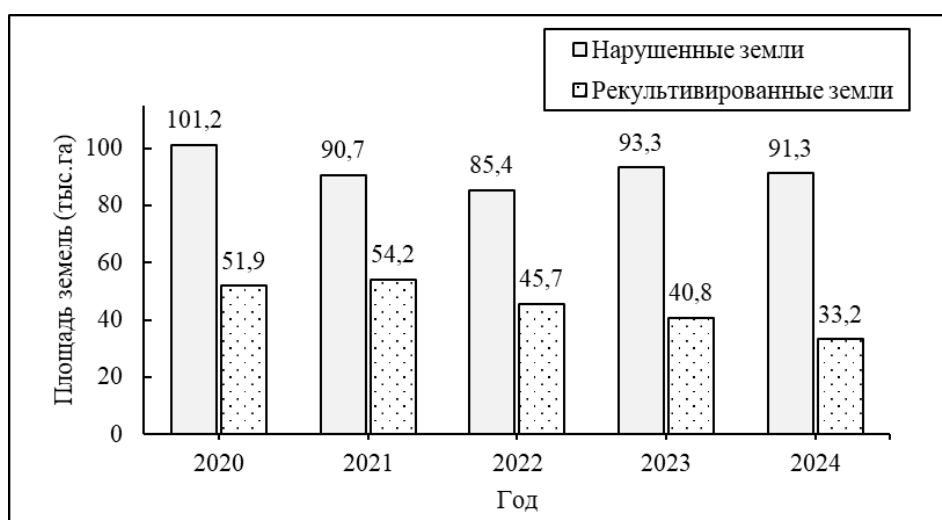


Рисунок 1 – Динамика рекультивации нарушенных земель, образующихся при разработке полезных ископаемых [11]

В настоящее время, общая площадь нарушенных земель, сформированных в результате добычи и переработки полезных ископаемых, на территории РФ составляет более 1 миллиона га (рисунок 2) [7, 12]. За последние 5 лет площадь нарушенных земель в абсолютных значениях увеличилась: с 862,9 тыс. га до 1742,8 тыс. га.

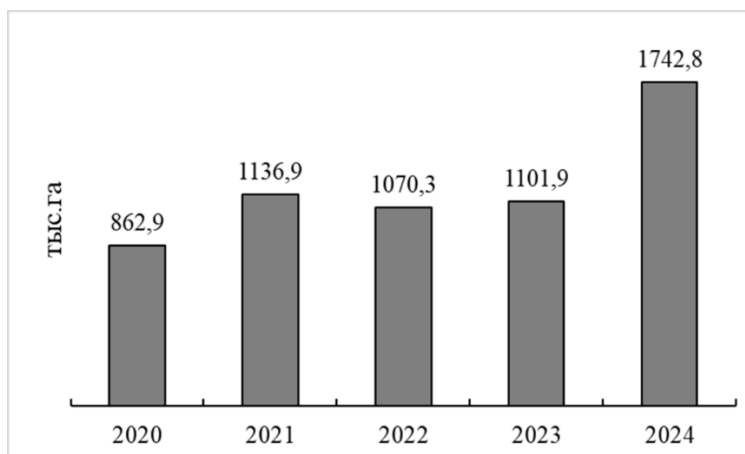


Рисунок 2 – Площадь нарушенных земель при разработке месторождений полезных ископаемых в России за 2020-2024 гг. по данным Росприроднадзора

Одним из основных источников техногенного воздействия являются отвалы вскрышных пород, золоотвалы и терриконы [13, 14]. Эти объекты представляют собой искусственно сформированные участки с низким содержанием гумуса, склонные к эрозии, выветриванию и самовозгоранию [15–17]. Отвалы могут классифицироваться на: внутренние — размещаются внутри выработанного пространства разреза; внешние — формируются за его пределами и, как правило, занимают значительные территории [6, 18–20]. В настоящее время, одним из актуальных проблем в горнодобывающей отрасли является разработка эффективной технологии рекультивации нарушенных земель с использованием вскрышных пород.

Рекультивация земель проводится согласно требованиям Постановления Правительства РФ от 10.07.2018 № 800 «О проведении рекультивации и консервации земель», и Приказу Минприроды России и Роскомзема от 22.12.1995 № 525/67 «Основных положений о рекультивации земель, снятии, сохранении и рациональном использовании плодородного слоя почвы» [21]. В общем понимании

рекультивация представляет собой совокупность мероприятий, направленных на восстановление агрохимических, физико-химических и биологических свойств нарушенных земель для последующего использования их в качестве сельскохозяйственных угодий, формирования лесных насаждений, а также улучшения экологического состояния окружающей среды [20–22].

Согласно ГОСТ 17.5.1.03-86, рекультивация нарушенных земель, как правило, состоит из двух этапов: технического и биологического [22–26]. Суммарную продолжительность технического и биологического этапов условно называют рекультивационным периодом, продолжительность которого может варьироваться от одного года до нескольких десятков лет в зависимости от степени нарушения земель и планируемого направления их дальнейшего использования [18, 27, 28].

На техническом этапе проводится выравнивание и формирование откосов и террас, обеспечивается устойчивость геологических тел к эрозионным и техногенным процессам, восстанавливается дренажная система и проводится перекрытие токсичных пород изолирующими слоями. Также может предусматриваться завоз инертных материалов, прокладка инженерных коммуникаций и подготовка территории к пригодному для сельхозпроизводства, строительства или других задач.

Биологический этап рекультивации направлен на восстановление плодородия, создание угодий и формирование культурфитоценозов для сельского, лесного и водного хозяйства [29–32].

На биологическом этапе рекультивации основное внимание уделяют поверхностному слою, так как его качество определяет возможность формирования почвенно-растительного покрова. Как правило, для биологической рекультивации применяют плодородный слой почвы или потенциально плодородные вскрышные породы в соответствии с ГОСТ Р 57446-2017 «Наилучшие доступные технологии. Рекультивация нарушенных земель и земельных участков. Восстановление биологического разнообразия» [28]. Все искусственно созданные почвоподобные

образования согласно классификации, разработанной в лаборатории рекультивации почв ИПА СО РАН, принято называть техноземами [33].

Классификацию вскрышных пород на пригодные, малопригодные и непригодные для рекультивации нарушенных земель проводят по содержанию гумуса, гранулометрическому составу, рН водной вытяжки, содержанию подвижного алюминия и обменного натрия, выходу водорастворимых веществ. В соответствии с ГОСТ 17.5.1.03-86 установлено, что для плодородного слоя почвы содержание гумуса должно составлять не менее 2%; выход водорастворимых веществ не более 0,2% от массы почвы; величина рН водной вытяжки 5,5–8,2; содержание подвижного алюминия не более 3 мг/100 г; содержание обменного натрия не менее 5 % от емкости поглощения; содержание фракции $< 0,01$ мм от 10 до 75 % [34].

Потенциально плодородные вскрышные породы должны соответствовать тем же требованиям, которые предъявляются для плодородных почв. Такие породы складироваться во временные отвалы и впоследствии применяются при технической и биологической рекультивации нарушенных земель для создания сельскохозяйственных угодий, лесных насаждений различного назначения.

Малопригодные породы классифицируются как по физическим, так и химическим показателям. К малопригодным по физическим свойствам относятся песчаные и глинистые породы, у которых содержание фракции $< 0,01$ мм составляет 0-10 % или свыше 75%. А к малопригодным по химическим свойствам относят кислые, средnezасоленные и солонцеватые породы, характеризующиеся выходом водорастворимых веществ 0,2-0,5%; рН водной вытяжки 3,5-5,5 и 8,0-9,0; содержанием подвижного алюминия 4-15 мг/100 г; содержанием обменного натрия 5-20% от емкости поглощения. Малопригодные породы могут быть использованы только после улучшения физических и химических показателей путем проведения специальных агротехнических мероприятий для создания земель сельскохозяйственного назначения и лесных насаждений.

К непригодным относятся сильнокаменистые скальные породы с сильноокислой или сильнощелочной средой их водной вытяжки, а также с высоким уровнем засоления [18, 22, 28]. В некоторых случаях такие породы могут быть использованы только после проведения специальной химической мелиорации (промывка, известкование, гипсование и т.д.).

Рекультивация с использованием плодородного почвенного слоя показывает хорошие результаты уже на 2–3 год. Однако объём плодородных почв, имеющихся на предприятиях, зачастую бывает недостаточным для восстановления всей площади нарушенных земель. Поэтому в качестве субстрата для проведения рекультивационных работ в основном используются потенциально плодородные или малопригодные вскрышные породы.

Одним из основных проблем при рекультивации нарушенных земель является низкое качество техноземов (вскрышных пород), используемых в качестве рекультивационного слоя [35–37]. Эти породы, как правило, характеризуются недостаточным содержанием гумуса, агрохимически важных веществ, высоким содержанием потенциально опасных макро- и микроэлементов, высокой засоленностью, сильноокислой или сильнощелочной средой их водных вытяжек вследствие чего они не обеспечивают оптимальных условий необходимых для роста и развития растений, а также могут представлять опасность окружающей среде [38–41]. По своему минеральному составу такие породы могут включать карбонатные, глинистые, песчанистые и сульфидсодержащие компоненты. Наибольшую угрозу для окружающей среды представляют породы, содержащие пирит и другие сульфиды, при их окислении образуется серная кислота, вызывающая явление кислотного дренажного выщелачивания [34]. Это приводит к закислению почв и водоёмов, способствует переходу тяжёлых металлов в подвижные формы и их последующему выносу в смежные экосистемы. В связи с этим восстановление нарушенных земель с применением низкокачественных техноземов требует дополнительных мероприятий по улучшению их агрохимических и физико-химических характеристик.

1.2 Опыт биологической рекультивации нарушенных земель в России и за рубежом

1.2.1 История развития рекультивации нарушенных земель

До 1950-х годов при рекультивации нарушенных земель применялись в основном технические методы, которые были направлены на выравнивание рельефа, засыпку карьеров и захоронение отходов добычи полезных ископаемых [42, 43]. С середины 20 века начали уделять внимание на восстановление почвенно-растительного покрова на нарушенных землях, и с этого момента начинается развитие биологического этапа рекультивации. Основными задачами биологического этапа рекультивации являются возобновление процесса почвообразования, повышение самоочищающей способности почвы и восстановление биоразнообразия на техногенно нарушенных территориях [42, 44].

Например, в Великобритании для восстановления плодородия нарушенных земель применялись минеральные удобрения: в основном фосфорные и азотные. Также проводилось известкование участков, у которых наблюдалось повышенная кислотность. В Германии, особенно в Нижнерейнском буроугольном бассейне, к началу 1970-х для восстановления структуры и микрофлоры почвы стали активно использовать совместно с минеральными органические удобрения (перепревший навоз, торф, компост) [45]. Помимо этого, широко использовались сидераты (люцерна, вика). В Китае, особенно в провинции Шаньси, массовая рекультивация нарушенных земель началась с 1980-х годов [9]. Создавались сельхозугодья, активно высаживались деревья. Вносились как минеральные, так и органические удобрения (перегной, компост) [37, 46, 47].

В России рекультивация получило начало в 1959 году, и к 1970-м годам стала массовым явлением [34, 48]. С 1971 по 1980 годы ежегодно восстанавливали более 70 тыс. га земель [49], применяя техническую и биологическую рекультивацию. Наибольшее распространение получило лесохозяйственное направление рекультивации, характеризующееся активным использованием механизированных способов посадки и ухода за лесными культурами [45]. Облесение техногенных

ландшафтов на территории месторождений нашей страны признано одним из наиболее эффективных методов биологической рекультивации — как с точки зрения экономической целесообразности, так и с учетом его высокого рекреационного потенциала [34, 45].

Для восстановления плодородия нарушенных земель в России в основном применялись минеральные удобрения: суперфосфат, аммиачная селитра, калийные соли [50]. Органические удобрения (навоз, торф, зеленые удобрения) применялись преимущественно в сельскохозяйственных районах с развитым животноводством [51]. В 1990-х объемы рекультивационных работ в России достигли пика, но затем резко сократились [52].

1.2.2 Современные методы повышения эффективности биологической рекультивации нарушенных земель

К основным материалам, способствующим восстановлению плодородия почвы и созданию благоприятных условий для роста растений, относятся минеральные и органические добавки [53-55]. Минеральные удобрения обычно состоят из тщательно подобранных питательных элементов, необходимых для полноценного роста и развития растений. Ключевыми среди них являются элементы группы NPK: N – азот, P – фосфор, K – калий [56, 57]. В качестве органических удобрений часто используются перегной, птичий помет, компост, а также природные ресурсы такие торф, бурый уголь, сапропель и т.д. [58].

Высокой эффективностью при проведении биологической рекультивации нарушенных земель также характеризуются биологические препараты [59, 60]. Например, препарат Biobert, созданный во Франции на основе торфа, бактериальных культур, стабилизирующих компонентов и семян, а также Agrobiol, разработанный в Германии на основе мицелий плесневого гриба пеницилла (*Penicillium*), стимулируют процесс переработки органических веществ, обогащая почву полезными макро- и микроэлементами. В результате чего улучшаются

плодородные свойства техноземов и создаются благоприятные условия для роста растений [58].

Для увеличения содержания гумуса, предотвращения эрозии, улучшения структуры и водопроницаемости техноземов высокую эффективность показало применение растений-сидератов. Благодаря развитой корневой системы сидераты способствуют разрыхлению и обогащению воздухом глинистых техноземов [61]. Одним из преимуществ применения сидератов также является их способность связывать атмосферный азот в форму, пригодную для усвоения растениями. В настоящее время, известны около 400 культур растений, которые могут быть использованы в качестве сидератов [61]. Наиболее популярны бобовые (горох, вика, клевер, люцерна, соя, чечевица и т.д.), злаковые (озимые пшеница, рожь, яровые ячмень, овес и т.д.), крестоцветные (горчица, рапс, редька масличная и т.д.) культуры.

В настоящее время особое внимание уделяется разработке инновационных подходов к рекультивации нарушенных земель, и особую значимость приобретают технологии, основанные на вовлечение в процесс рекультивации низкосортных твердых горючих ископаемых (торф, бурые угли), некондиционного сырья (окисленные каменные угли) и вторичных ресурсов (осадки сточных вод, золошлаковые отходы и т.д) [61–70]. Данные технологии привлекательны тем, что они позволяют горнодобывающим предприятиям использовать собственные ресурсы при рекультивации нарушенных земель. Благодаря этому происходит планомерный переход к экономике замкнутого цикла.

Торф при рекультивации нарушенных земель может применяться отдельно как уже готовая добавка, или комплексно в составе органоминерального удобрения [60]. Основным преимуществом применения органоминеральных удобрений на торфяной основе является то, что они благодаря наличию в их составе гуминовых веществ позволяют насыщать растения органическими и минеральными веществами в доступной форме, улучшают физико-химические свойства техноземов и стимулируют протекание биологических процессов [45, 60].

В Сибирском научно-исследовательском институте сельского хозяйства и торфа СО РАН разработано органоминеральное удобрение для восстановления земель, нарушенных в процессе угледобычи. Его основой служит торф, обогащённый специализированными микроорганизмами, приспособленными к деградированным почвам, гуминовыми кислотами (ГК) и ключевыми макроэлементами (азот, фосфор и калий), обеспечивающие нормальный рост и развитие растений [71, 72].

В работе [73] была разработана методика получения торфяного реагента, предназначенного для очистки сточных вод от потенциально опасных элементов, для дальнейшего использования образующихся осадков сточных вод при рекультивации нарушенных земель в качестве почвенной основы с высокой биологической активностью.

В настоящее время для рекультивации нарушенных земель активно применяют осадки сточных вод [74–78]. На данный момент существует ГОСТ Р 54534-2011 «Ресурсосбережение. Осадки сточных вод. Требования при использовании для рекультивации нарушенных земель».

Известны способы переработки осадков сточных вод, при котором происходит их перевод в пастообразное состояние путем смешивания с торфом [79, 80]. В другом методе осадки сточных вод подвергаются кавитационной активации и смешиваются со щелочным агентом (негашеной известью) и минеральным структурообразователем-дезактиватором, таким как зола уноса или золошлаковый материал ТЭЦ [80]. Однако использование большого количества извести для уничтожения патогенных микроорганизмов приводит к увеличению pH и ухудшению качества почвы. Также избыточный кальций и низкая концентрация органических веществ из-за добавления золы и глины ингибируют процесс развития микрофлоры в технозем.

Одним из нетрадиционных, но перспективных способов рекультивации выработанных угольных карьеров является использование ЗШО в качестве заполнителя. Они могут использоваться для засыпки выработанных участков,

формирования слоевых конструкций, выравнивания горизонтальных и наклонных поверхностей, а также для создания изолирующего барьера между конструктивными зонами карьера. ЗШО также способствует повышению аэрации и водопроницаемости грунта, что стимулирует развитие корневой системы растений и активизирует жизнедеятельность микроорганизмов [81-85].

Для выработанных карьеров, таких как Назаровский и Березовский, предложены методы укладки ЗШО, разработанные Озерским Д. А. Они предусматривают создание насыпи с дренажной системой в основании и по краям. Такая система препятствует проникновению осадков к подземным водам и предотвращает их загрязнение [86].

Известен способ приготовления техногенного почвогрунта на основе осадка сточных вод, торфа и ЗШО [80]. Данный почвогрунт получают в 2 этапа. На первом этапе создается органо-гуматный комплекс путём обработки осадков сточных вод реагентом для обеззараживания и их смешивания с торфом. На втором этапе происходит смешивание органо-гуматного комплекса с ЗШО. При этом содержание органо-гуматного комплекса составляет 30 мас.%. Дополнительно, на первом этапе определяется содержание вредных примесей в осадках сточных вод, а на втором этапе – в золошлаковых отходах для корректировки состава компонентов.

Применение ЗШО в рекультивации нарушенных земель после угледобычи является примером технологии замкнутого цикла, при которой отходы энергетической отрасли используются повторно, что позволяет одновременно утилизировать ЗШО и восстанавливать нарушенные экосистемы [87-92]. Анализ научно-технической литературы показывает, что ЗШО обычно вводят в техногенные почвогрунты в количестве 20–35 мас.%, а в некоторых случаях их содержание достигает до 50% [80].

Однако, перед использованием ЗШО целесообразно проводить ряд исследований для оценки их воздействия на окружающую среду [93-96]. Комплексное применение современных аналитических методов позволяет выявить

потенциальные риски, а также разработать эффективные решения для последующей экологически безопасной рекультивации нарушенных территорий.

В зарубежной практике особое внимание уделяют оценке экологической безопасности при утилизации отходов добычи, переработки и сжигания углей, особенно анализу состава их водных вытяжек. Для регулирования данного вопроса созданы специальные нормативные документы, регламентирующие методы анализа, классификацию отходов по опасности воздействия на окружающую среду, а также по направлению их использования при рекультивации нарушенных земель с указанием методических рекомендаций [97]. Отдельно существуют документы, содержащие статистические данные по накоплению отходов, методики геотехнической и геохимической оценки отходов [98].

В настоящее время в Российской Федерации водно-миграционную опасность отходов оценивают в соответствии с Санитарными правилами по определению класса опасности токсичных отходов производства и потребления (СП 2.1.7.1386-03). Для предварительной оценки водно-миграционной опасности отхода используют ориентировочный водно-миграционный показатель (ОВМП_в), рассчитываемый по превышению предельно допустимой концентрации потенциально опасных элементов в водном экстракте.

Например, в ряде исследований [99-101] проводился анализ валовых, подвижных и водорастворимых форм потенциально опасных элементов в золошлаковых отходах, образующихся на предприятиях Российской Федерации. Полученные результаты сопоставлялись с установленными ПДК элементов в почве и водных объектах, что позволяет объективно оценить потенциальную угрозу загрязнения окружающей среды.

Для определения химического состава отходов наиболее широко используются титриметрические и спектральные методы анализа [102]. Применение этих методов обеспечивает высокую точность количественного и качественного анализа, необходимого для экологической оценки отходов.

Одним из перспективных направлений является использование окисленных каменных и бурых углей, которые обеспечивают обогащение почвенного слоя органической составляющей и важными агрохимическими элементами. Важной особенностью бурых и окисленных каменных углей является наличие в их составе гуминовых веществ [103]. Содержание гуминовых веществ в угольном веществе в некоторых случаях может достигать до 90%.

Гуминовые вещества играют важную роль в росте и развитии растений благодаря своей высокой биологической активности [99, 104]. Они стимулируют прорастание семян, активизируют деление и удлинение клеток, способствуют формированию корневой системы и увеличивают доступность микро- и макроэлементов. Кроме того, гуминовые соединения улучшают водоудерживающую способность почвы, повышают активность почвенных ферментов и микрофлоры, что в комплексе способствует ускоренному росту растений, повышению их устойчивости к стрессам и улучшению урожайности.

Важной особенностью гуминовых веществ является их способность сорбировать тяжелые металлы, радионуклиды и различные органические загрязнители, образуя труднорастворимые комплексные соединения, что обуславливает их широкое практическое применение в качестве сорбентов [105-107]. Таким образом, использование бурых и окисленных каменных углей как источника гуминовых веществ позволяет не только обезвреживать загрязняющие соединения, но и существенно ускорять восстановление продуктивности почвенных экосистем.

Известна технология получения биоактивизированных препаратов на основе бурых углей в сочетании с мелиорантом и минеральными удобрениями. Внесение такого комплекса удобрений и мелиорирующих веществ позволяет быстро стабилизировать микробиологическую активность, улучшить физико-химические и агрохимические свойства технозема, тем самым обеспечивая необходимые условия для роста и развития растений [71].

В работе [108] показано, что окисленные каменные угли при их применении для получения почвогрунта могут проявлять биокаталитические свойства за счет высокой теплоемкости окисленного угля. Благодаря чему такие почвогрунты способствуют активизации процессов восстановления почвенного плодородия.

В ряде исследований [20, 109, 110] показана перспективность совместного использования бурых углей и ЗШО на техническом этапе рекультивации нарушенных земель. Выявлено, что добавление бурого угля к ЗШО оказывает существенное влияние на состав их водных вытяжек, и в том числе позволяет снизить эмиссию потенциально опасных элементов на водные объекты.

На основании проведенного анализа научно-технической литературы сформулированы следующие **основные выводы**:

1. Установлено, что площадь нарушенных земель, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду, в настоящее время составляет более 1 миллиона га, что подчёркивает актуальность разработки и внедрения новых эффективных методов рекультивации нарушенных земель.

2. Установлено, что для биологической рекультивации высокой эффективностью пользуются плодородные почвы и вскрышные породы в соответствии с требованиями ГОСТ 17.5.1.03-86. Однако их объем зачастую оказывается недостаточным для проведения полноценной рекультивации. Поэтому наибольшую распространенность получили технологии, использующие потенциально плодородные и малопригодные вскрышные породы. Однако применение данной технологии подразумевает проведение специальных мероприятий, направленных на улучшение их агрохимических, физико-химических показателей техноземов для повышения эффективности рекультивации нарушенных земель.

3. Анализ научно-технической литературы показал, что, в настоящее время, наиболее перспективными выглядят технологии, основанные на использование торфа, низкосортных и некондиционных углей, а также вторичных ресурсов, которые позволяют не только повысить эффективность рекультивации

нарушенных земель, но и существенно снизить экономические затраты на проведение работ. Кроме того, использование сырья, обогащенного гуминовыми кислотами, способствует связыванию тяжёлых металлов, радионуклидов, органических веществ в труднорастворимые соединения, повышению биологической активности техноземов

4. При использовании вторичных ресурсов для рекультивации нарушенных земель особое значение приобретает оценка их воздействия на окружающую среду, в том числе на водные объекты. Поэтому рекомендуется проводить исследования, направленные на определение валового содержания макро- и микроэлементов, выхода водорастворимых форм веществ и состава водной вытяжки.

Для достижения поставленной цели диссертационного исследования были сформулированы следующие задачи:

1. Выбор и характеристика компонентов для создания почвогрунтов и модифицированных техноземов;
2. Оценка состава и свойств отдельных компонентов почвогрунтов и модифицированного технозема с точки зрения их влияния на окружающую среду;
3. Исследование влияния методов активации угля на содержание гуминовых кислот в почвогрунтах;
4. Оценка воздействия состава и свойств почвогрунтов на водные объекты;
5. Проведение экспериментальных исследований по определению биологической активности почвогрунтов и модифицированных техноземов в лабораторных условиях;
6. Проведение полевых испытаний модифицированных техноземов на полигоне АО «Разрез Распадский».

Глава 2 Объекты и методы исследований

2.1 Объекты исследований

Разрез «Распадский» является одним из крупнейших разрезов Российской Федерации, специализирующийся на добыче ценных марок коксующегося угля ГЖ и ГЖО. Разрез расположен в городе Междуреченск, а также частично охватывает территорию Новокузнецкого района Кемеровской области и Республики Тыва. В настоящее время, на территории разреза создается экологический полигон для проведения рекультивационных мероприятий.

Для получения опытных образцов модифицированных техноземов в целях биологической рекультивации нарушенных земель были выбраны вскрышные породы разреза «Распадский», представленные суглинками и четвертичными отложениями. Породы суглинок (образцы С1–С3) и четвертичных отложений (образцы Ч1–Ч3) разреза «Распадский» характеризуются глинистой основой с включениями слабоокатанных галек и щебня коренных пород. Выбор вскрышных пород был обоснован на основе ранее проведенных исследований [111-113].

Образцы вскрышных пород, выполняющие функцию техноземов, были отобраны с различных участков угольного разреза, с целью оценки их пригодности для восстановления нарушенных экосистем. Отбор проб техноземов проводился по ПНД Ф 12.1:2.2.2:2.3:3.2-03. Для проведения соответствующих испытаний и анализов все исследуемые образцы измельчались до требуемой крупности. Определение минерального и химического состава вскрышных пород проводилось отдельно для пород суглинок и четвертичных отложений. Опытные образцы техноземов получали смешением пород суглинок и четвертичных отложений в равном массовом соотношении.

В пробах техноземов было проведено определение содержания органического углерода по методике №241.0041/RA.RU.311866/2023 [105]. Результаты анализа представлены в таблице 1. Анализ показал, что исследованные породы суглинок и четвертичных отложений характеризуются низкими значениями содержания органического углерода (от 1,1 до 3,0 %). Так, среднее

значение органического углерода в породах суглинок составило 2,3 %, а для четвертичных отложений – 2,1 %. Это указывает на низкое содержание в их составе гумуса – важного элемента, определяющего их плодородие.

Таблица 1 – Содержание органического углерода в техноземах

Компоненты техноземов	Сокращенное наименование	Содержание органического углерода, %
Породы суглинок №1	С1	2,7±1,0
Породы суглинок №2	С2	1,1±1,0
Породы суглинок №3	С3	3,0±1,0
Среднее значение по породам суглинок		2,3±1,0
Четвертичные отложения №1	Ч1	1,1±1,0
Четвертичные отложения №2	Ч2	2,6±1,0
Четвертичные отложения №3	Ч3	2,5±1,0
Среднее значение по четвертичным отложениям		2,1±1,0

Минеральный состав техноземов исследовали с использованием рентгенодифракционного и рентгенофлуоресцентного методов. Анализ выполнялся на приборе ARL 9900 Workstation IP3600. Полученные данные показаны в таблице 2. Установлено, что исследуемые пробы пород суглинок и четвертичных отложений характеризуются достаточно близким минеральным составом, и преимущественно состоят из силикатных и алюмосиликатных породообразующих минералов, при этом отмечено преобладание кварца. Преобладание кварцевых минералов в почвах обуславливает их низкое плодородие. Это связано с химической инертностью кварца, его неспособностью удерживать влагу и элементы питания.

Кроме того, в исследованных образцах выявлено содержание альбита, мусковита, каолинита, иллита и монтмориллонита. Стоит также отметить, что в породах суглинок в отличие от четвертичных отложений присутствуют ортоклаз и сидерит, но в то же время отсутствуют микроклин и анатаз, содержание которых было выявлено в четвертичных отложениях.

Таблица 2 – Минеральный состав техноземов

Фаза	Состав	Массовая доля минеральной фазы в пробах, %							
		Породы суглинок				Четвертичные отложения			
		С1	С2	С3	Среднее значение	Ч1	Ч2	Ч3	Среднее значение
Кварц	SiO_2	61,2	63,3	71,2	65,2	57,4	63,7	61,0	60,7
Ортоклаз	KAlSi_3O_8	2,3	1,0	0,5	1,3	-	-	-	-
Альбит	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	16,6	15,6	3,7	12,0	18,6	6,2	11,3	12,0
Мусковит	$\text{KAl}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	5,4	5,8	6,3	5,8	2,7	6,5	5,3	4,8
Каолинит	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	4,1	4,3	6,8	5,1	4,7	12,4	10,2	9,1
Иллит	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	5,7	6,2	9,1	7,0	1,3	3,5	3,4	2,7
Монтмориллонит	$\text{Na}_{0,3}(\text{Al, Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	4,7	3,6	2,3	3,5	8,0	4,9	6,0	6,3
Сидерит	FeCO_3	-	0,2	-	-	-	-	-	-
Микроклин	KAlSi_3O_8	-	-	-	-	6,7	2,1	2,3	3,7
Анатаз	TiO_2	-	-	-	-	0,4	0,8	0,6	0,6

Примечание: «-» фаза отсутствует

В качестве органоминерального компонента почвогрунтов и источника гуминовых веществ использовали окисленный каменный уголь разреза «Распадский», а также бурые угли месторождений Канско-Ачинского угольного бассейна.

Для характеристики углей определяли массовую доля общей влаги W^t (%) по ГОСТ Р 52911-2020; зольность аналитической пробы на сухое состояние топлива A^d (%) по ГОСТ Р 55661-2013; массовую долю общей серы в аналитической пробе на сухое состояние топлива S_t^d (%) по ГОСТ 32465-2013. Полученные результаты представлены в таблице 3. Установлено, что окисленные каменные угли характеризуются более высокой зольностью и меньшим содержанием общей влаги, чем бурые угли Канско-Ачинского бассейна. В свою очередь, образцы бурых углей Канско-Ачинского бассейна характеризуются близким содержанием общей влаги и зольностью. При этом во всех исследованных углях отмечено низкое содержание общей серы.

Таблица 3 – Характеристика исследованных углей

Месторождение	Сокращенное наименование	W^t , %	A^d , %	S_t^d , %
Окисленный каменный уголь разреза «Распадский»	ОУ1	21,8	30,5	0,33
Бурый уголь (марка 2БР) разреза Назаровский	У2	39,3	7,8	0,34
Бурый уголь (марка 2БР) пласт Бородинский-1	У3	28,2	5,9	0,21
Бурый уголь (марка 2БР) пласт Бородинский-2	У4	30,6	5,1	0,31
Бурый уголь (марка 2БР) пласт Рыбинский-1	У5	31,6	6,8	0,20
Бурый уголь (марка 2БР) пласт Рыбинский-2	У6	31,8	7,7	0,18
Бурый уголь разреза Берёзовский (уступ 1)	У7	35,1	5,5	0,24
Бурый уголь разреза Берёзовский (уступ 2)	У8	35,7	4,1	0,21

Примечание: W^t — содержание общей влаги; A^d — зольность на сухое состояние; S_t^d - содержание общей серы на сухое состояние пробы

В качестве активатора гуминовых кислот (ГК) при получении почвогрунтов на основе окисленного каменного угля были выбраны ЗШО, образующиеся в угольной котельной разреза «Распадский». Для получения почвогрунтов на основе бурых углей использованы ЗШО из золоотвалов ТЭЦ и ГРЭС Красноярского края, расположенных вблизи соответствующих угольных разрезов.

В пробах ЗШО угольной котельной «Распадский» содержание общей влаги составило 0,5% (таблица 4). В то время как, ЗШО ТЭЦ и ГРЭС Красноярского края характеризуются более высоким содержанием общей влаги, и их значение варьируется от 32,6 до 42,3%. Зольность ЗШО так же значительно различается. ЗШО ТЭЦ и ГРЭС Красноярского края характеризуются более высокой зольностью (82,9 - 91,8%), по сравнению с ЗШО угольной котельной «Распадский», у которых содержание золы составило только 58,3%. При этом отмечено высокое содержание органического углерода в ЗШО угольной котельной «Распадский». У ЗШО ТЭЦ и ГРЭС Красноярского края содержание органического углерода низкое, и варьируется от 2,6% до 7,3%. Кроме того, все исследованные образцы ЗШО характеризуются низким содержанием общей серы.

Таблица 4 – Характеристика исследованных ЗШО

Наименование пробы	№ пробы	W^t , %	A^d , %	S_t^d , %	$C_{орг}$, %
ЗШО котельной разреза «Распадский»	ЗШО №1	0,5	58,3	0,40	41,6±6,0
ЗШО Назаровской ГРЭС	ЗШО №2	42,3	82,9	0,86	7,3±1,0
ЗШО ГРЭС №2	ЗШО №3	32,7	91,8	0,15	4,4±1,0
ЗШО ТЭЦ №1	ЗШО №4	32,6	91,8	0,33	2,6±1,0
ЗШО ТЭЦ №2	ЗШО №5	32,7	89,5	0,65	2,8±1,0

Примечание: W^t — содержание общей влаги; A^d — зольность на сухое состояние; S_t^d - содержание общей серы на сухое состояние пробы

2.2 Методы исследований

Для оценки воздействия на водные объекты компонентов модифицированного технозема и почвогрунтов использовали следующие критерии:

- валовые содержания макро- и микроэлементов по отношению к кларку химических элементов в верхней части континентальной земной коры;
- рН и состав водных вытяжек, полученных по ГОСТ Р 58914–2020;
- вымываемость по содержанию сухого остатка после выпаривания аликвоты фильтрата;
- концентрация загрязняющих веществ в водных вытяжках по отношению к нормируемым ПДК.

2.2.1 Определение валового содержания макро- и микроэлементов в компонентах модифицированных техноземов и почвогрунтов

Для определения валового содержания макро- и микроэлементов пробы техноземов, углей и ЗШО измельчали до крупности менее 200 мкм, которую доводили до воздушно-сухого состояния. При выполнении аналитических измерений параллельно определяли содержание влаги в пробах для пересчета полученных результатов на сухое состояние.

Содержание ртути в исследуемых пробах определяли атомно-адсорбционным методом с использованием анализатора ртути РА-915М с приставкой для термического разложения по ГОСТ Р 59176 (рисунок 5).



Рисунок 5 – Анализатор ртути РА-915М

Определение содержания хлора в угольных образцах проводили согласно ГОСТ Р 59013-2020. Суть метода заключается в сжигании навески топлива с добавлением смеси Эшка в окислительной атмосфере до полного выгорания органических компонентов и последующего связывания хлора в виде хлоридов щелочных металлов. Полученные хлориды извлекают с помощью раствора азотной кислоты и осаждают известным количеством азотнокислого серебра, взятого в избытке. Количество непрореагировавшего с хлором избытка азотнокислого серебра определяют титрованием раствором роданистого калия в присутствии железоаммонийных квасцов в качестве индикатора — метод обратного титрования по Фольгарду.

Содержание фтора в углях определяли по ГОСТ Р 59014-2020. Метод основан на сплавлении навески пробы с гидроксидом калия при температуре 650 °С в окислительной среде, переводе полученного расплава в раствор с последующим определением содержания в нем фторид-ионов с помощью фторид-селективного электрода.

Для определения остальных макро- и микроэлементов пробы техноземов, углей и ЗШО крупностью менее 200 мкм сначала подвергали «медленному» озолению, сущность которого заключается в озолении пробы при температуре $(500 \pm 10)^\circ\text{C}$ до достижения постоянного веса. Полученную золу растворяли в смеси минеральных кислот, и определяли содержание макро- и микроэлементов на приборе ICP-AES (рисунок 6).



Рисунок 6 – Спектрометр атомно-эмиссионный iCAP 7200 Duo

2.2.2 Определение выхода водорастворимых веществ и состава водных вытяжек компонентов модифицированных техноземов и почвогрунтов

Выход водорастворимых форм веществ (вымываемость) в компонентах модифицированных техноземов, а также на почвогрунтах определяли по ГОСТ Р 58914-2020. Определение выхода водорастворимых форм элементов проводили путем обработки исследуемой пробы водой при постоянном перемешивании в течение определенного времени и дальнейшем отделении полученного раствора центрифугированием с последующей фильтрацией.

В полученных водных экстрактах определяли pH, проводили анализ их ионного состава и устанавливали выход водорастворимых форм веществ.

Для определения выхода водорастворимых форм веществ проводили следующие операции: выпаривание, сушка и взвешивание сухого остатка. После проведения процесса выпаривания определяли выход водорастворимых веществ путем измерения массы остатка в чашке. Определение состава водных вытяжек проводился также на приборе ICP-AES.

Содержание анионов в водных вытяжках определяли методом капиллярного электрофореза с использованием системы «Капель-105М» по методике М 01-58-2018 ПНД Ф 14.1:2:3:4.282-18 (рисунок 7).



Рисунок 7 – Система капиллярного электрофореза «Капель-105М»

Для предварительной оценки водно-миграционной опасности отхода были рассчитаны значения ориентировочного водно-миграционного показателя (ОВМП_В) согласно СП 2.1.7.1386-03. Показатель ОВМП_В характеризует возможное

отрицательное влияние отхода на условия жизни и здоровье человека в результате миграции его компонентов в грунтовые и поверхностные воды, и рассчитывается по следующей формуле:

$$\text{ОВМП}_B = \sum \frac{C_i^B}{\text{ПДК}_i^B} \quad (1)$$

где:

C_i^B - фактические концентрации i -го компонента в водном экстракте, мг/л;

ПДК_i^B - предельно-допустимая концентрация содержания данного компонента в воде водоемов, мг/л.

2.2.3 Методы активации углей для повышения выхода гуминовых кислот

Определение выхода ГК из окисленного каменного и бурых углей проводили по ГОСТ Р 70210-2022 «Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода гуминовых кислот» путем однократной щелочной экстракции с последующим осаждением выделенных ГК разбавленной соляной кислотой.

Для повышения выхода ГК применяли следующие методы активации угля: механоактивация, ультразвуковое воздействие и деминерализация. Для активации использовали пробы углей крупностью менее 200 мкм. Для более корректной оценки влияния разных методов активации на выход ГК активированные пробы угля последовательно проходили все стадии анализа, предусмотренные в ГОСТ Р 70210-2022, включая термообработку на кипящей водяной бане. Все эксперименты проводили с использованием двух параллельных навесок угля.

Механоактивацию углей проводили в присутствии щелочи (NaOH) в «сухом» виде (без добавления воды). Перед смешением гранулы гидроксида натрия были измельчены до порошкообразного состояния в агатовой ступке. Уголь со щелочью смешивали в массовом соотношении 2:1. При этом массу щелочи рассчитывали на массу сухого угля. Активацию смеси проводили на лабораторной шаровой

мельнице [73]. Размер стальных шаров составлял 1,5—2,0 мм (рисунок 8), скорость оборотов ~ 200 об/мин, время активации 30 мин, масса смеси —30 г [114].



Рисунок 8 –Лабораторная шаровая мельница

Ультразвуковую активацию проводили с помощью зондового ультразвукового диспергатора МЭФ93.Т (рисунок 9) при частоте 22 кГц в течение 1 ч. Для активации использовали пробу угля массой 2 г, к которой добавляли 20 мл 1%-го раствора гидроксида калия, соблюдая соотношение твердой фазы к жидкости 1:10. После ультразвуковой обработки определяли выход гуминовых кислот согласно ГОСТ Р 70210-2022.

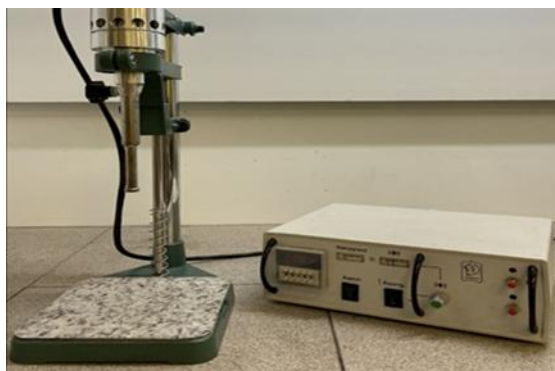


Рисунок 9 – Ультразвуковой диспергатор МЭФ93.Т

Помимо описанных методов активации также была применена деминерализация угля. Суть данного метода заключалась в обработке пробы угля 5%-й соляной кислотой, отделении пробы угля фильтрованием и ее промывки дистиллированной водой до нейтральной среды. Идея деминерализации состоит в том, что под воздействием соляной кислоты происходит связывание катионов

металлов, входящих в состав минеральной части угля, с хлорид-анионом. Такая обработка приводит также к увеличению доли ГК за счет разрушения органоминеральных комплексов в структуре угля. Данный метод был рассмотрен в рамках настоящей работы как предварительный этап активации высокозольных окисленных каменных углей.

Для проведения исследований на биологическую активность были выделены ГК из проб окисленного каменного и бурых углей. Экстракцию ГК проводили с помощью 1% раствора гидроксида натрия. Для повышения выхода ГК образцы углей подвергались ультразвуковому воздействию по ранее описанной методике. После чего активированные пробы выдерживались в течение 2 ч на водяной бане при температуре 80 °С. Далее, используя лабораторную центрифугу и фильтровальную бумагу «белая лента», полученный экстракт отделяли от остаточного угля. На следующем этапе проводилось осаждение ГК путем подкисления экстракта 5% соляной кислотой. Для полного осаждения ГК раствор отстаивался в течение 40-60 минут (рисунок 10). Осадок ГК концентрировали на пробирке с помощью центрифуги. Весь осадок ГК промывали бидистиллированной водой до появления признаков пептизации ГК (цвет раствора приобретал насыщенный желтый цвет). Выделенный осадок ГК сушили при температуре 60°С до воздушно-сухого состояния.

Также отдельно были выделены гуматы калия. Для этого был использован 1% раствор гидроксида калия. Для получения сухих гуматов экстрагированный раствор после отделения остаточного угля концентрировали с помощью роторного испарителя (рисунок 11). Концентрированный раствор гумата калия (~100 мл) перемещали в выпарительные фарфоровые чашки и выпаривали на водяной бане до сухого состояния. Полученный твердый гумат калия измельчали до аналитического состояния на агатовой ступке. Порошок гумата калия был использован для определения содержания в нем макро- и микроэлементов.

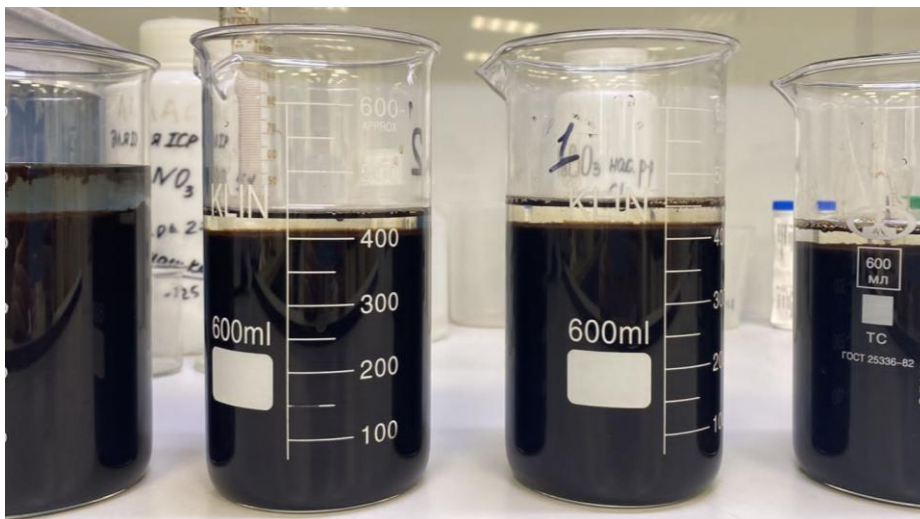


Рисунок 10 – Процесс осаждения гуминовых кислот

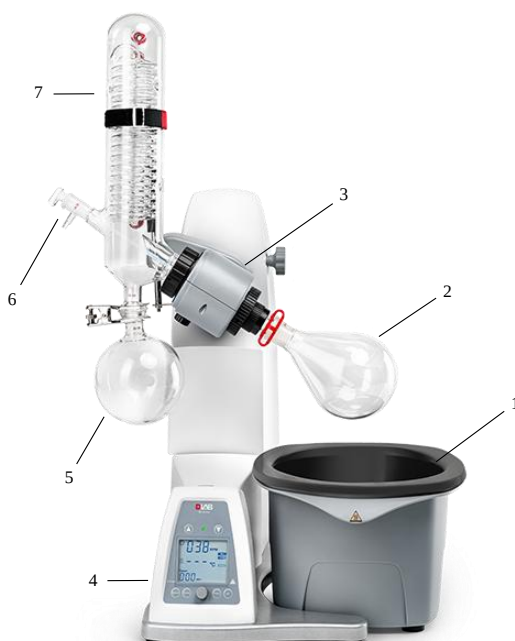


Рисунок 11 – Роторный испаритель: 1 – нагревательная баня, 2 – круглодонная испарительная колба, 3 – двигатель, 4 – панель управления, 5 – приемная колба, 6 – кран подачи образца, 7 – холодильник

2.2.4 Определение биологической активности почвогрунтов, модифицированных техноземов и гуматов калия в лабораторных условиях

Испытания на биологическую активность были проведены на гуматах калия, выделенных из углей, на опытных образцах почвогрунтов, полученных на основе угля и ЗШО, а также на модифицированных техноземах. Работу выполняли согласно указаниям и рекомендациям, предусмотренных в ГОСТ 12038-84 «Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести». Испытания

проводили на семенах клевера, овса и ячменя. Были рассмотрены варианты проращивания семян на фильтре, на ложе из прокаленного песка, на почвогрунтах, а также на модифицированных техноземах. Биологическую активность оценивали по изменению показателей всхожести, длины главного корешка и стебля по сравнению с контрольным опытом.

Перед экспонированием все чашки Петри и внутреннюю часть термостата тщательно промывали горячей водой, стерилизовали 1% раствором пермангата калия и термически обрабатывали при 130°C.

При экспонировании семян на фильтре, на дно чашки Петри помещалась фильтровальная бумага в 2 слоя, и увлажнялась 7 мл дистиллированной водой или соответствующим раствором гумата калия. Затем на каждую чашку Петри раскладывались семена по 16-17 шт.

При испытании семян на прокаленном песке, техноземе и почвогрунтах чашки Петри наполовину наполняли исследуемым субстратом. Далее раскладывали семена, трамбовкой вдавливали во внутрь субстрата, и покрывали слоем субстрата около 0,5 см.

Чашки Петри экспонировались в термостате при комнатной температуре в темноте. Для поддержания постоянной влажности внутри термостата помещался сосуд с водой. Каждый день контролировали увлажненность песка, а также на несколько секунд приоткрывали крышку чашек Петри для проветривания. Определение всхожести семян, а также измерение длины главного корешка и стебля проводили на 7 день экспонирования. Полученные данные статистически обрабатывались с помощью программы Microsoft Office Excel. При обработке полученных данных учитывали, что к всхожим относят нормально проросшие семена. К числу нормально проросших семян относят семена, имеющие: - хорошо развитые корешки, имеющие здоровый вид; - хорошо развитые и неповрежденные с нормальной верхушечной почечкой.

Для формализации полученных результатов рассчитывали интегральный индекс фитоактивности (ИФ), который отражает отклонение показателей всхожести, средней длины главного корешка и стебля проростков от контроля. ИФ

вычисляли по формуле [115]:

$$\text{ИФ} = \frac{(\text{ЭП} + \text{ДК} + \text{ВП})}{300} \quad (2)$$

где:

ЭП, ДК и ВП – средние величины соответствующих показателей из двух опытов (% к контролю).

Выводы по 2 главе:

1. Установлено, что техноземы, состоящие из пород суглинок и четвертичных отложений разреза «Распадский», характеризуются низким содержанием органического углерода и общей серы, незначительно различаются по минеральному составу, и в основном состоят из силикатных и алюмосиликатных минералов.

2. Окисленный каменный уголь разреза «Распадский», бурые угли Канско-Ачинского угольного бассейна, а также отходы их сжигания характеризуются низким содержанием общей серы.

Глава 3 Оценка состава и свойств компонентов модифицированных техноземов для биологической рекультивации

С целью обоснования возможности использования компонентов модифицированных техноземов в качестве субстрата для формирования рекультивационного слоя на этапе биологической рекультивации нарушенных земель была проведена оценка воздействия их химического состава на окружающую среду.

3.1 Валовое содержание макро- и микроэлементов

Химический состав техноземов

Результаты определения валового содержания макро- и микроэлементов в исследуемых пробах техноземов, состоящие из пород суглинок и четвертичных отложений, представлены в таблице 5.

В исследуемых образцах суглинок С1 и С3 содержание таких элементов как калий и молибден больше чем в пробе С2. Проба С2 отличается более высоким содержанием кальция, железа, марганца и фосфора. В то же время в пробе С3 отмечено более высокое содержание титана, фтора и ванадия по сравнению с другими пробами суглинок.

В четвертичных отложениях проба Ч2 отличается более высоким содержанием таких элементов как бериллий, кадмий, железо, калий, магний, марганец. В пробе Ч1 отмечено низкое содержание этих элементов, но более высокое содержание кальция и натрия по сравнению с пробами Ч2 и Ч3.

На основе полученных данных были рассчитаны средние значения для каждого из компонентов. Результаты определения валового содержания макро- и микроэлементов в исследуемых техноземах показали, что породы суглинок от четвертичных отложений отличаются более высоким содержанием калия и цинка. В то же время четвертичные отложения характеризуются более высоким содержанием кальция, железа, магния, и натрия. На рисунке 12 показано, что в составе вскрышных пород разреза «Распадский» содержание потенциально опасных элементов ниже или находится на уровне значений кларков в верхней части земной коры.

Таблица 5 – Концентрация макро- и микроэлементов в породах суглинок и четвертичных отложений, г/т

Элементы	Порода суглинок				Четвертичные отложения				Кларки химических элементов в верхней части континентальной земной коры [116]
	С1	С2	С3	Среднее значение	Ч1	Ч2	Ч3	Среднее значение	
As	7,2	4,8	5,4	5,8	4,4	8,1	5,3	5,9	5,6
Be	1,9	2,0	2,1	2,0	2,4	2,0	1,6	2,0	2,3
Ca	3031	3227	1563	2607	4770	3601	4201	4191	38 900
Cd	0,28	0,31	0,30	0,30	0,08	0,11	0,16	0,12	0,64
Co	11	14	15	13	13	12	12	12	17
Cr	53	54	56	54	56	50	52	53	92
Cu	25	26	27	26	21	24	23	23	39
Fe	35665	38498	27452	33872	31703	44236	40284	38741	40 600
K	25786	25314	27554	26218	17165	24727	22188	21360	22 300
Mg	7830	7488	6233	7183	6859	8414	7756	7676	17 700
Mn	718	850	410	659	558	848	667	691	770
Mo	0,56	0,54	0,69	0,60	0,44	0,75	1,20	0,80	1,56
Na	6552	5983	899	4478	10301	3948	8133	7461	20 700
Ni	30	32	30	31	27	30	29	29	50
P	639	673	439	584	401	599	605	535	690
Ti	3916	3940	4357	4071	3466	3492	3605	3521	3900
V	78	83	98	86	85	78	77	80	121
Zn	97	84	78	86	59	84	79	74	75
F	726	743	837	769	397	736	644	592	510
Hg	0,047	0,053	0,102	0,067	0,05	0,04	0,04	0,043	0,065

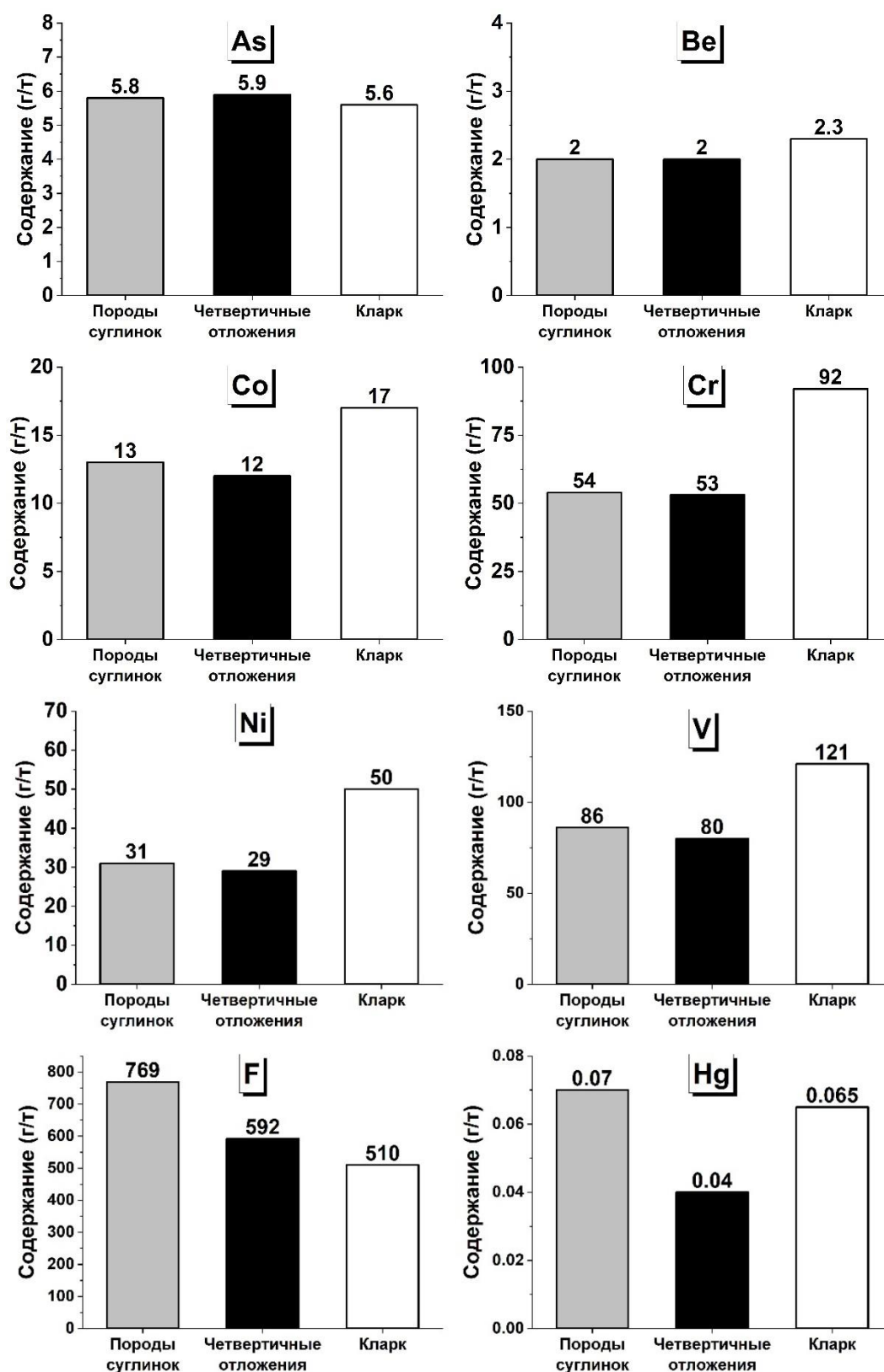


Рисунок 12 – Сопоставление концентрации микроэлементов в техноземах с их кларковыми значениями

Таким образом, результаты анализа показали, что техноземы, состоящие из пород суглинок и четвертичных отложений разреза «Распадский», характеризуются

низким содержанием потенциально опасных элементов, концентрация которых не превышает соответствующих значений кларков химических элементов в верхней части континентальной земной коры .

Химический состав углей

В таблице 6 представлены результаты определения валового содержания макро- и микроэлементов в исследуемых углях. Из таблицы 6 и рисунка 13 видно, что содержание потенциально опасных элементов в углях значительно ниже, чем значения их кларков. Содержание кобальта, марганца, никеля, титана, цинка и фтора в образцах окисленного каменного угля, а также марганца в бурых угля разреза «Назаровский» незначительно превышают значения их кларков.

Окисленный каменный уголь разреза «Распадский» отличается от бурых углей Канско-Ачинского бассейна более высоким содержанием кобальта, хрома, меди, железа, калия, натрия, никеля, фосфора, титана, ванадия и цинка. Особенно стоит отметить высокое содержание золообразующих элементов таких как кальций, железо, калий, магний, натрий и титан в окисленном каменном угле разреза «Распадский», что объясняется их высокой зольностью.

Что касается агрохимически важных макро- и микроэлементов, то высокое содержание калия (7830 г/т), натрия (2448 г/т) и фосфора (165 г/т) отмечено в окисленном каменном угле, магния – в бурых углях пласта Бородинский-1 и Бородинский-2, марганца – в буром угле разреза «Назаровский».

Таблица 6 – Концентрация макро- и микроэлементов в окисленном каменном угле разреза «Распадский» и бурых углях Канско-Ачинского бассейна, г/т

Элемент	Концентрация элементов в углях:								Кларки элементов, г/т	
	ОУ1	У2	У3	У4	У5	У6	У7	У8	Каменные угли [117]	Бурые угли [117]
As	3,3	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	9,0±0,8	7,6±1,3
Be	1,4	0,20	0,49	0,29	0,21	0,14	0,05	0,06	2,0±0,1	1,2±0,1
Ca	16076	21883	12158	9804	13749	13050	16170	13062	-	-
Cd	0,17	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0,20±0,04	0,24±0,04
Co	8,7	1,3	0,7	0,7	1,1	0,7	0,6	0,6	6,9±0,2	4,2±0,3
Cr	14,0	3,2	2,2	2,1	3,6	3,4	1,2	1,1	17±1	15±1
Cu	8,9	1,9	1,5	1,4	2,4	1,7	0,9	1,4	16,0±1,0	15±1
Fe	8130	5398	3851	2902	2908	1713	2068	1263	-	-
K	7830	22	49	40	83	37	36	20	-	-
Mg	1682	1597	1915	2203	1554	1645	1850	1552	-	-
Mn	93	289	55	32	50	20	68	43	71±5	100±6
Mo	0,7	н.п.о.	н.п.о.	0,3	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	2,0±0,1	2,2±0,2
Na	2448	169	122	157	148	176	301	248	-	-
Ni	23	4,3	1,6	8,0	3,7	3,4	1,6	1,3	16±1	9,0±0,9
P	165	4,9	3,6	2,9	3,9	4,4	3,6	2,8	250±10	200±30
Ti	1083	186	125	73	246	205	57	81	890,0±40,0	720,0±40,0
V	20	4,1	2,6	2,1	4,6	4,3	1,1	1,4	28±1	22±2
Zn	30	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	28±2	18±1
Hg	0,028	0,028	0,007	0,006	0,002	0,011	0,025	0,012	0,10±0,01	0,10±0,01
F	211	17	12	н.п.о.	25	35	15	20	84±6	90±7
Cl	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	340±40	120±20

Примечание: «-» - точные данные отсутствуют; н.п.о. - ниже предела обнаружения

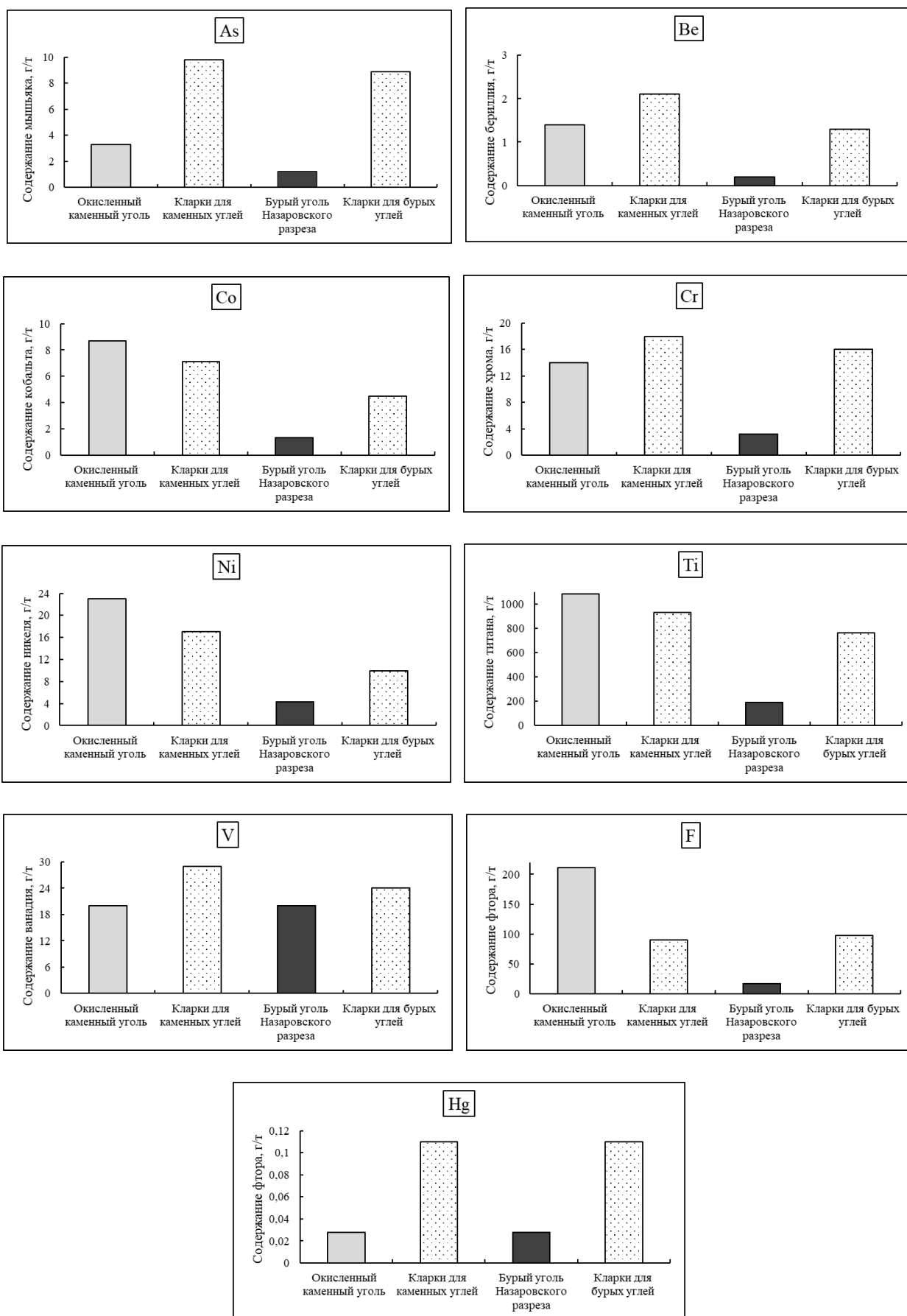


Рисунок 13 – Сопоставление концентрации микроэлементов в углях с их кларковыми значениями

Химический состав золошлаковых отходов

Результаты определения валового содержания макро- и микроэлементов в ЗШО представлены в таблице 7. ЗШО угольной котельной разреза «Распадский» (ЗШО №1) отличаются более высоким содержанием фосфора, хрома, калия, титана и ванадия. В пробах золошлаковых отходов ТЭЦ и ГРЭС Красноярского края содержание таких элементов как кальций, железо, магний, марганец более высокое, чем в ЗШО угольной котельной разреза «Распадский». Содержание бериллия, кобальта, меди, натрия и никеля во всех пробах ЗШО находится на одном уровне.

Содержание марганца во всех пробах ЗШО ТЭЦ и ГРЭС Красноярского края превышает значение кларка в золах бурых углей. Особенно выделяется высокое содержание марганца в ЗШО Назаровской ГРЭС, где его содержание составило более 2000 г/т. Также стоит отметить высокое содержание фосфора в ЗШО угольной котельной разреза «Распадский», которое в 3 раза превышает значение кларка в золах каменных углей. Кроме того, высокое содержание цинка (267 г/т) выявлено в пробах ЗШО ГРЭС №2 Красноярского края.

В целом содержание потенциально опасных макро- и микроэлементов таких как мышьяк, бериллий, кобальт, хром, никель, титан, ванадий, фтор и ртуть в исследованных образцах ЗШО не превышают значений их кларков (рисунок 14).

Таблица 7 – Концентрация макро- и микроэлементов в золошлаковых отходах, г/т

Элемент	Концентрации элементов в золошлаковых отходах:					Кларки элементов, г/т	
	ЗШО №1	ЗШО №2	ЗШО №3	ЗШО №4	ЗШО №5	Зола каменных углей [117]	Зола бурых углей [117]
As	9,1	18,0	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	46±5	48±7
Be	3,7	1,9	3,4	3,7	1,5	12±1	6,7±0,5
Ca	35459	237282	115669	121389	196886	-	-
Cd	0,01	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1,20±0,30	1,10±0,17
Co	22	24	20	14	12	37±2	26±1
Cr	49	27	30	38	28	120±5	82±5
Cu	42	21	26	49	38	110±5	74±4
Fe	41397	73324	71396	43089	66790	-	-
K	9076	2333	2972	3374	2823	-	-
Mg	10568	15502	20599	24599	32261	-	-
Mn	201	2166	1131	690	902	430±30	550±30
Mo	8,7	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	14±1	15±1
Na	2323	2143	2929	3016	3254	-	-
Ni	50	51	59	51	39	100±5	52±5
P	4666	н.п.о.	37	70	34	1500±100	1200±100
Ti	2785	1890	1383	1759	1945	5300,0±200,0	4000,0±200,0
V	83	37	37	42	43	170±10	140±10
Zn	54	10	18	267	89	170±10	110±10
Hg	0,05	0,134	0,095	0,027	0,06	0,87±0,07	0,62±0,06
F	153	106	н.п.о.	н.п.о.	174	580±20	630±50
Cl	н.п.о.	160	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	2100±300	770±120

Примечание: «-» - точные данные отсутствуют; н.п.о. - ниже предела обнаружения

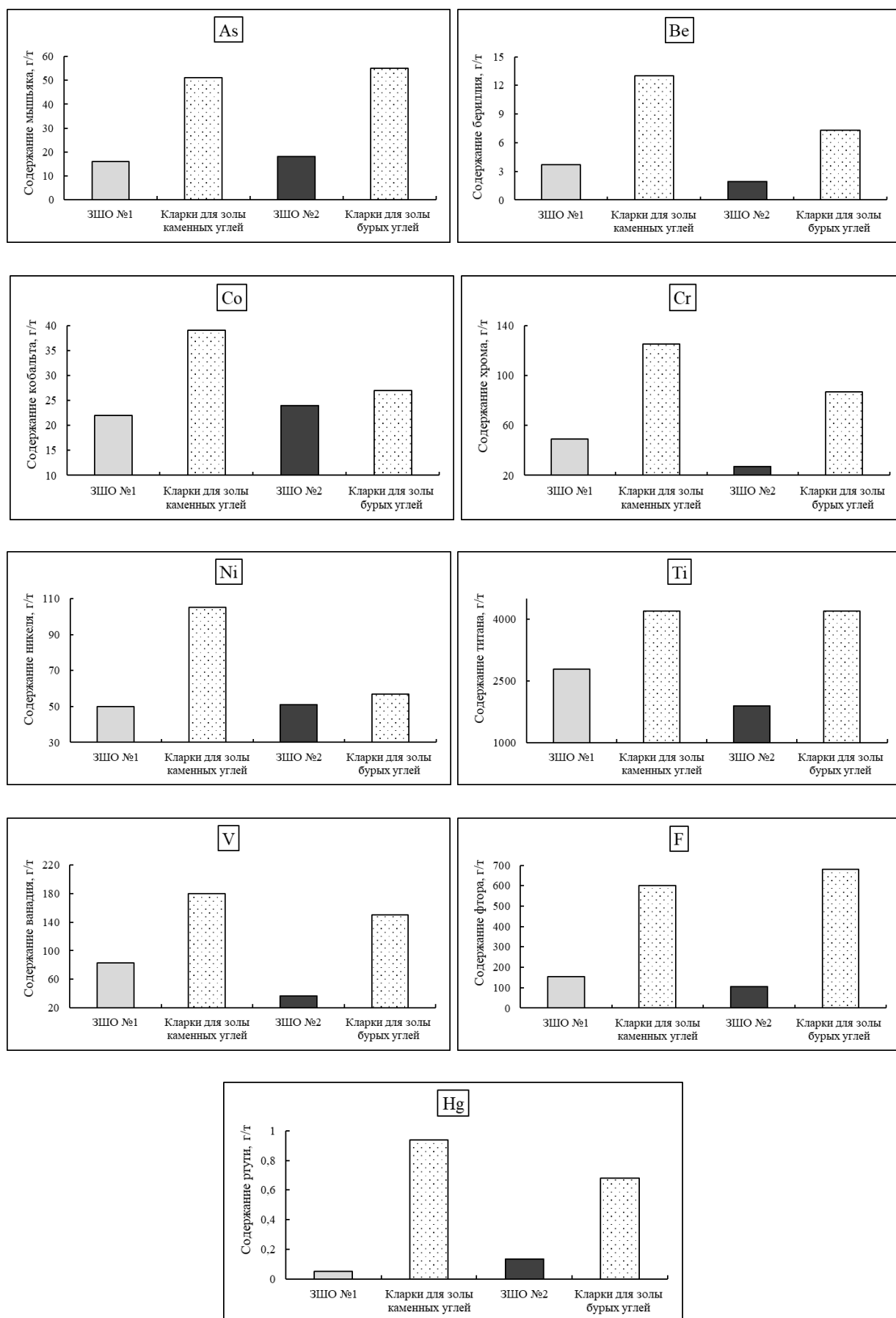


Рисунок 14 – Сопоставление концентрации микроэлементов в золошлаковых отходах с их кларковыми значениями

3.2 Исследование состава и свойств водных вытяжек

Состав и свойства водных вытяжек из техноземов

Для определения содержания водорастворимых форм макро- и микроэлементов в техноземах были выделены их водные вытяжки по ГОСТ Р 58914–2020. Содержание водорастворимых форм веществ в пробах технозема определяли по выходу сухого остатка, полученного после упаривания водных вытяжек.

В таблице 8 представлены результаты определения выхода водорастворимых веществ и значений pH водных вытяжек, выделенных из проб технозема. Как видно, содержание водорастворимых форм веществ в пробах технозема незначительно и составляет 0,1 %. Значения pH водных вытяжек, полученных из проб технозема, варьируется в диапазоне от 6,5 до 7,3 ед., т.е. близки к нейтральной среде. Как видно из таблицы 8 водные вытяжки пород суглинок и четвертичных отложений характеризуются близким значением pH: среднее значение pH водных вытяжек пород суглинок составило 6,8 ед, а для водных вытяжек четвертичных отложений – 7,1 ед.

Таблица 8 – Значения pH водных вытяжек и выхода водорастворимых веществ из компонентов техноземов

Наименование пробы	pH водной вытяжки	Вымываемость, %
С1	6,9	0,1
С2	6,9	0,2
С3	6,5	0,1
Среднее значение по породам суглинок	6,8	0,1
Ч1	7,3	0,1
Ч2	7,0	0,1
Ч3	7,1	0,1
Среднее значение по четвертичным отложениям	7,1	0,1

В таблице 9 представлены результаты определения концентрации водорастворимых форм макро- и микроэлементов в водных вытяжках, выделенных из проб техноземов. Водные вытяжки, полученные из проб четвертичных

отложений, отличаются более высокой концентрацией таких элементов, как железо, калий, магний, натрий, титан, марганец, молибден и ванадий. В то же время водные вытяжки проб суглинок более обогащены водорастворимыми формами кальция, фосфора и серы.

В таблице также представлены значения ПДК, приведенные в приказе Министерства сельского хозяйства РФ от 13.12.2016 № 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» [118]. В целом, концентрация потенциально опасных элементов, таких как мышьяк, кадмий, хром, никель, титан и ванадий находятся ниже предела обнаружения или на уровне установленных значений ПДК. При этом содержание меди, железа и цинка в пробах технозема незначительно превышают нормативы ПДК вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. Для этих элементов была проведена оценка их водно-миграционного показателя по усредненным значениям концентрации элементов в водных вытяжках пород суглинок и четвертичных отложений.

Таблица – 9 Концентрация макро- микроэлементов и анионов в водных вытяжках, полученных из проб технозема, мг/дм³

Элементы	Порода суглинков				Четвертичные отложения				ПДК, мг/дм ³
	С1	С2	С3	Среднее значение	Ч1	Ч2	Ч3	Среднее значение	
As	0,001	0,001	0,0006	0,0009	0,001	0,001	0,001	0,001	0,05
Be	0,0001	0,00003	0,00001	0,00005	0,00003	н.п.о.	0,00003	0,00003	0,0003
Ca	1,1	1,1	0,2	0,8	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	-	180
Cd	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	-	0,00005	0,00005	0,00005	0,00005	0,005
Co	0,0003	0,0002	н.п.о.	0,0003	0,0003	0,0002	0,0002	0,0002	0,01
Cr	0,0003	0,0004	н.п.о.	0,0004	0,0001	н.п.о.	0,0001	0,0001	0,02
Cu	0,006	0,003	0,01	0,006	0,004	0,003	0,003	0,003	0,01
Fe	0,2	0,3	0,01	0,2	0,6	0,2	0,5	0,4	0,1
K	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	-	0,64	0,6	1,0	0,8	50
Mg	0,008	0,04	н.п.о.	0,02	0,4	0,3	0,6	0,4	40
Mn	0,01	0,01	н.п.о.	0,01	0,02	0,004	0,004	0,009	0,01
Mo	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	-	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001
Na	0,6	1,3	0,01	0,6	2,2	0,6	1,5	0,8	120
Ni	0,0004	0,001	н.п.о.	0,0007	0,001	0,001	0,002	0,001	0,01
P	0,008	0,02	0,004	0,01	0,04	0,001	0,02	0,002	-
Ti	н.п.о.	0,001	н.п.о.	0,001	0,01	0,002	0,01	0,007	0,06
V	0,0004	0,001	н.п.о.	0,0007	0,003	0,0002	0,001	0,001	0,001
Zn	0,048	0,005	0,03	0,03	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01
NO ₃ ⁻	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	-	н.п.о.	0,15	н.п.о.	-	40
SO ₄ ²⁻	0,17	0,17	0,17	0,17	0,50	0,50	0,50	0,50	100
Cl ⁻	н.п.о.	0,29	0,30	0,20	0,28	0,31	н.п.о.	0,20	300
F ⁻	0,29	н.п.о.	0,33	0,21	0,27	0,32	н.п.о.	0,20	0,75

Примечание: ПДК – предельно допустимая концентрация элемента в водах рыбохозяйственного назначения, «-» – значение близко к нулю; н.п.о. - ниже предела обнаружения

Согласно СП 2.1.7.1386-03 при $ОВМП_В \leq 10$ содержание элемента в исследуемом объекте считается малоопасным. Как видно из рисунка 15, значения $ОВМП_В$ ранее отмеченных элементов таких как, медь, железо, и цинк, находятся ниже 10 ед., что указывает на то, что использование техноземов из пород суглинок и четвертичных отложений при рекультивации нарушенных земель в составе модифицированного технозема не представляет угрозы загрязнения водных объектов.

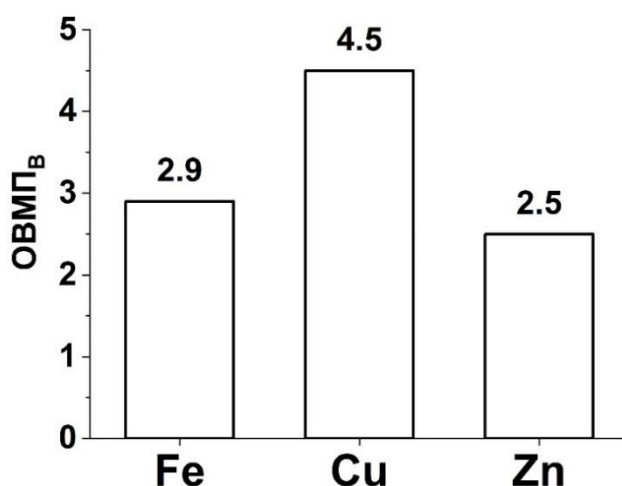


Рисунок 15 – Ориентировочный водно-миграционный показатель для железа, меди и цинка (проба технозема)

Состав и свойства водных вытяжек из углей

На рисунках 16 и 17 представлены результаты определения выхода водорастворимых веществ и значений pH водных вытяжек, выделенных из проб углей. Выявлено, что окисленные каменные угли характеризуются более низким выходом водорастворимых форм веществ, чем бурые угли Канско-Ачинского бассейна. Содержание водорастворимых форм веществ в пробах бурых углей Канско-Ачинского бассейна варьируется в диапазоне от 0,4 до 0,6%. Более высокий выход водорастворимых веществ выявлен в пробе У7 (уступ 1 разреза Березовский), значение которого составило 0,6%.

Водные вытяжки, полученные из проб углей, характеризуются близким значением pH, и варьируются от 6,4 до 7,0 ед., что в целом соответствует значениям, полученным для водных вытяжек пород суглинок и четвертичных отложений.

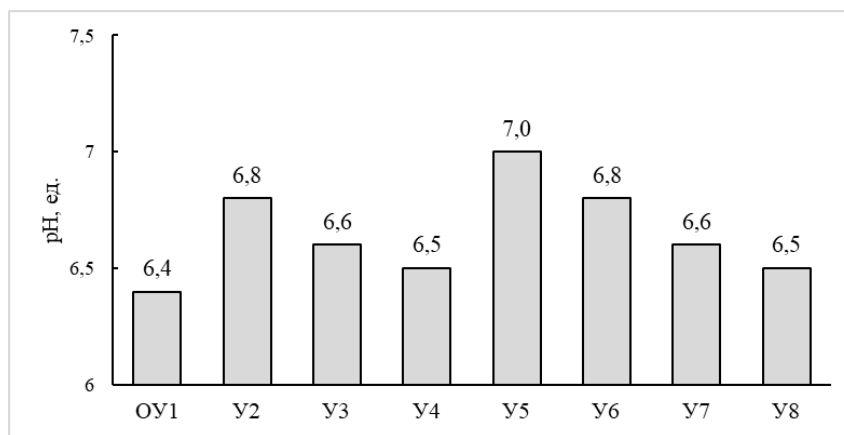


Рисунок 16 – Значение рН водных вытяжек, полученных из углей

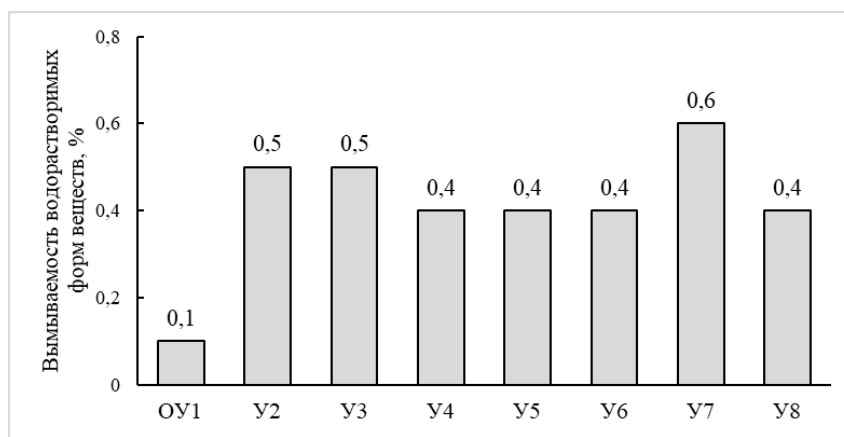


Рисунок 17 – Выход водорастворимых форм веществ из углей

В таблице 10 представлены результаты определения концентрации макро-микроэлементов и анионов в водных вытяжках, полученных из проб окисленного каменного (ОУ1) и бурых углей (У2-У8). Установлено, что водные вытяжки, полученные из проб бурых углей, отличаются более высокой концентрацией таких элементов, как магний, марганец, и кальций. В то же время, водные вытяжки, полученные из проб окисленных каменных углей, более обогащены водорастворимыми формами железа, калия и фосфора [119].

Таблица – 10 Концентрация макро- микроэлементов и анионов в водных вытяжках, полученных из проб углей, мг/дм³

Элемент	Концентрация элементов в углях:								ПДК, мг/дм ³
	ОУ1	У2	У3	У4	У5	У6	У7	У8	
As	0,05	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0,05
B	н.п.о.	0,17	0,06	0,07	0,1	0,07	0,19	0,09	0,50
Ba	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1,00	н.п.о.	0,54	н.п.о.	0,08	0,74
Ca	1,5	12,0	6,4	4,6	6,0	6,2	9,1	5,8	180
Co	0,007	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0,01
Cr	0,0004	0,0003	н.п.о.	0,0003	н.п.о.	0,0004	н.п.о.	0,0003	0,02
Cu	0,01	0,007	н.п.о.	н.п.о.	0,001	н.п.о.	0,001	н.п.о.	0,001
Fe	0,030	0,019	0,002	0,007	0,010	0,007	0,015	0,011	0,1
K	0,8	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	50
Mg	0,3	2,9	2,9	2,8	1,9	2,3	3,1	1,9	40
Mn	0,001	0,08	0,01	0,007	0,01	0,01	0,03	0,02	0,01
Mo	0,007	н.п.о.	0,0004	н.п.о.	0,0004	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0,001
Na	1,7	2,0	1,5	1,6	1,5	2,1	3,5	2,9	120
Ni	0,001	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0,0003	0,0004	н.п.о.	0,01
P	0,02	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	-
Ti	0,004	0,006	н.п.о.	0,001	0,0003	0,0001	0,001	0,0006	0,060
V	0,001	0,0004	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0,001
Zn	0,010	0,097	н.п.о.	0,025	0,018	н.п.о.	0,020	0,010	0,010
SO ₄ ²⁻	0,6	9,8	6,3	2,2	4,1	2,9	8,7	13,0	100
NO ₃ ⁻	н.п.о.	1,9	0,5	0,7	1,6	2,1	н.п.о.	0,5	40
Cl ⁻	0,3	н.п.о.	0,2	0,7	0,3	0,5	н.п.о.	0,6	300
F ⁻	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0,75

Примечание: ПДК – предельно допустимая концентрация элемента в водах рыбохозяйственного назначения, «-» – значение близко к нулю; н.п.о. - ниже предела обнаружения

Содержание сульфат, нитрат, хлорид и фторид-анионов в водных вытяжках проб окисленного каменного и бурых углей существенно ниже, чем значения их ПДК. Однако, содержание меди и молибдена в водных вытяжках из окисленного каменного угля, содержание цинка, молибдена и марганца в водных вытяжках из бурого угля Назаровского разреза, а также содержание марганца в водных вытяжках из бурых углей Березовского разреза незначительно превышают ПДК соответствующих элементов. Поэтому, как было показано в пункте 3.2.1, для этих элементов были рассчитаны показатели водно-миграционного показателя. Эти данные представлены на рисунке 18, из которого видно, что значения рассчитанные значения ОВМП_в для всех элементов находятся ниже или на уровне 10 ед., и свидетельствуют о том, что содержание водорастворимых форм меди, молибдена, цинка, марганца в водных вытяжках окисленного каменного угля и бурых углей Канско-Ачинского бассейна не представляют опасность загрязнения водных объектов.

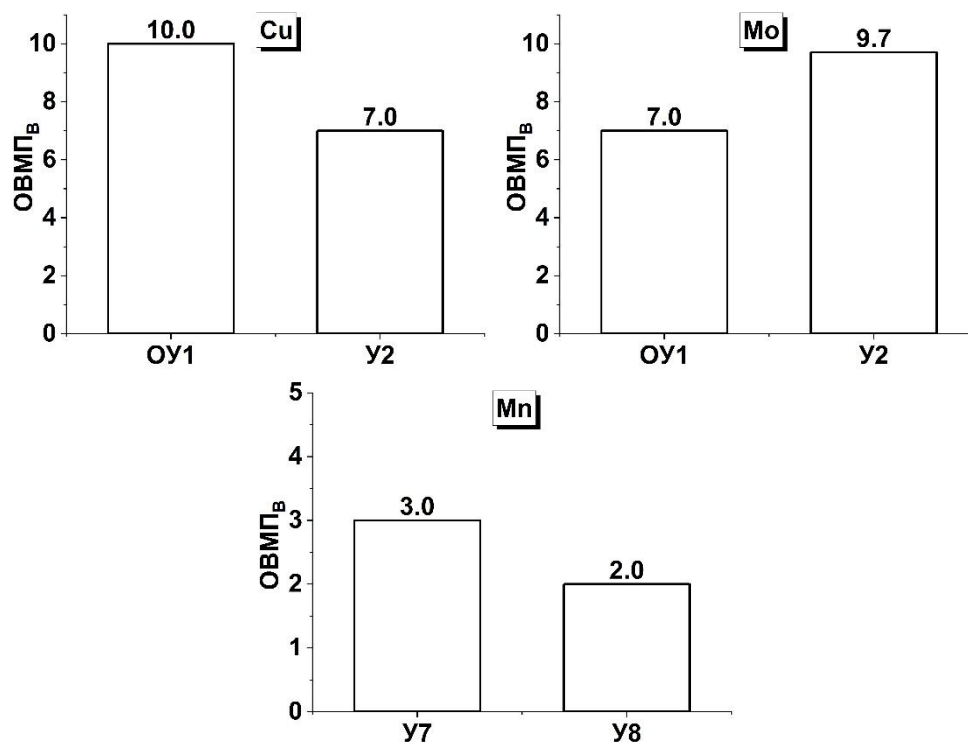


Рисунок 18 – Показатели ориентировочного водно-миграционного показателя для меди, молибдена и марганца, содержащихся в исследованных углях

Состав и свойства водных вытяжек из золошлаковых отходов

В рисунках 19, 20 представлены результаты определения выхода водорастворимых веществ и значений pH водных вытяжек, выделенных из проб ЗШО. Как видно из рисунка 19, ЗШО характеризуются более высоким выходом водорастворимых форм веществ, чем техноземы, бурые и окисленные каменные угли. Наиболее высокий выход водорастворимых форм макро- и микроэлементов получен для ЗШО Назаровского ГРЭС – 2,6 %.

В свою очередь pH водных вытяжек, полученных из ЗШО, характеризуются более высокими значениями, чем водные вытяжки техноземов, бурых и окисленных каменных углей. Значения pH водных вытяжек ЗШО находятся в щелочной среде, и варьируются от 9,0 до 11,4.

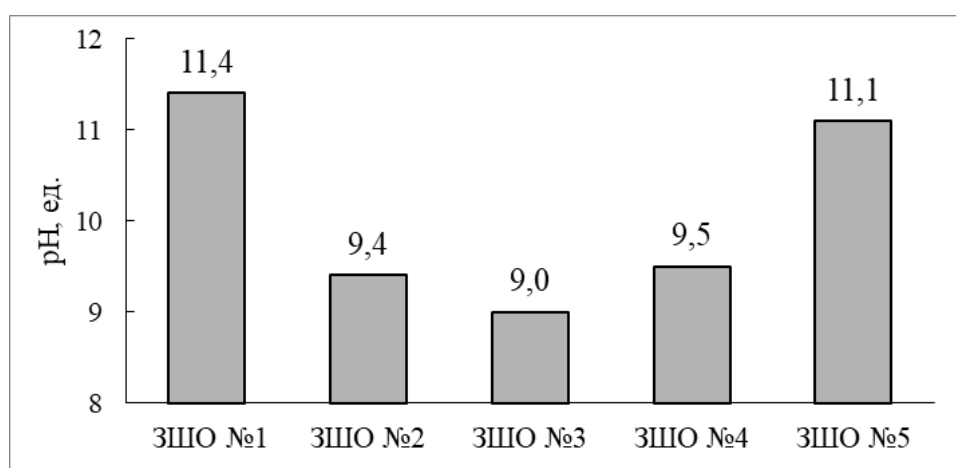


Рисунок 19 – Значение pH водных вытяжек, полученных из проб золошлаковых отходов

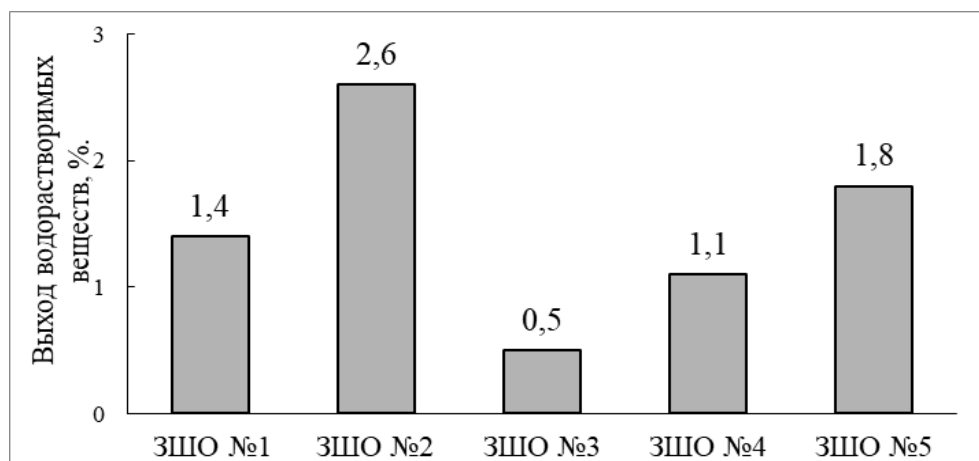


Рисунок 20 – Выход водорастворимых форм веществ из проб золошлаковых отходов

Таблица – 11 Концентрация макро- и микроэлементов в исследуемых золошлаковых отходах и ПДК соответствующих элементов

Элемент	Концентрация элементов в золошлаковых отходах:					ПДК, мг/дм ³
	№1	№2	№3	№4	№5	
As	0,001	н.п.о.	0,08	н.п.о.	н.п.о.	0,05
B	н.п.о.	0,59	0,44	0,87	0,45	0,50
Ba	н.п.о.	0,04	0,10	0,14	0,17	0,74
Ca	67	127	16	50	95	180
Cd	0,0001	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0,005
Co	0,0002	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0,01
Cr	0,001	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0,023	0,02
Cu	0,002	н.п.о.	0,120	0,098	0,036	0,001
Fe	0,04	0,099	0,36	0,19	0,09	0,1
K	0,003	0,7	0,8	1,7	5,7	50
Mg	0,01	6,3	5,3	2,1	0,2	40
Mn	н.п.о.	0,007	0,078	н.п.о.	н.п.о.	0,010
Mo	0,002	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0,001
Na	0,04	1,2	1,0	2,6	9,9	120
Ni	0,0002	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0,01
P	0,002	н.п.о.	0,27	н.п.о.	н.п.о.	-
Ti	0,001	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0,011	0,060
V	0,01	н.п.о.	н.п.о.	0,014	0,016	0,001
Zn	0,004	н.п.о.	0,13	0,06	н.п.о.	0,01
SO ₄ ²⁻	9,3	280	23	110	113	100
NO ₃ ⁻	1,6	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	40
Cl ⁻	0,8	н.п.о.	н.п.о.	0,26	0,08	300
F ⁻	0,3	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0,75

Примечание: ПДК – предельно допустимая концентрация элемента в водах рыбохозяйственного назначения, «-» – значение близко к нулю «н.п.о.» - ниже предела обнаружения

В таблице 11 представлены результаты определения концентрации элементов в водных вытяжках проб ЗШО. Все образцы водных вытяжек, полученных из ЗШО, характеризуются низким содержанием потенциально опасных элементов таких как, мышьяк, кадмий, кобальт, хром, никель, титан, а также нитрат-, хлорид- и фторид анионов. Водные вытяжки из проб ЗШО, отобранных из золоотвалов ТЭЦ и ГРЭС Красноярского края, по содержанию водорастворимых форм макро- и микроэлементов отличаются от водных вытяжек из проб ЗШО, образующихся на котельной разреза «Распадский», более высокой концентрацией калия, железа, магния, натрия, сульфат-аниона, а также низкими значениями концентрации кадмия, кобальта, хрома, молибдена и никеля.

Однако потенциальными загрязнителями водных объектов в составе ЗШО №1 являются медь, ванадий и молибден. При этом рассчитанные значения их ОВМП_В указывают на то, что использование ЗШО, образующихся на котельной разреза «Распадский», в составе модифицированного технозема не представляет угрозы загрязнения водных объектов (рисунок 21).

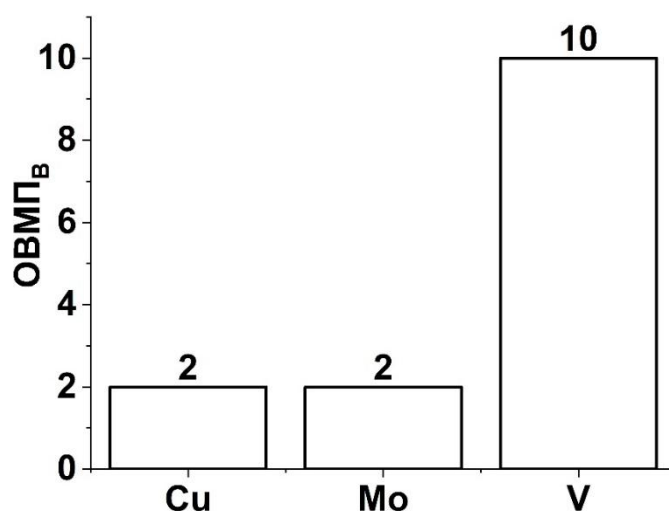


Рисунок 21 – Показатели ОВМП_В для меди, молибдена и ванадия, содержащихся в водной вытяжке из ЗШО №1

В ЗШО, отобранных из золоотвалов ТЭЦ и ГРЭС Красноярского края, выявлено повышенное содержание меди, ванадия, молибдена, цинка, железа, марганца и сульфат-анионов. Поэтому при определении компонентного состава модифицированных техноземов и почвогрунтов необходимо учитывать содержание

водорастворимых форм потенциально опасных макро- и микроэлементов в составе ЗШО.

Выводы по 3 главе:

1. Показано, что валовое содержание потенциально опасных макро- и микроэлементов в техноземе, окисленных каменных и бурых углях, а также в исследованных образцах золошлаковых отходов находится на уровне или значительно ниже, чем их соответствующие кларковые значения.

2. Содержание водорастворимых форм веществ в пробах техноземов и углей незначительно. Более высокий выход водорастворимых форм макро- и микроэлементов получен для золошлаковых отходов. Значения рН водных вытяжек, полученных из проб техноземов и углей, составляют 6,4 - 7,3 %, т.е. близки к нейтральной среде. В свою очередь рН водной вытяжки из ЗШО составляет 9,0 - 11,4 ед., что соответствует щелочной среде.

3. Пробы техноземов характеризуются низким содержанием водорастворимых форм потенциально опасных элементов таких как мышьяк, кадмий, хром, никель, титан и ванадий. При этом выявлено незначительное превышение нормативов ПДК по содержанию меди, железа и цинка. Однако расчет значений показателя ОВМП_В по отдельным элементам показал, что выявленное превышение ПДК по содержанию меди, железа и цинка в водных вытяжках техноземов считается малоопасным, и не представляет угрозы загрязнения водных объектов.

4. Анализ водных вытяжек, полученных из углей, показал, что пробы бурых углей обогащены магнием, кальцием и марганцем, в то время как окисленные каменные угли содержат больше водорастворимых форм железа, фосфора и калия. Выявлено, что содержание меди и молибдена в водной вытяжке из окисленного каменного угля; цинка, молибдена и марганца в водной вытяжке из бурого угля Назаровского разреза, а также марганца в водной вытяжке из бурого угля Березовского разреза незначительно превышают ПДК соответствующих элементов. Рассчитанные значения показателя ОВМП_В по отдельным элементам

показывают, что выявленное превышение ПДК по отмеченным элементам считается малоопасным, и не представляет угрозы загрязнения водных объектов.

5. Установлено, что водные вытяжки из золошлаковых отходов, образованных при сжигании окисленного каменного угля разреза «Распадский», характеризуются низким содержанием потенциально опасных элементов таких как, мышьяк, бор, кадмий, кобальт, хром, молибден и цинк. При этом отмечено незначительное превышение ПДК меди, молибдена и ванадия. Однако, низкие значения показателя ОБМП_в свидетельствует об их незначительном влиянии на водные объекты.

6. На основании анализа химического состава водных вытяжек, полученных из ЗШО, выявлено, что при определении компонентного состава модифицированных техноземов и почвогрунтов необходимо учитывать содержание водорастворимых форм потенциально опасных макро- и микроэлементов в отходах сжигания углей.

Глава 4 Почвогрунты на основе углей и отходов их сжигания

4.1 Влияние методов активации угля на выход гуминовых веществ

Как было ранее указано в пункте 2.2.3 для повышения выхода ГК применяли такие методы активации угля, как механоактивация, ультразвуковое воздействие и деминерализация.

Результаты определения выхода ГК из исходной и активированных проб окисленного каменного угля представлены на рисунке 22. В исходной пробе окисленного каменного угля содержание ГК составило 3,4 % на сухое состояние. Использование различных способов активации позволило во всех случаях существенно повысить выход ГК. При механической активации со щёлочью выход увеличился в 3,1 раз, под воздействием ультразвука – в 5,1 раз, а в результате деминерализации – в 4,3 раза по сравнению с содержанием ГК в исходной пробе [120]. Увеличение выхода ГК после механохимической и ультразвуковой активаций угля связано с разрушением органоминеральных комплексов и увеличением удельной поверхности угольных частиц в результате их интенсивного измельчения [121]. В свою очередь, деминерализация высвобождает ГК за счет разрушения хелатных комплексов в угольном веществе вследствие химического взаимодействия соляной кислоты с ионами металлов [121]. Данный способ предпочтителен для высокочольных углей.

Как видно, наибольший выход ГК получен при ультразвуковой активации угля. Эффективность ультразвуковой активации также отмечают в ряде других работ [120, 121]. Авторы объясняют увеличение выхода ГК протеканием кавитационного диспергирования угольных частиц, в результате которого могут образовываться частицы наноразмерного состояния. В связи с этим, для активации бурых углей тоже было использовано ультразвуковое воздействие.

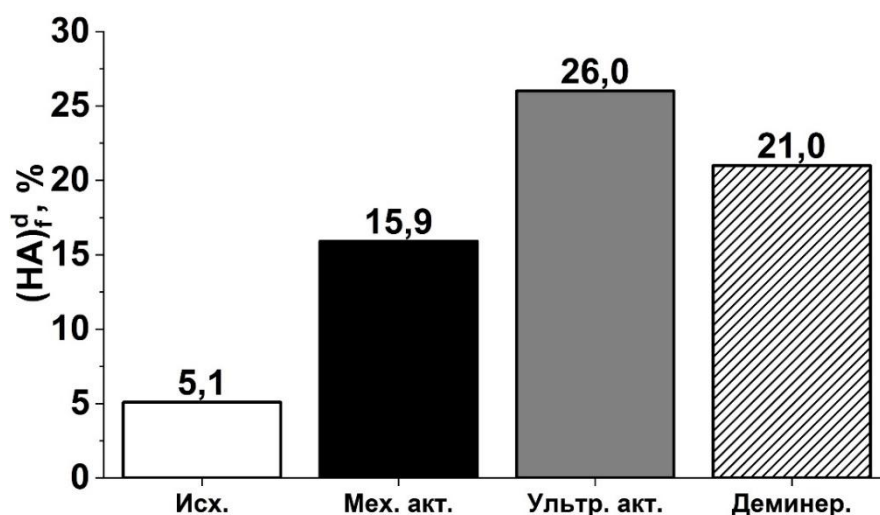


Рисунок 22 – Влияние методов активации на выход гуминовых кислот из окисленного каменного угля [114]

На рисунке 23 в виде гистограмм показаны результаты определения выхода ГК после ультразвуковой активации окисленного каменного угля разреза «Распадский» и бурых углей Канско-Ачинского бассейна. Активация на ультразвуковом диспергаторе показала значимый эффект на всех углях. После ультразвуковой активации выход ГК из бурых углей Назаровского разреза увеличился в 2,4 раза; из углей пласта Бородинский-1 – в 3,2 раза; из углей пласта Бородинский-2 – в 2,5 раза; из углей разрезов Рыбинский-1 и Березовский-1 – в 2,0 раза; из углей разреза Рыбинский-2 – в 2,3 раза; из углей разреза Березовский-2 - в 2,1 раза относительно значений выхода ГК из неактивированных проб.

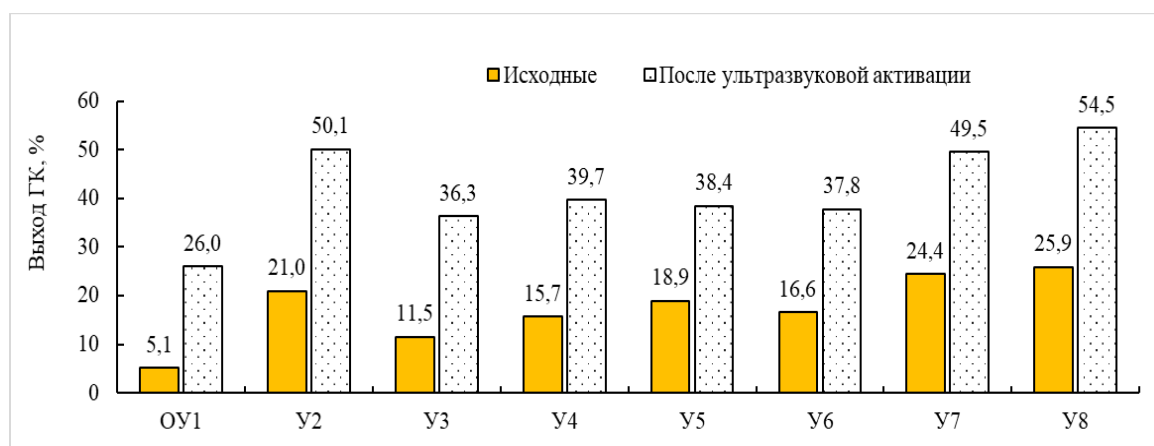


Рисунок 23 – Влияние ультразвуковой обработки на выход гуминовых кислот из окисленного каменного и бурых углей [120]

На рисунке 24 показано, что выход ГК из углей после ультразвуковой активации существенно зависит от содержания ГК в исходных углях. В данном случае выявлено, что применение ультразвуковой активации, в целом, увеличивает выход гуминовых кислот в 2,0-2,5 раза. Исключение составило только для окисленного каменного угля. Это может быть связано с тем, что ГК образовались в составе окисленного каменного угля в результате естественного окисления угля. Поэтому их структура и форма нахождения в окисленном каменном угле значительно отличается от ГК, находящихся в составе бурых углей [103].

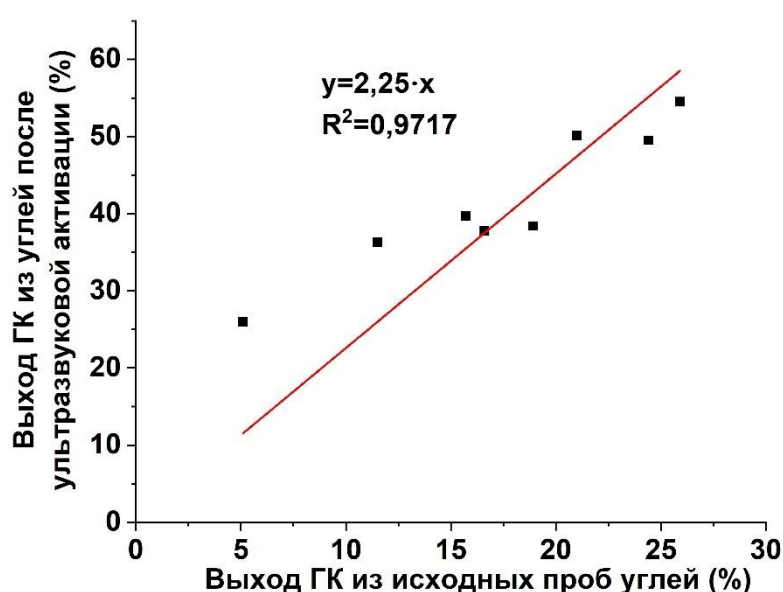


Рисунок 24 – Выход ГК из углей после ультразвуковой активации в зависимости от содержания ГК в исходных углях

4.2 Получение почвогрунтов на основе окисленного каменного и бурых углей, а также отходов их сжигания

В данной работе, как было отмечено ранее, ЗШО в почвогрунтах выполняют роль щелочного компонента для выделения гуминовых веществ из углей. Поэтому на предварительном этапе работы была проведена ориентировочная оценка влияния содержания золошлаковых отходов на pH водных вытяжек почвогрунта (на примере окисленного каменного угля). Эти данные были использованы для составления примерного состава опытных образцов почвогрунтов. В качестве

расчетных значений использовали результаты, полученные для индивидуальных компонентов (ЗШО и уголь) с учетом их массовой доли в смеси.

$$D_{pH} = A^1 \times \frac{X}{100} + A^2 \times \frac{Y}{100} \quad (3)$$

где:

A^1 – значение pH водной вытяжки окисленного каменного угля, %;

A^2 – значение pH водной вытяжки золошлакового отхода, %;

X, Y – содержание каждого компонента в смеси, %.

Расчетные значения pH водных вытяжек почвогрунтов в зависимости от содержания ЗШО представлены на рисунке 25. Из данного рисунка видно, что щелочная среда начинает образовываться при содержании ЗШО в почвогрунте выше 50%. При содержании ЗШО менее 50% ожидается образование нейтральной или слабощелочной среды. Поэтому в настоящей работе было принято опробовать почвогрунты следующих составов: 50% уголь и 50% ЗШО, а также 10% уголь и 90% ЗШО.

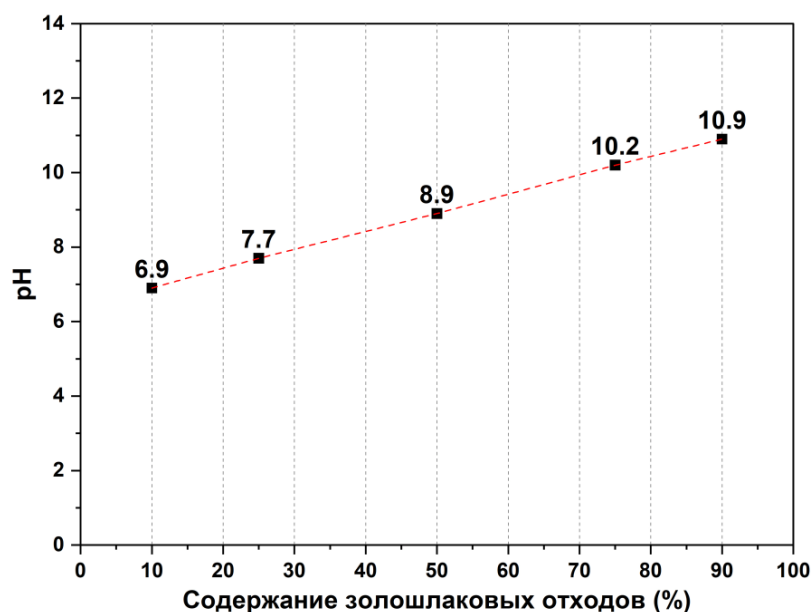


Рисунок 25 – Расчетные значения pH водных вытяжек почвогрунтов

На рисунке 26 представлена общая схема получения почвогрунтов на основе окисленного каменного угля и ЗШО. Так как наибольший выход ГК был получен при использовании ультразвуковой активации, поэтому для получения почвогрунтов из углей и золошлаковых отходов применяли ультразвуковую активацию. Почвогрунты подвергали ультразвуковому воздействию в течение 1 ч в жидкой среде. При этом соотношение твердой фазы к жидкому составляло 2:1. После активации смесь сушили при 80 °С до воздушно-сухого состояния.

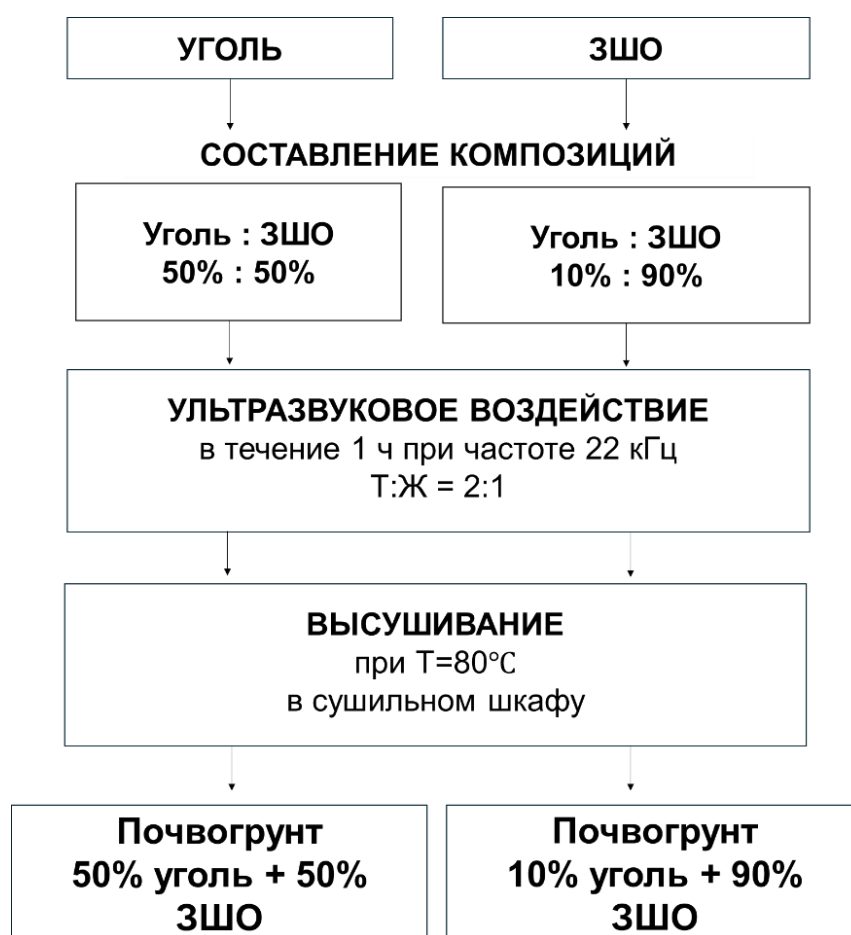


Рисунок 26 – Схема приготовления почвогрунтов в лабораторных условиях [122]

Для дальнейших исследований были дополнительно подготовлены почвогрунты на основе бурых углей Канско-Ачинского бассейна. В качестве активирующего компонента использовали ЗШО, отобранные из золоотвалов ТЭЦ и ГРЭС Красноярского края. Список всех исследованных почвогрунтов с указанием их состава приведен в таблице 12.

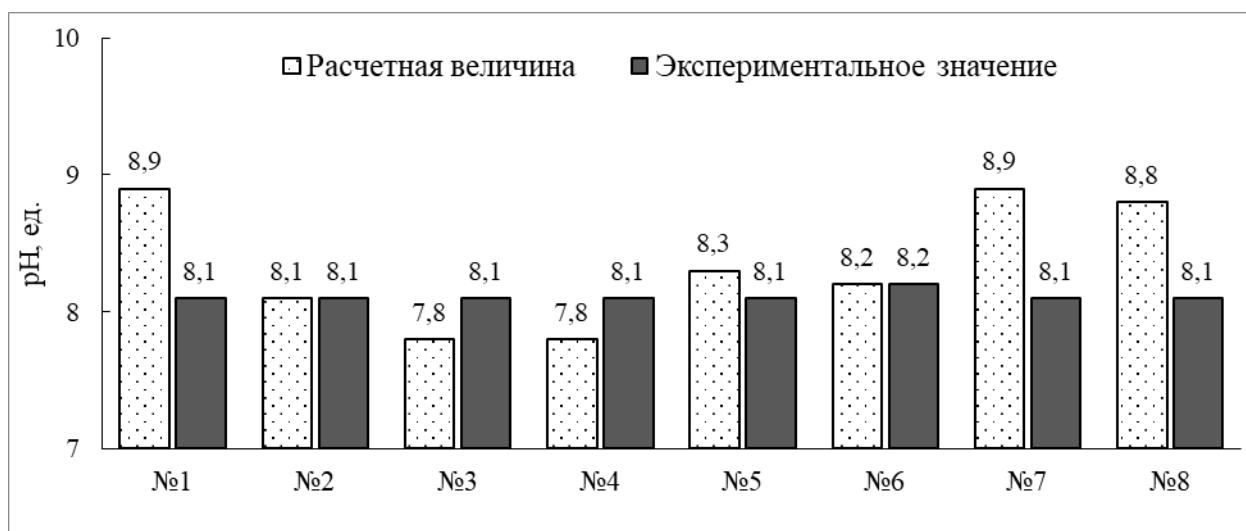
Таблица 12 – Перечень исследованных почвогрунтов и их компонентный состав

Почвогрунт	Угольное месторождение	Золошлаковые отходы
Почвогрунты на основе окисленного каменного угля		
Почвогрунт №1	разрез «Распадский»	Котельная разреза «Распадский»
Почвогрунты на основе бурых углей		
Почвогрунт №2	Назаровский	ГРЭС Назаровская
Почвогрунт №3	Бородинский-1	ГРЭС №2
Почвогрунт №4	Бородинский-2	ГРЭС №2
Почвогрунт №5	Рыбинский-1	ТЭЦ №1
Почвогрунт №6	Рыбинский-2	ТЭЦ №1
Почвогрунт №7	Березовский-1	ТЭЦ №2
Почвогрунт №8	Березовский-2	ТЭЦ №2

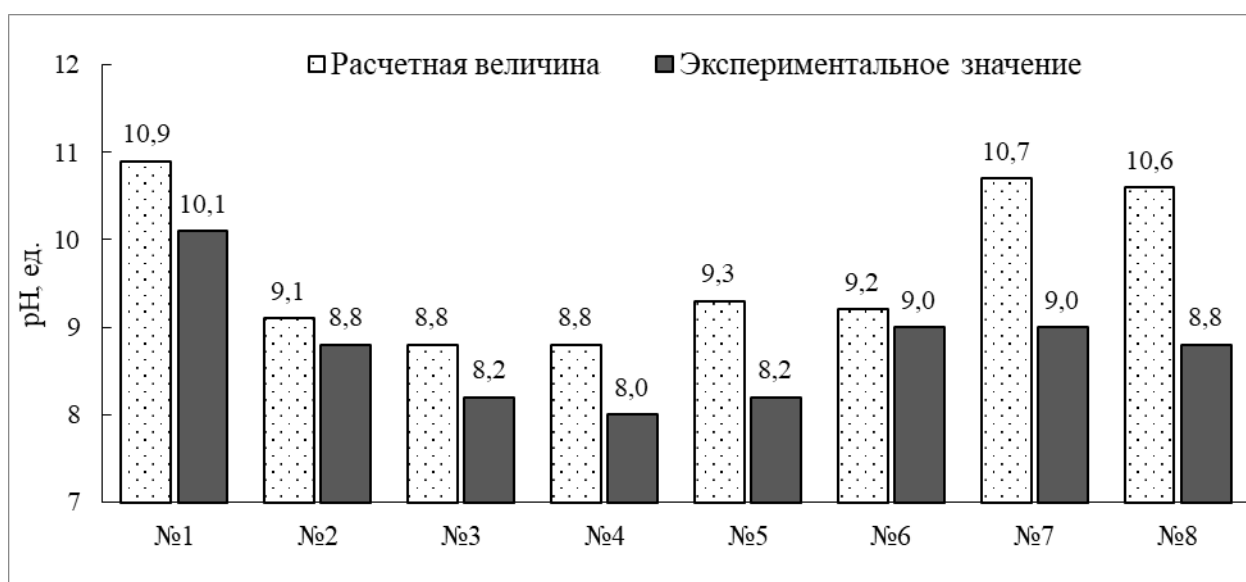
4.3 Исследование состава и свойств водных вытяжек почвогрунтов

На рисунках 27а и 27б представлены расчетные и экспериментальные значения водородного показателя водных вытяжек, полученных из образцов почвогрунтов. Для вычисления расчетных значений использовали показатели рН водных вытяжек, полученных отдельно из образцов угля и ЗШО с учетом их массовых долей в составе почвогрунтов.

Результаты анализа показали, что все водные вытяжки имеют слабощелочную среду. Водные вытяжки почвогрунтов, состоящих из одинаковых долей угля и ЗШО, характеризуются значением рН на уровне 8,1. При увеличении доли ЗШО в составе почвогрунта до 90% значение рН их водных вытяжек закономерно повышается. Так значение рН водных вытяжек почвогрунтов, приготовленных из окисленного каменного угля повысилось до 10,1; из бурых углей Назаровского разреза – до 8,8; из бурых углей пласта Рыбинский-2 – до 9,0; из бурых углей разрезов Березовский-1 – до 9,0 и Березовский-2 – до 8,8. У остальных водных вытяжек увеличение доли ЗШО в составе почвогрунта существенно не повлияло на значение водородного показателя.



а)



б)

Рисунок 27 – Расчетные и экспериментальные значения pH водных вытяжек почвогрунтов, состоящих из 50 масс. % ЗШО и 50 масс. % угля (а); 90 масс. % ЗШО и 10 масс. % угля (б)

В большинстве случаев расчетные значения pH водных значений почвогрунтов получились более высокими, чем их экспериментальные значения. Особенно это касается для водных вытяжек почвогрунтов, состоящих из 90% ЗШО и 10% угля. Отдельно стоит выделить образцы водных вытяжек почвогрунтов, подготовленных из бурых углей Березовского разреза (№7 и №8), у которых разница между расчетными и экспериментальными значениями pH получилась наиболее существенная, чем у остальных образцов. Вероятно, наблюдаемое

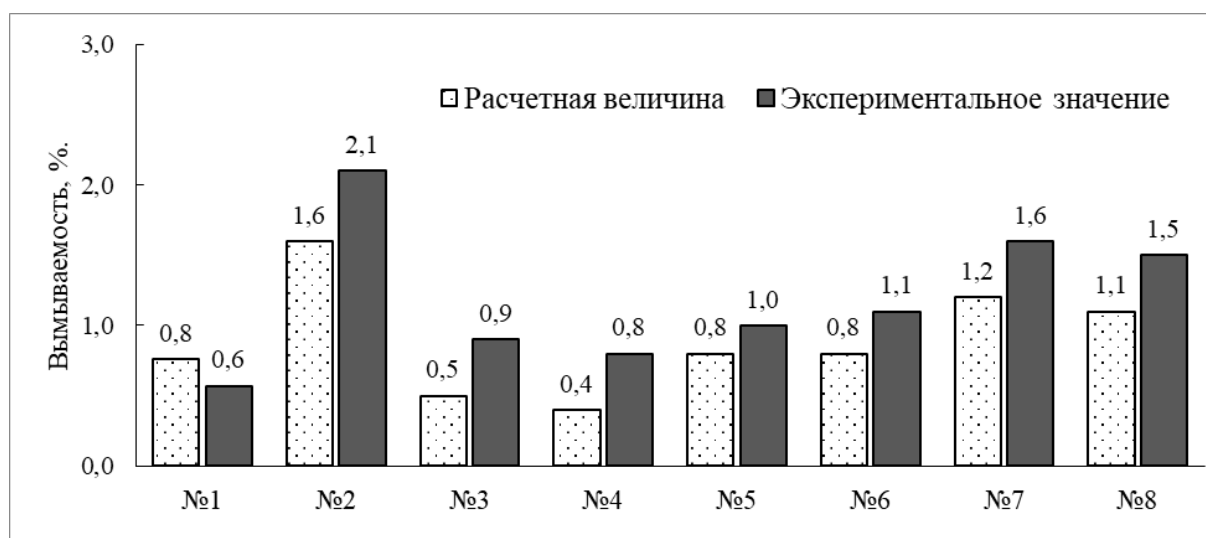
различие между расчетными и экспериментальными значениями рН водных вытяжек связано с протеканием различных химических реакций в ходе ультразвуковой активации почвогрунтов, в том числе с участием гуминовых кислот, выделяющихся из органического вещества угля в виде гуматов в результате взаимодействия с ионами щелочных и щелочноземельных металлов.

Из общей закономерности выпадают образцы водных вытяжек почвогрунтов, подготовленных на основе бурых углей Бородинского разреза (№3 и №4), у которых расчетные значения рН получились ниже, чем их экспериментальные значения (рисунок 27а)

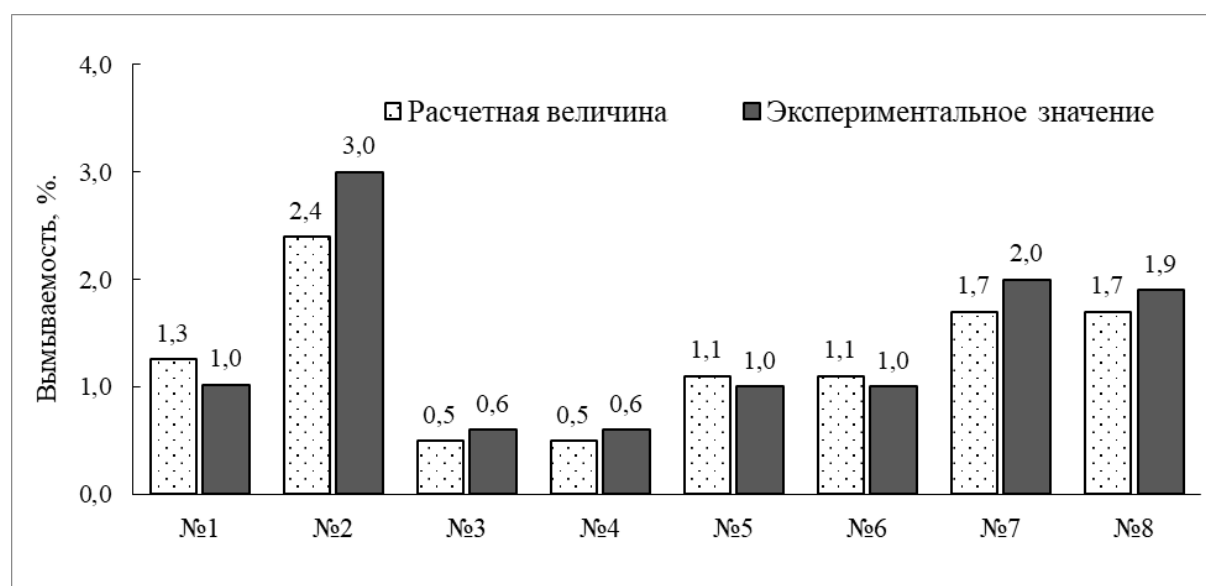
На рисунке 28 представлены результаты определения выхода водорастворимых веществ из исследуемых почвогрунтов. В данном случае наоборот расчетные значения выхода водорастворимых веществ получились несколько заниженными, чем экспериментальные данные. Это особенно проявилась у образцов почвогрунтов, состоящих из одинаковых долей угля и ЗШО. Из общей закономерности выпадают только образцы почвогрунтов, подготовленные с использованием окисленных каменных углей (рисунок 28а и б), и почвогрунты, состоящие из 90% ЗШО и 10 % бурых углей Рыбинского разреза (рисунок 28а). Более высокие значения выхода водорастворимых форм веществ по сравнению с их расчетными значениями можно объяснить тем, что при ультразвуковой активации углей с отходами их сжигания также может протекать щелочной гидролиз минеральной части угля, способствующий перевод макро- и микроэлементов угля в мобильную форму.

Стоит также отметить, что повышение доли ЗШО от 50% до 90% в составе почвогрунтов №1, №2, №7 и №8 приводит к увеличению выхода водорастворимых веществ. Примечательно, что это именно те почвогрунты, которые подготовлены на основе ЗШО с наибольшим содержанием водорастворимых веществ. В свою очередь, увеличение содержания доли ЗШО, характеризующихся наименьшим содержанием водорастворимых веществ, в почвогрунтах №3 и №4 наоборот приводит к уменьшению выхода водорастворимых веществ. А изменение

содержания ЗШО в почвогрунтах №5 и №6 практически не повлияло на выход водорастворимых веществ. Полученные результаты показывают, что на выход водорастворимых веществ влияет не только методика получения почвогрунтов, но и заметное влияние оказывают особенности состава угля и ЗШО.



а)



б)

Рисунок 28 – Расчетные и экспериментальные значения вымываемости почвогрунтов, состоящих из 50 масс. % ЗШО и 50 масс. % угля (а); 90 масс. % ЗШО и 10 масс. % угля (б)

Результаты определения состава водных вытяжек представлены на таблицах 13 и 14. Как видно из таблицы 13, практически все образцы почвогрунтов,

состоящие из одинаковых долей угля и ЗШО, характеризуются низким содержанием потенциально опасных элементов, таких как мышьяк, бериллий, кадмий, хром, кобальт, молибден, никель и бор, а также хлорид-, фторид- и нитрат-анионов.

Превышение ПДК по содержанию меди выявлено в большинстве образцов водных вытяжек почвогрунтов. Также в водных вытяжках почвогрунтов №1 (окисленный каменный уголь), №6 (бурый уголь пласта Рыбинский-2) и №7 (бурый уголь пласта Березовский-1) отмечено превышение ПДК по содержанию ванадия, а в водных вытяжках почвогрунтов №3, №6 и №7 – по содержанию цинка.

Сравнение расчетных и экспериментальных значений концентраций макро- и микроэлементов показывает, что в результате взаимодействия угля с ЗШО под воздействием ультразвуковой активации происходит гидролиз щелочных и щелочноземельных компонентов угля и ЗШО. На это указывают более высокая концентрация в водных вытяжках таких элементов, как кальций, калий, натрий и магний по сравнению с их расчетными значениями.

Таблица 13 – Расчетные и экспериментальные значения концентрации макро- и микроэлементов в водных вытяжках из почвогрунтов, состоящих из 50% угля и 50% ЗШО, мг/дм³

Элементы	№1		№2		№3		№4		№5		№6		№7		№8		ПДК, мг/дм ³
	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	
As	0,03	0,08	-	н.п.о.	0,04	н.п.о.	0,04	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	0,05
B	-	н.п.о.	0,38	0,48	0,25	0,25	0,26	0,25	0,49	0,3	0,47	0,32	0,32	0,31	0,27	0,29	0,50
Ba	-	н.п.о.	0,02	0,06	0,05	0,13	0,56	0,11	0,07	0,13	0,34	0,15	0,09	0,12	0,13	0,14	0,74
Ca	34,3	102	70	86	11	35	15	28	11	39	33	36	7,5	55	50	55	180
Cd	0,00005	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	0,005
Co	0,0002	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	0,01
Cr	0,0007	н.п.о.	0,0003	н.п.о.	-	н.п.о.	0,0004	н.п.о.	-	н.п.о.	0,0005	н.п.о.	0,01	н.п.о.	0,01	н.п.о.	0,02
Cu	0,006	0,017	0,015	0,007	0,055	0,009	0,110	н.п.о.	0,050	н.п.о.	0,050	0,018	0,019	н.п.о.	-	0,008	0,001
Fe	0,04	0,05	0,06	0,07	0,19	0,06	0,32	0,02	0,10	0,03	0,10	0,07	0,01	0,09	0,05	0,03	0,10
K	0,4	2,7	0,4	0,4	0,6	0,6	0,7	0,6	0,5	0,7	1,2	2,0	0,2	2,0	2,2	3,0	50
Mg	0,2	5,3	4,6	9,8	4,1	8,0	5,1	7,6	3,6	8,9	3,7	10	2,5	9,4	1,1	7,3	40
Mn	0,0005	0,006	0,04	0,07	0,04	0,04	0,07	0,015	0,008	0,01	0,01	0,008	0,02	0,009	0,01	0,008	0,01
Mo	0,01	н.п.о.	-	н.п.о.	0,00001	н.п.о.	-	н.п.о.	0,0006	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	0,001
Na	0,9	1,8	1,6	1,6	1,3	1,3	1,1	1,2	2,1	1,5	2,4	1,6	3,2	4,8	6,4	5	120
Ni	0,0006	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	0,0005	н.п.о.	0,0006	н.п.о.	-	н.п.о.	0,01
P	0,01	1,7	-	0,15	-	0,24	-	0,24	-	0,08	-	0,08	-	0,09	-	0,09	-
Ti	0,003	н.п.о.	0,005	0,013	-	0,012	0,004	0,009	0,004	0,009	0,003	0,009	0,0008	0,01	0,006	0,006	0,06
V	0,006	0,03	0,009	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	0,01	0,011	0,007	0,009	0,0003	0,009	0,008	н.п.о.	0,001
Zn	0,007	н.п.о.	0,05	0,005	0,07	0,04	0,12	н.п.о.	0,04	н.п.о.	0,03	0,05	0,006	0,05	0,007	н.п.о.	0,01
SO ₄ ²⁻	5	27	145	132	15	15	13	44	57	14	56	47	61	95	63	92	100
NO ₃ ⁻	0,9	н.п.о.	1,0	н.п.о.	0,3	н.п.о.	0,4	н.п.о.	0,9	н.п.о.	1,1	н.п.о.	-	н.п.о.	0,3	н.п.о.	40

Примечание: «-» - значение близко к нулю; «н.п.о.» - ниже предела определения

Таблица 14 – Расчетные и экспериментальные значения концентрации макро- и микроэлементов в водных вытяжках из почвогрунтов, состоящих из 10% угля и 90% ЗШО, мг/дм³

Элементы	№1		№2		№3		№4		№5		№6		№7		№8		ПДК, мг/дм ³
	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	Расч.	Эксп.	
As	0,006	0,07	-	н.п.о.	0,07	н.п.о.	0,07	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	0,05
B	-	н.п.о.	0,55	0,46	0,40	0,36	0,40	0,35	0,79	0,47	0,79	0,49	0,95	0,42	0,90	0,41	0,50
Ba	-	н.п.о.	0,03	0,05	0,09	0,11	0,19	0,09	0,13	0,15	0,18	0,18	0,15	0,11	0,16	0,12	0,74
Ca	61	236	116	107	15	18	15	16	15	33	19	34	6	72	86	70	180
Cd	0,00009	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	0,005
Co	0,0009	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	0,01
Cr	0,0009	н.п.о.	0,0002	н.п.о.	-	н.п.о.	0,005	н.п.о.	-	н.п.о.	0,005	н.п.о.	0,02	н.п.о.	0,02	н.п.о.	0,02
Cu	0,003	0,025	0,020	0,070	0,108	0,028	0,110	н.п.о.	0,088	н.п.о.	0,090	0,021	-	н.п.о.	0,032	0,038	0,001
Fe	0,04	0,07	0,09	н.п.о.	0,32	0,19	0,32	н.п.о.	0,17	0,08	0,20	н.п.о.	0,01	н.п.о.	0,08	н.п.о.	0,10
K	0,08	2,0	0,6	0,3	0,7	0,5	0,7	0,4	0,7	1	0,9	1,3	0,2	3,7	3,6	5,2	50
Mg	0,04	1,5	6,0	5,9	5,1	5,4	5,1	5,0	5,0	4,9	5,0	2,2	2	1,3	0,4	1,5	40
Mn	0,0001	н.п.о.	0,02	0,01	0,07	0,01	0,07	0,007	0,003	н.п.о.	-	н.п.о.	0,02	0,005	0,006	н.п.о.	0,01
Mo	0,02	н.п.о.	-	н.п.о.	0,0003	н.п.о.	-	н.п.о.	0,0003	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	0,001
Na	0,2	1,1	1,3	0,8	1,1	1,1	1,1	1,1	2,5	1,3	2,6	1,7	3,0	6,7	9,2	6,6	120
Ni	0,0003	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	-	н.п.о.	0,0007	н.п.о.	0,0007	н.п.о.	-	н.п.о.	0,01
P	0,004	0,12	-	0,09	0,24	0,14	0,24	0,14	-	0,04	-	0,04	0,01	0,12	0,15	0,18	-
Ti	0,001	0,012	0,008	н.п.о.	-	0,013	0,004	0,01	0,004	н.п.о.	0,004	н.п.о.	0,0006	н.п.о.	0,01	н.п.о.	0,06
V	0,009	0,072	0,009	0,011	-	0,012	-	0,007	0,002	0,022	0,001	0,02	0,0003	0,011	0,01	0,014	0,001
Zn	0,005	0,07	0,014	0,18	0,12	0,11	0,12	н.п.о.	0,053	0,15	0,05	н.п.о.	0,009	0,02	0,005	0,008	0,01
SO ₄ ²⁻	8	39	253	228	21	15	21	65	99	16	99	65	103	175	103	174	100
NO ₃ ⁻	1,5	н.п.о.	0,3	н.п.о.	0,2	н.п.о.	0,2	н.п.о.	0,3	н.п.о.	0,3	н.п.о.	-	н.п.о.	0,2	н.п.о.	40

Примечание: «-» - значение близко к нулю; «н.п.о.» - ниже предела определения

Результаты определения макро- и микроэлементов в составе водных вытяжек почвогрунтов, состоящих из 90% ЗШО и 10% угля, представлены в таблице 14. Как видно из таблицы 14, содержание потенциально опасных элементов таких как мышьяк, бериллий, кадмий, хром, кобальт, молибден, никель и бор, а также хлорид-, фторид- и нитрат-анионов в водных вытяжках значительно ниже значений ПДК. При этом выявлено, что увеличение доли ЗШО в составе почвогрунтов, в целом, приводит к увеличению содержания таких элементов как, кальций, медь, железо, ванадий и цинк. В большинстве почвогрунтов отмечено превышение ПДК меди, ванадия и цинка.

Исследование состава водных вытяжек, полученных из почвогрунтов, показало, что применение индивидуально почвогрунтов в качестве субстрата при рекультивации нарушенных земель может представлять угрозу загрязнения водных объектов из-за эмиссии потенциально опасных макро- и микроэлементов. Стоит отметить, что почвогрунты в контексте данной работы выступают в качестве активной добавки к технозему. Поэтому более корректную оценку воздействия состава почвогрунтов на водные объекты следует проводить с учетом их содержания в техноземе. В связи с этим были определены расчетные значения концентраций водорастворимых форм меди, ванадия и цинка в водных вытяжках модифицированного технозема в зависимости от содержания почвогрунта, а также рассчитаны величины ОВМП_В по ранее приведенной формуле (1). Полученные данные представлены на рисунках 29-31.

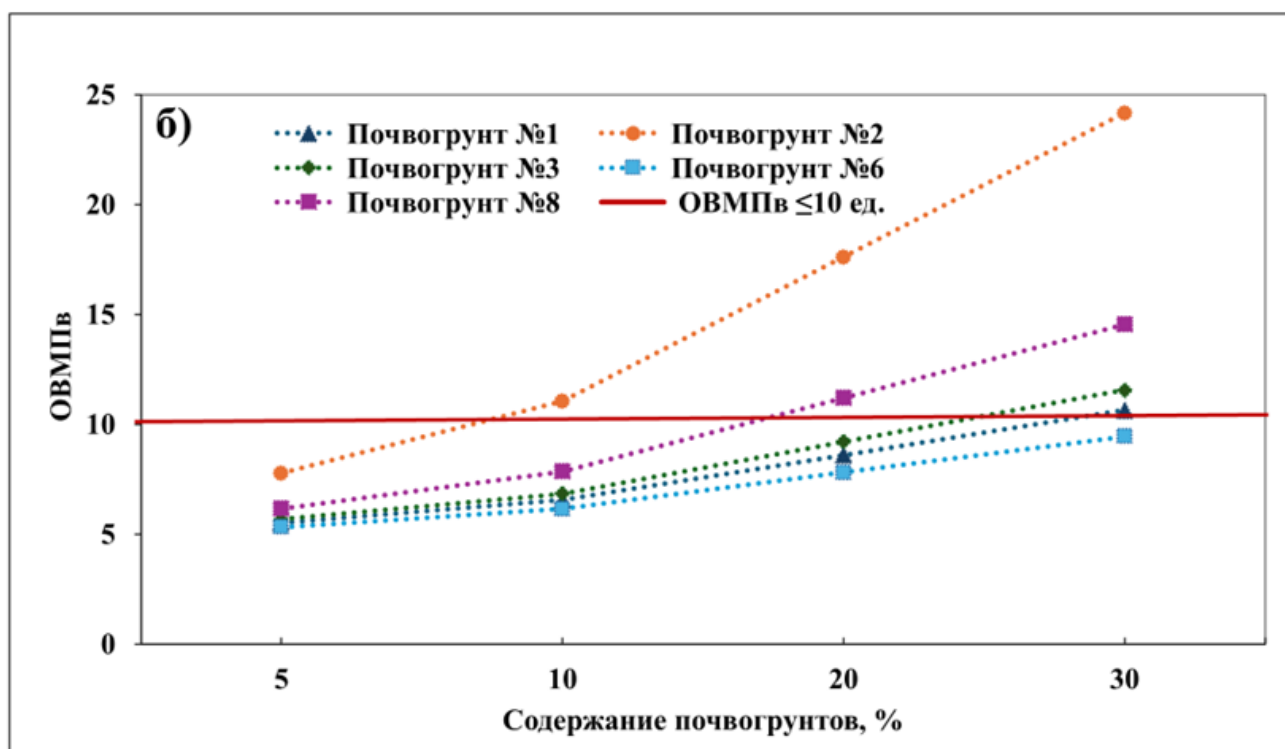
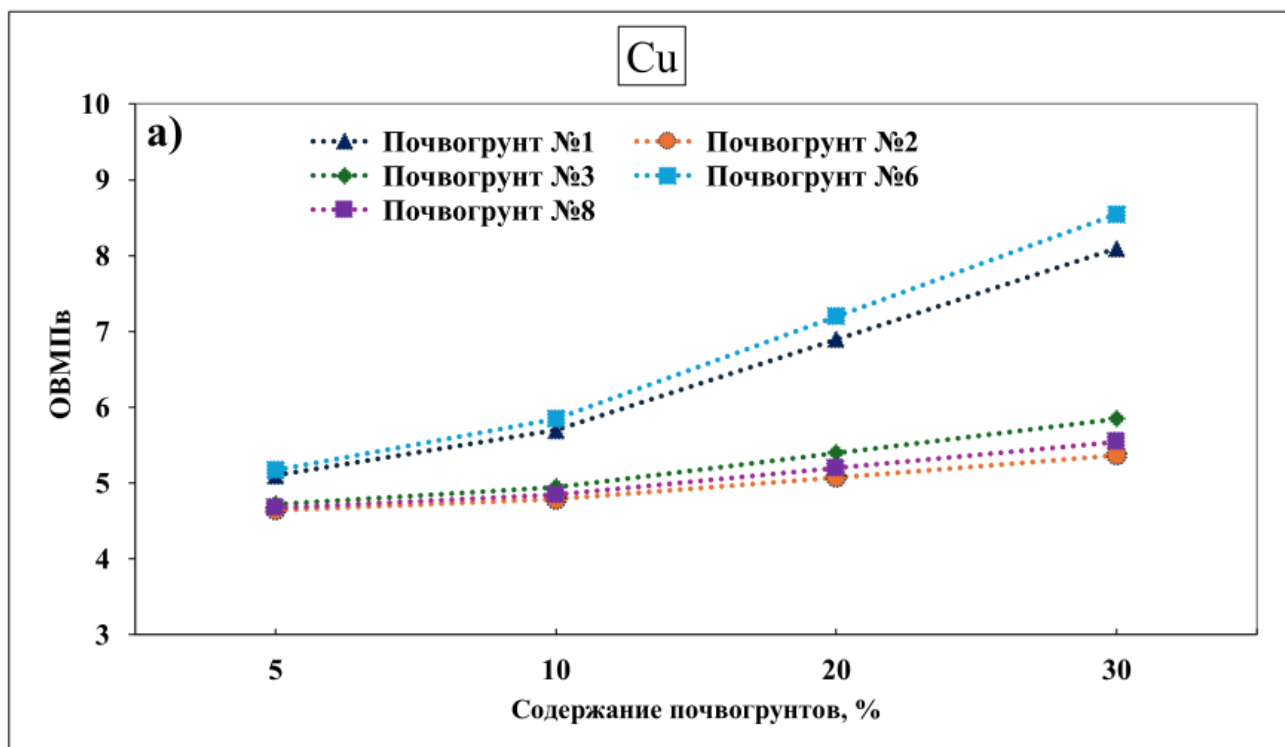


Рисунок 29 – Значение OBMPP_v меди в зависимости от содержания почвогрунта в технозем: (а) почвогрунт, состоящий из 50 % угля + 50% ЗШО; (б) почвогрунт, состоящий из 10 % угля + 90% ЗШО

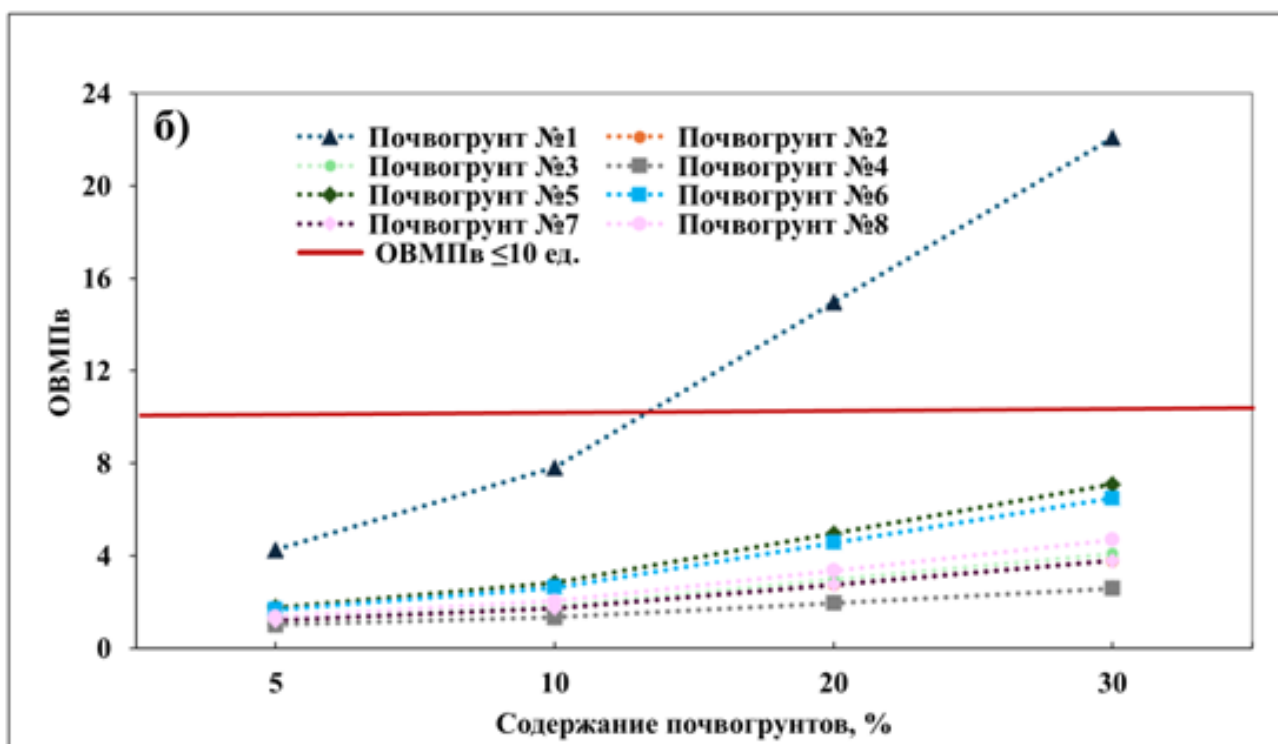
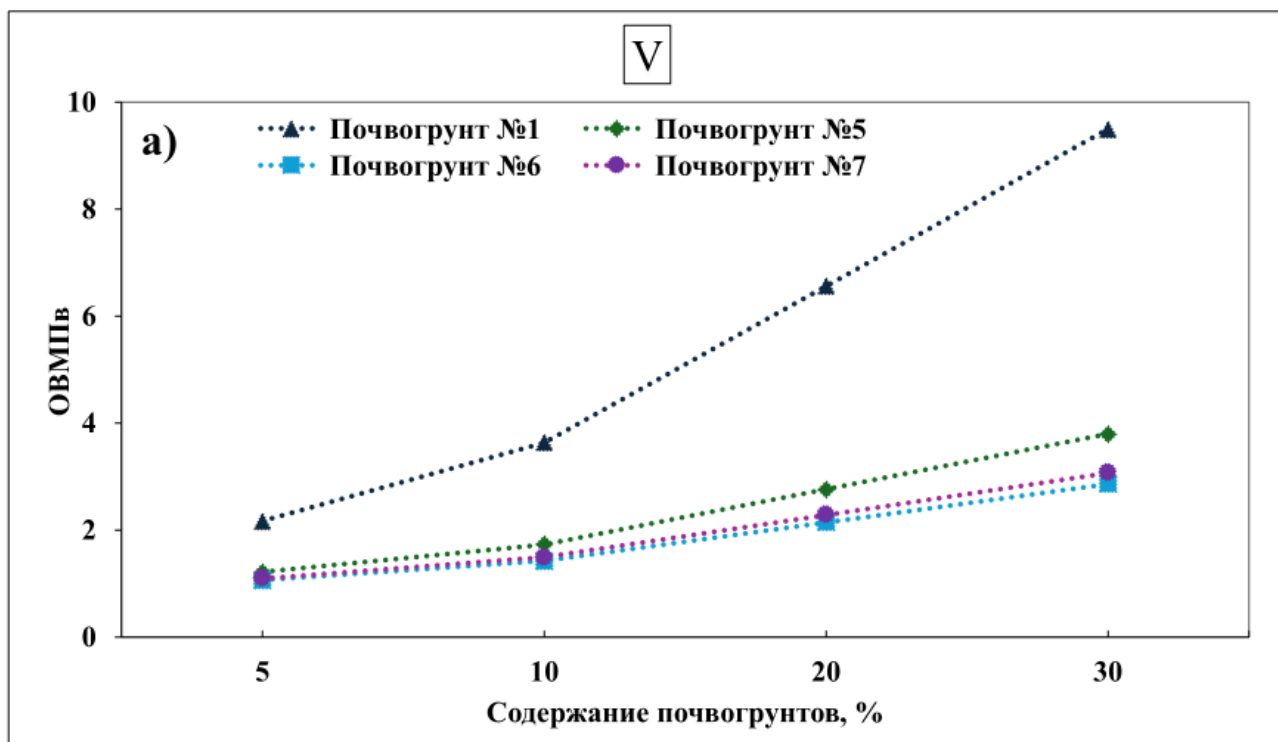


Рисунок 30 – Значение ОБМПв ванадия в зависимости от содержания почвогрунта в техноземе: (а) почвогрунт, состоящий из 50 % угля + 50% ЗШО; (б) почвогрунт, состоящий из 10 % угля + 90% ЗШО

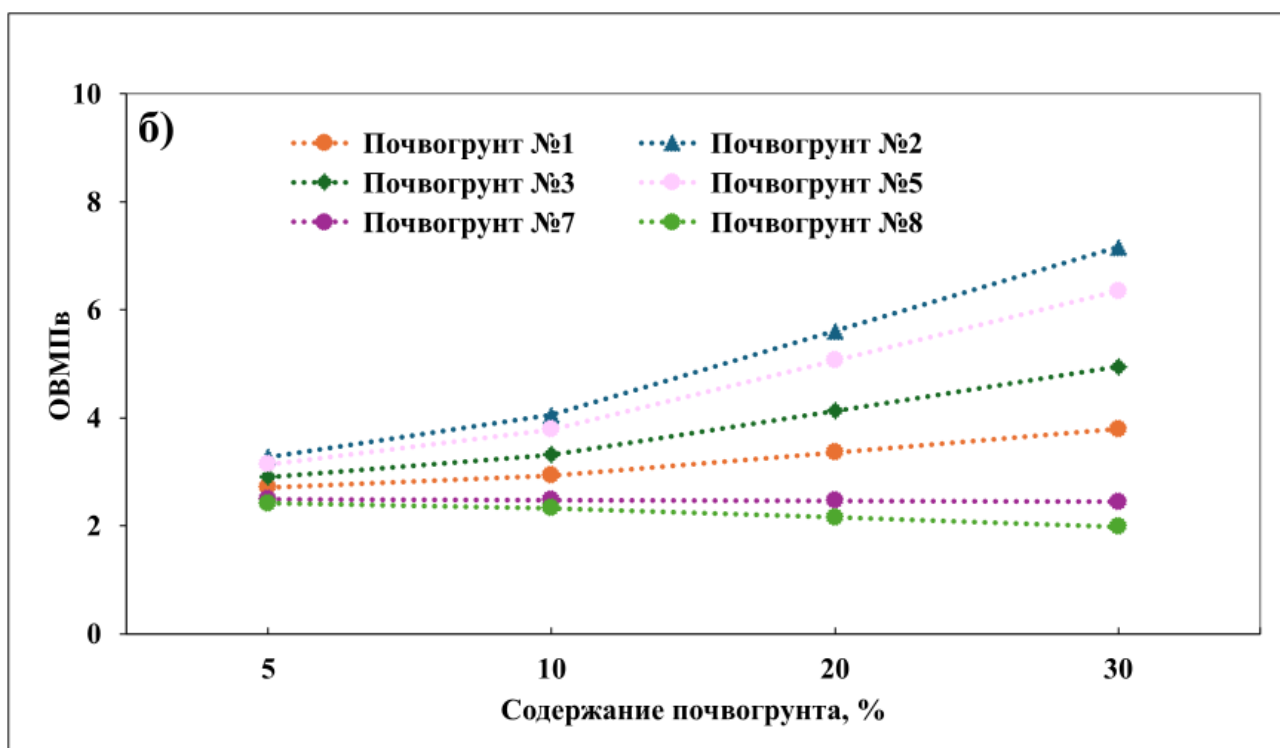
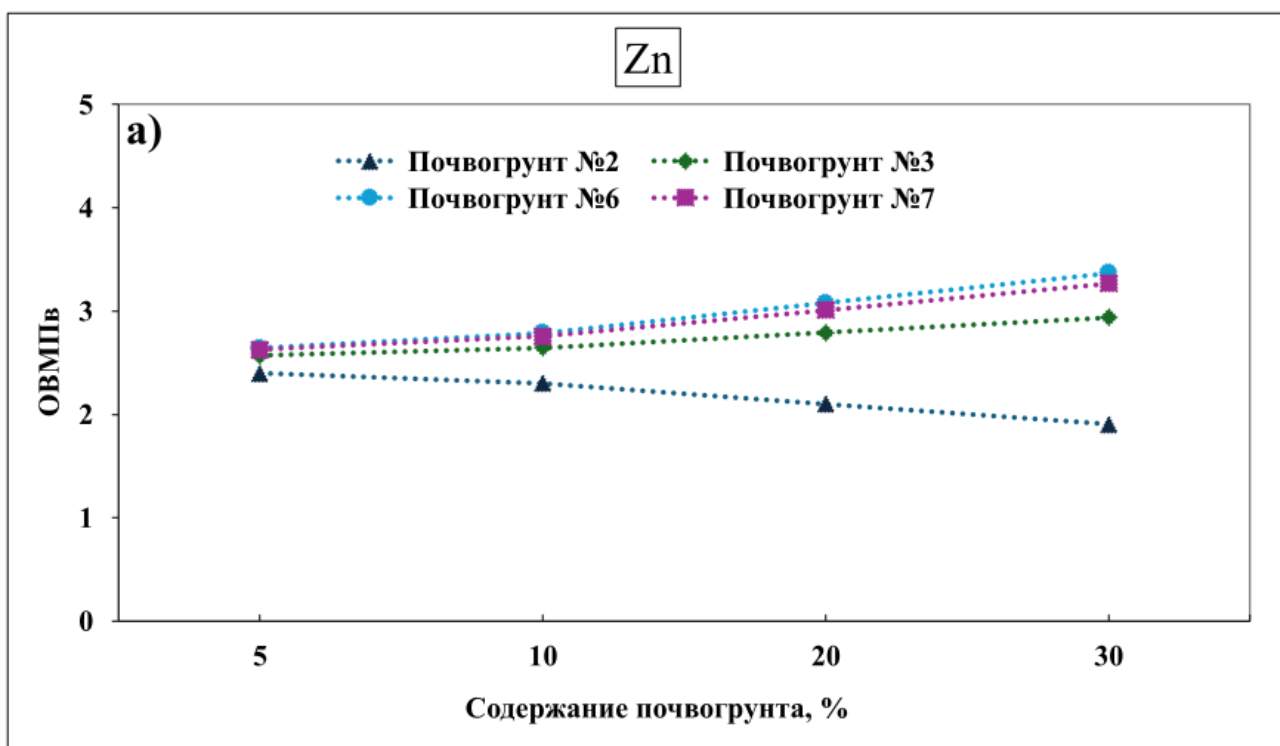


Рисунок 31 – Значение ОВМП_в цинка в зависимости от содержания почвогрунта в техноземе: (а) почвогрунт, состоящий из 50 % угля + 50% ЗШО; (б) почвогрунт, состоящий из 10 % угля + 90% ЗШО

Из рассчитанных значений ОВМП_в видно, что увеличение доли ЗШО в почвогрунтах приводит к увеличению величины ОВМП_в для всех представленных элементов (меди, ванадия и цинка). При этом выявлено, что с повышением доли

почвогрунта в составе технозема, содержание цинка меняется незначительно, и в зависимости от состава почвогрунта варьируется от 1,9 до 7,2. В свою очередь, с повышением доли почвогрунта в техноземе содержание меди и ванадия возрастает более существенно, чем содержание цинка. В целом добавление почвогрунта, состоящего из одинаковой доли угля и ЗШО, в состав технозема до 30% не представляет угрозы окружающей среде, на что указывают низкие значения ОБМПВ для цинка, меди и ванадия. Для почвогрунта №2, состоящего из 10% угля Назаровского разреза и 90% ЗШО, безопасное содержание в техноземе составило менее 5%. А остальные образцы почвогрунтов, состоящих из 10% угля и 90% ЗШО, допустимо вводить в состав технозема без риска загрязнения водных объектов в количестве не более 10%, о чем свидетельствуют низкие значения ОБМПВ (менее 10 ед.) для меди и ванадия.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что для получения почвогрунтов на основе углей и ЗШО рекомендуется проводить ультразвуковую или механохимическую активацию для увеличения выхода гуминовых кислот. Также выявлено, что предлагаемые почвогрунты характеризуются более высоким содержанием мобильных форм агрохимически важных элементов таких как фосфор, натрий, калий и магний по сравнению с образцами техноземов. Исходя из результатов макро- и микроэлементного состава водных вытяжек и расчета величин ОБМПВ отмечено, что внесении почвогрунтов, состоящих из одинаковых долей угля и ЗШО, в состав технозема в количестве менее 30% не приводит к рискам загрязнения водных объектов. Для почвогрунтов, состоящих из 10% угля и 90% ЗШО, безопасное содержание в техноземе составило 5% (почвогрунт №2) и 10% (почвогрунты №1, №3 – №8).

Выводы по 4 главе:

1. Применение механохимической, ультразвуковой активации и деминерализации позволяет существенно повысить выход гуминовых кислот из окисленного каменного и бурых углей. Наибольшее повышение выхода гуминовых кислот достигается при использовании ультразвуковой активации. В частности, ультразвуковое воздействие позволило увеличить выход ГК из окисленного

каменного угля в 5 раз, из бурого угля Назаровского разреза – в 2,4 раза; из углей пласта Бородинский-1 – в 3,2 раза; из углей пласта Бородинский-2 – в 2,5 раза; из углей разрезов Рыбинский-1 и Березовский-1 – в 2,0 раза; из углей разреза Рыбинский-2 – в 2,3 раза; из углей разреза Березовский-2 - в 2,1 раза относительно значений выхода ГК из неактивированных проб.

2. Все образцы водных вытяжек, полученных из исследованных почвогрунтов, характеризуются слабощелочной средой и низким выходом водорастворимых веществ. Среди исследованных почвогрунтов наибольший выход водорастворимых веществ выявлен у образцов, подготовленных на основе бурых углей разрезов «Назаровский» и «Березовский».

3. Водные вытяжки, полученные как из равных частей угля и ЗШО, так и с большим содержанием ЗШО (90%), характеризуются низким содержанием потенциально опасных макро- и микроэлементов, таких как мышьяк, бериллий, кадмий, хром, кобальт, молибден, никель и бор, а также хлорид-, фторид- и нитрат-анионов.

4. Приоритетными загрязнителями водных объектов в составе почвогрунтов, состоящих из одинаковых долей угля и ЗШО, являются медь, ванадий и цинк, содержание которых незначительно превышает нормативы ПДК. При этом повышение доли ЗШО до 90% в составе почвогрунтов приводит к увеличению содержания этих элементов.

5. Показано, что введение почвогрунта, полученного из равных частей угля и ЗШО, в состав технозема до 30% не представляет угрозу загрязнения водных объектов, на что указывают низкие значения ОВМП_в (до 10 ед.), рассчитанных для меди, ванадия и цинка. Для почвогрунтов, состоящих из 10% угля и 90% ЗШО, безопасное содержание в техноземе составило 5% (почвогрунт №2) и 10% (почвогрунты №1, №3 – №8).

Глава 5 Исследование биологической активности модифицированных техноземов

5.1 Лабораторные исследования биологической активности модифицированных техноземов

На начальном этапе работы были проведены опыты по проращиванию семян овса на индивидуальных почвогрунтах. Исследование показало, что использовать почвогрунты как отдельный плодородный слой не рекомендуется. Длины корешков и стеблей проростков овса, которые проращивались на почвогрунтах, получились значительно ниже, чем на контрольных образцах, которые проращивали на техноземе (рисунок 32, 33). На это также указывают низкие индексы фитоактивности (таблица 15). Скорее всего это связано с избыточным содержанием в них гуматов, а также высокой плотности и низкой проницаемости почвогрунтов. Полученные данные указывают на то, что для повышения биологической активности техноземов необходимо их смешивать с почвогрунтами в определенных пропорциях, не создавая отдельного верхнего слоя на основе почвогрунтов.

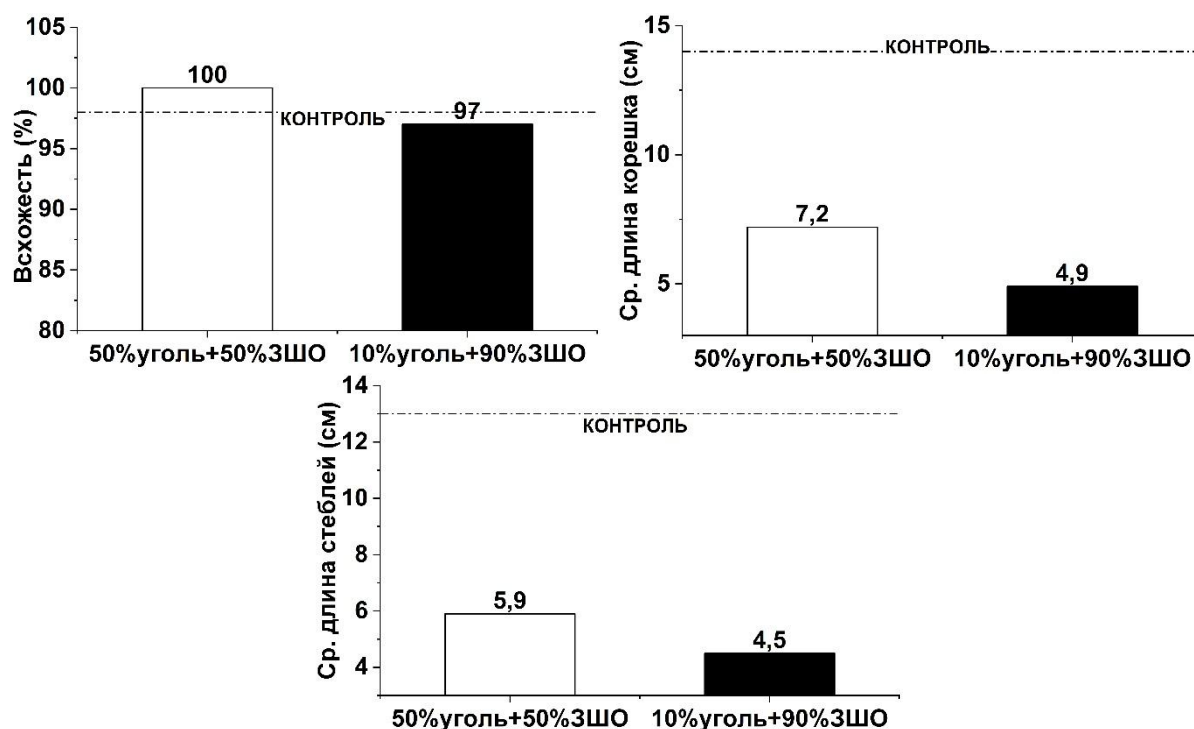


Рисунок 32 – Результаты проращивания семян овса на почвогрунтах, полученных из окисленного каменного угля

Таблица 15 – Результаты определения биологической активности почвогрунтов из окисленного каменного угля [114]

Показатели биологической активности	Наименование		
	Технозем	Почвогрунт 50% угля + 50% ЗШО	Почвогрунт 10% угля + 90% ЗШО
ЭП, %	100,0	102,6	99,2
ДК, %	100,0	51,1	34,8
ВП, %	100,0	45,0	34,4
ИФ	1,00	0,66	0,56

Примечание: ЭП, ДК и ВП – средние величины соответствующих показателей из двух опытов (% к контролю); ИФ – интегральный индекс фитоактивности

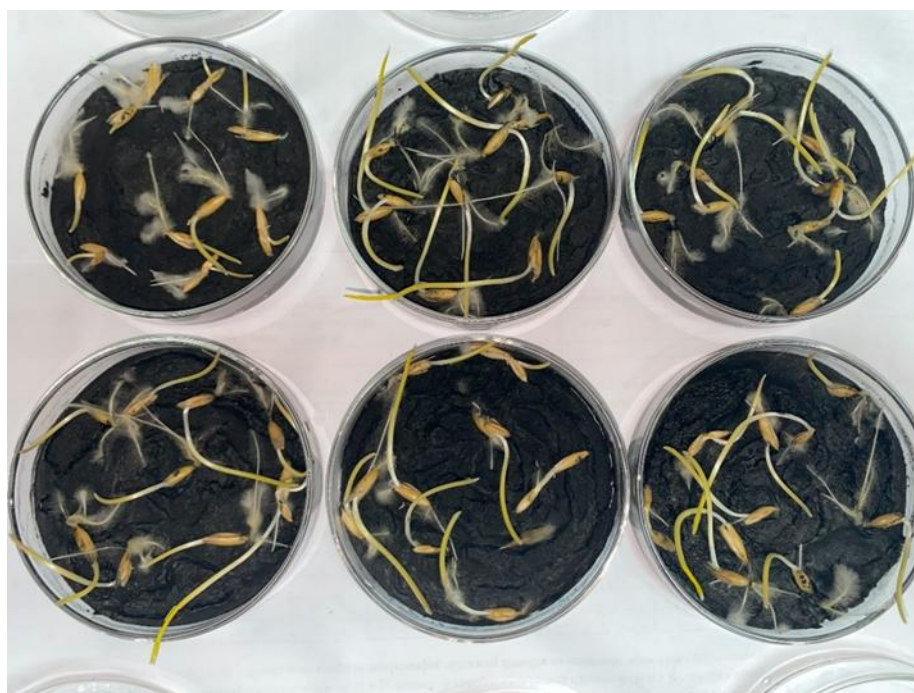


Рисунок 33 – Проращивание семян овса на почвогрунтах

На рисунке 34 представлены результаты проращивания семян клевера на техноземах с разным содержанием почвогрунта, полученного на основе бурого угля Назаровского разреза. Как видно из рисунка, внесение почвогрунта в технозем позволяет существенно повысить всхожесть и длину стебля семян клевера. Наибольшее влияние на длину стеблей выявлено при внесении почвогрунта в количестве 5, 10 и 20%, при котором отмечено увеличение на 13%, 30% и 17%,

соответственно, относительно результатов контрольного опыта. Расчет интегрального показателя индекса фитоактивности показал, что наибольшее положительное влияние на биологическую активность технозема оказывает внесение почвогрунта, состоящего из одинаковых частей угля и ЗШО, в количестве 10%. Поэтому в дальнейших исследованиях применяли модифицированные техноземы с 10 % содержанием почвогрунтов.

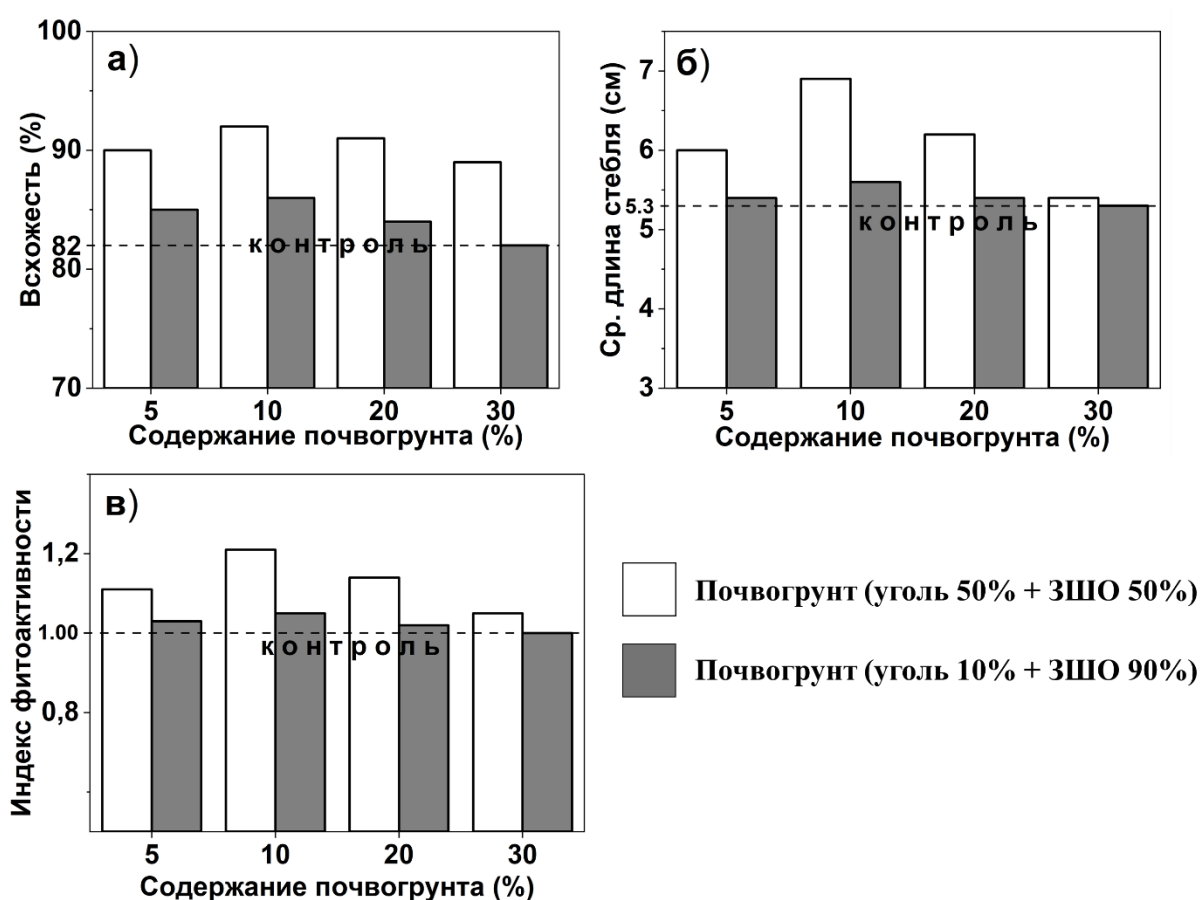


Рисунок 34 – Результаты проращивания семян клевера на техноземах с разным содержанием почвогрунта, полученного на основе бурого угля Назаровского разреза: всхожесть (а); длина стеблей (б); индекс фитоактивности (в)

В целом, из рисунков 35 и 36 видно, что внесение почвогрунтов в техноземы положительно влияют на рост семян. На рисунке 37 представлены результаты определения биологической активности всех модифицированных техноземов. Выявлено, что увеличение в почвогрунтах доли углей до 50% (как окисленных каменных, так и бурых углей) приводит к повышению биологической активности

техноземов. Наибольший эффект был получен при использовании почвогрунтов, с участием бурых углей Назаровского и Березовского разрезов, где уровень всхожести семян повысился на 12%, 15% и 17%, соответственно (по сравнению с результатами контрольного опыта). На это указывают также более высокие показатели фитоактивности. Их индекс фитоактивности (ИФ) составил 1,13, 1,21 и 1,22, соответственно, относительно контрольного образца (таблица 16, 17).

Таблица 16 – Результаты определения биологической активности семян на модифицированных техноземах (почвогрунт (уголь 50% + ЗШО 50%))

Показатели биологической активности	Смеси-основы для проращивания								
	Технозем	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8
ЭП, %	100,0	102,4	112,2	104,9	107,3	104,9	104,9	114,6	117,1
ВП, %	100,0	105,7	130,2	111,3	115,1	120,8	118,9	111,3	126,4
ИФ	1,00	1,04	1,21	1,08	1,11	1,13	1,12	1,13	1,22

Примечание: ЭП, ДК и ВП – средние величины соответствующих показателей из двух опытов (% к контролю); ИФ – интегральный индекс фитоактивности

Таблица 17 – Результаты определения биологической активности семян на модифицированных техноземах (почвогрунт (уголь 10% + ЗШО 90%))

Показатели биологической активности	Смеси-основы для проращивания								
	Технозем	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8
ЭП, %	100,0	102,4	104,9	102,4	102,4	97,6	100	109,8	112,2
ВП, %	100,0	100,0	105,7	100	101,9	111,3	115,1	107,5	115,1
ИФ	1,00	1,01	1,05	1,01	1,02	1,04	1,08	1,09	1,14

Примечание: ЭП, ДК и ВП – средние величины соответствующих показателей из двух опытов (% к контролю); ИФ – интегральный индекс фитоактивности



Рисунок 35 – Прорастание семян клевера на 3 день проращивания



Рисунок 36 – Прорастание семян овса на модифицированных техноземах

Анализ полученных результатов позволил выявить наличие зависимости между индексом фитоактивности и содержанием гуминовых кислот в углях. Из рисунка 38 видно, что модифицированные техноземы, полученные на основе углей с высоким содержанием гуминовых кислот, характеризуются более высоким значением индекса фитоактивности, чем техноземы, полученные из углей с низким содержанием гуминовых кислот.

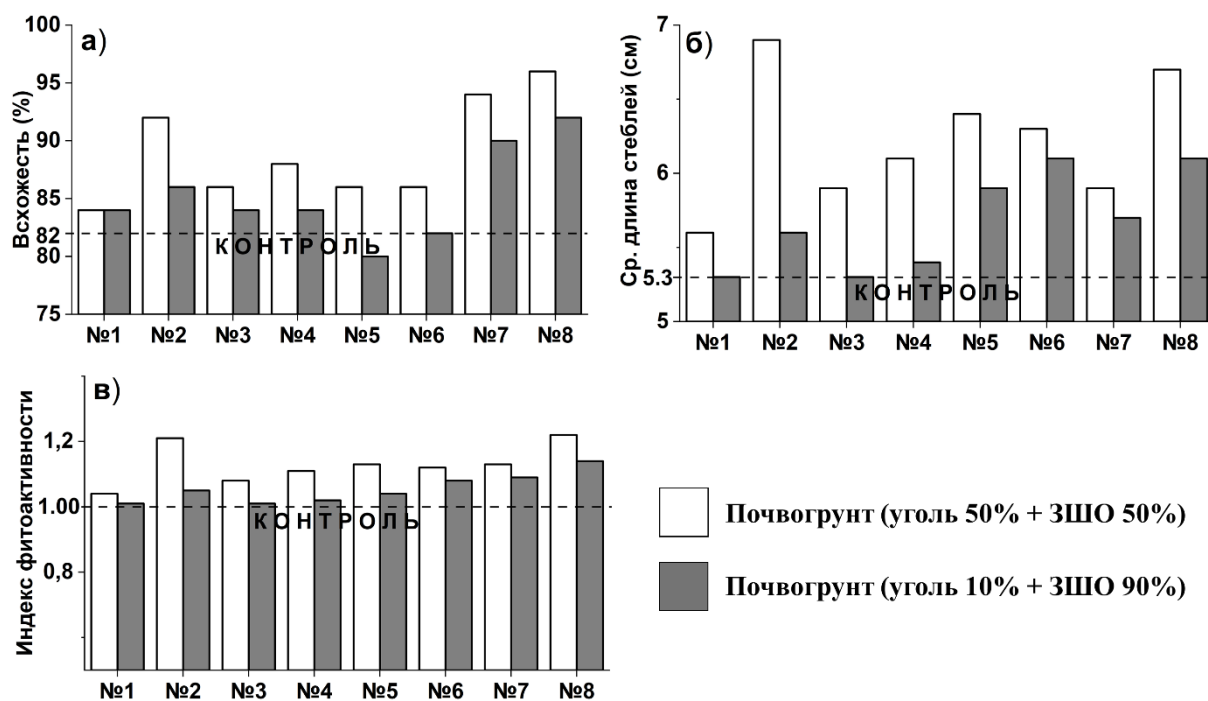


Рисунок 37 – Результаты проращивания семян клевера на модифицированных техноземах: всхожесть (а); длина стеблей (б); индекс фитоактивности (в)

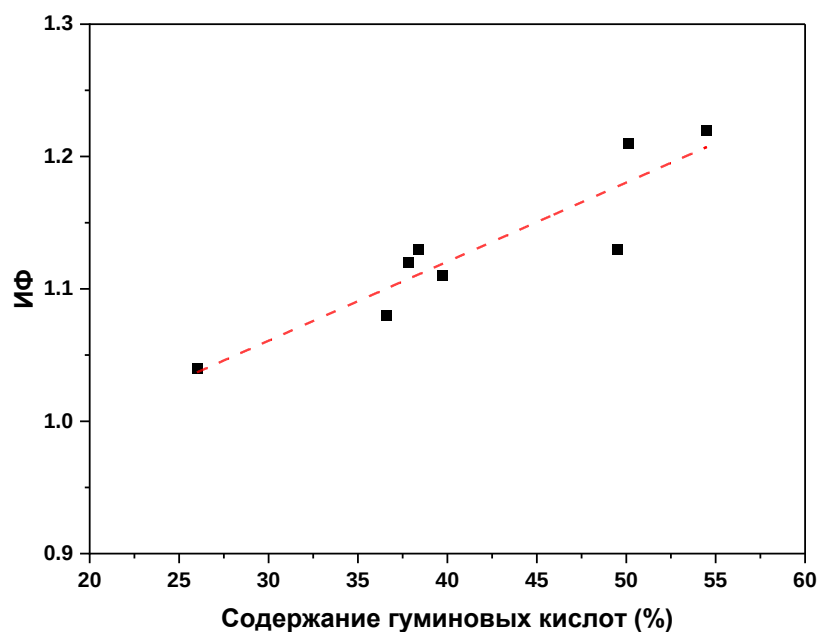


Рисунок 38 – Влияние выхода гуминовых кислот из углей на индекс фитоактивности модифицированных техноземов

5.2 Исследование биологической активности гуматов, выделенных из окисленного каменного и бурых углей

Для проведения испытаний на биологическую активность гуминовых кислот,

выделенных из окисленного каменного угля, были приготовлены растворы гумата калия с содержанием ГК 0,01% и 0,02%. Испытания проводили на семенах овса Виленского (по 50 штук на пробу). Были рассмотрены варианты проращивания семян на фильтре и на ложе из прокаленного песка. Биологическую активность приготовленных растворов гумата калия (ГумК) оценивали по изменению показателей всхожести, длины главного корешка и стебля по сравнению с контрольным опытом (водный раствор). Все этапы испытания выполнялись согласно указаниям и рекомендациям, предусмотренных в ГОСТ 12038-84 «Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести».

Результаты определения биологической активности растворов ГумК при проращивании семян на фильтре представлены на рисунке 39. Испытания показали, что раствор ГумК с содержанием ГК 0,02% отрицательно влияет на рост семян, о чем свидетельствуют низкие показатели всхожести и средней длины главного корешка и стебля проростков. На это указывают также низкие значения показателя фитоактивности (таблица 18). Поэтому раствор ГумК с содержанием ГК 0,02% не испытывался при проращивании семян на ложе из песка [123].

Более высокая всхожесть наблюдается у семян, проросших под влиянием раствора ГумК с содержанием ГК 0,01 %. Однако раствор гумата калия практически не повлияло на рост и развитие проростка, о чем свидетельствуют низкие значения длины корешка и высоты проростка. При этом его ИФ составил 1,01, что находится на уровне проращиваний на воде (контрольные образцы).

При проращивании семян на ложе из песка в целом получились более высокие значения по всем оцениваемым показателям, чем при испытании семян на фильтрах (рисунок 40). Это скорее всего связано с тем, что семена проращивались в более благоприятных для роста условиях, в том числе из-за высокой влагоемкости песка.

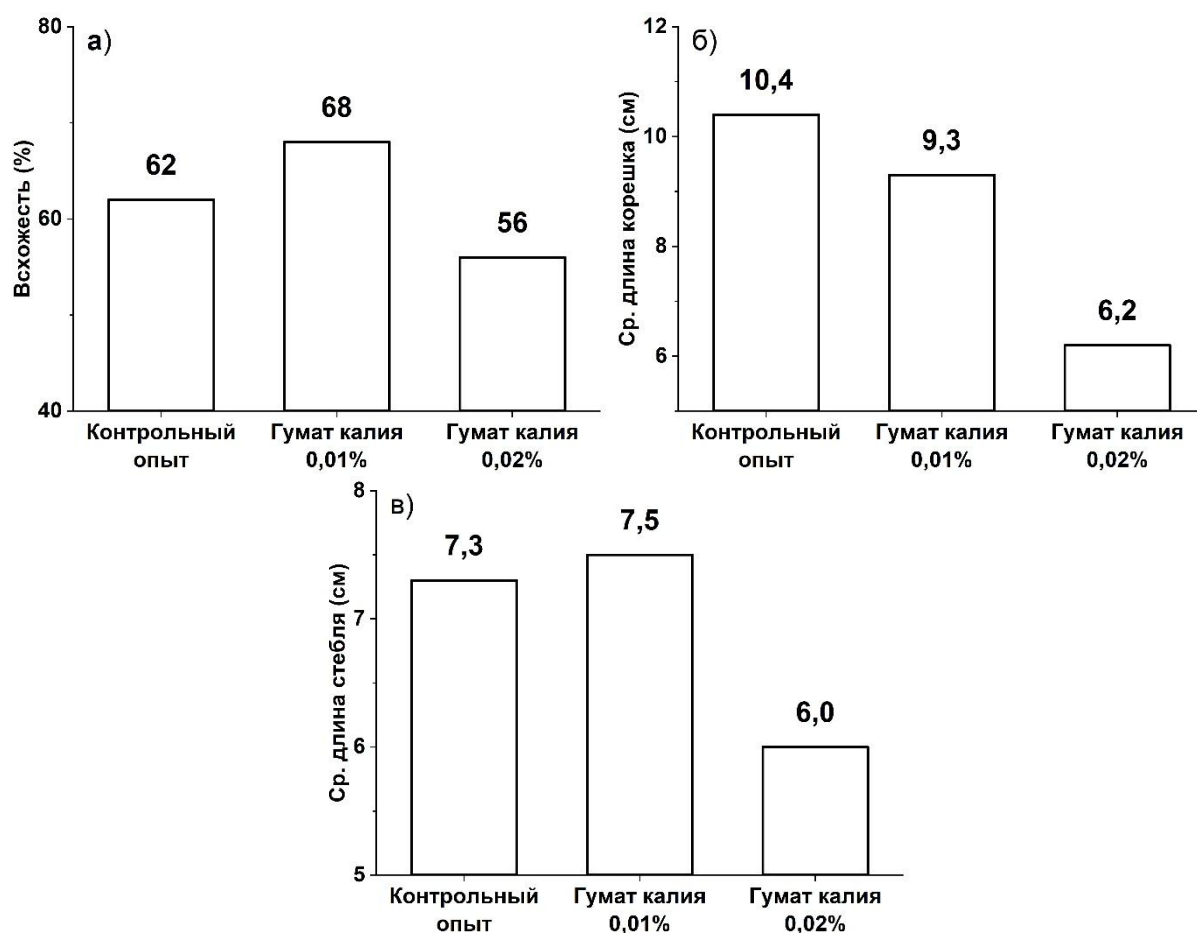


Рисунок 39 – Результаты определения биологической активности растворов ГумК, выделенных из окисленного каменного угля, на фильтре:

а) всхожесть семян; б) средняя длина корешка; в) средняя длина стебля

Таблица 18 – Результаты испытания на биологическую активность гуматов калия, выделенных из окисленного каменного угля

Образец	ЭП	ДК	ВП	ИФ
Контрольный опыт	100,0	100,0	100,0	1,00
Гумат калия 0,01%	109,7	89,4	102,7	1,01
Гумат калия 0,02%	90,3	59,6	82,2	0,77

Примечание: ЭП, ДК и ВП – средние величины соответствующих показателей из двух опытов (% к контролю); ИФ – интегральный индекс фитоактивности

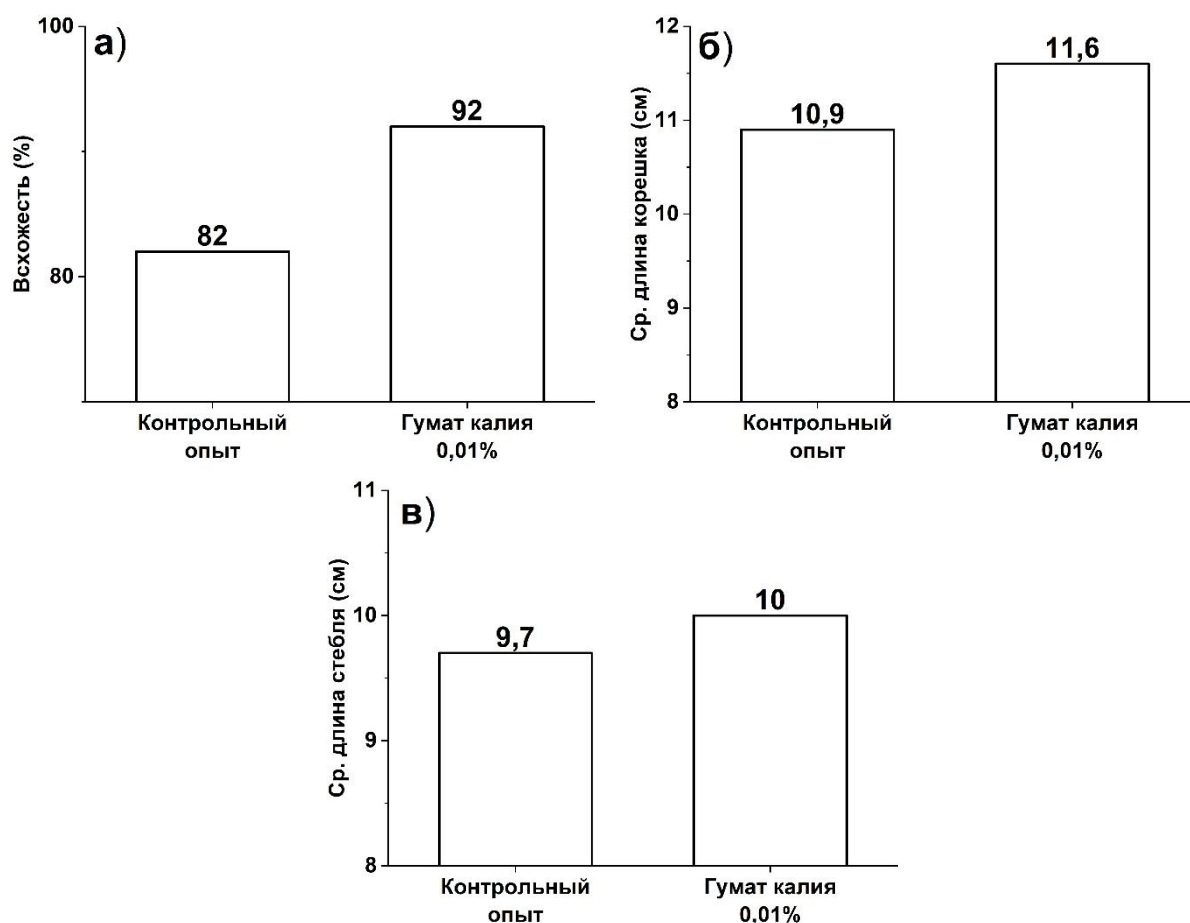


Рисунок 40 – Результаты определения биологической активности растворов ГумК, выделенных из окисленного каменного угля, на песке:

а) всхожесть семян; б) средняя длина корешка; в) средняя длина стебля

Таблица 19 – Показатели биологической активности гуматов калия на песке [124]

Образец	ЭП	ДК	ВП	ИФ
Контрольный опыт	100,0	100,0	100,0	1,00
Гумат калия 0,01%	112,2	106,4	103,1	1,07

Примечание: ЭП, ДК и ВП – средние величины соответствующих показателей из двух опытов (% к контролю); ИФ – интегральный индекс фитоактивности

Анализ полученных данных показал, что под действием раствора ГумК наблюдается увеличение всех показателей по сравнению с контрольными образцами: всхожесть семян увеличилась на 10% абс., средняя длина главного корешка – на 6,4 абс.%, а средняя длина стеблей на 3,1 абс.%. При этом его ИФ составил 1,07 (таблица 19). Поэтому при исследовании биологической активности

ГК бурых углей Канско-Ачинского бассейна были приготовлены 0,01% растворы гуматов калия.

Результаты определения биологической активности гуматов калия, выделенных из бурых углей Канско-Ачинского бассейна, представлены на рисунке 41, и таблице 20. В данном случае проращивались семена ячменя на ложе из песка.

В целом результаты испытаний показали, что все исследованные гуматы калия положительно повлияли на рост и развитие проростков. При этом всхожесть семян находится на уровне контрольного опыта. Например, длина корешков и стебля проростков под действием гумата калия, выделенного из бурых углей разреза Назаровский, увеличилась на 35,6 % и 58,9 %, соответственно, по сравнению с показателями контрольных образцов. Высокие показатели также получены у гуматов калия, выделенных из углей разрезов Березовский-1 и Березовский-2, где длина стебля проростков увеличилась на 44,6 % и 41,1 %, соответственно, относительно контрольных образцов.

Таблица 20 – Показатели биологической активности гуматов калия выделенных из углей [120]

Образцы	ЭП	ДК	ДС	ИФ
Контрольный опыт	100,0	100,0	100,0	1,00
ОУ1	95,6	101,6	127,0	1,08
У2	104,7	135,6	158,9	1,33
У3	93,0	111,5	121,4	1,09
У4	100,0	116,1	132,1	1,16
У5	97,7	113,8	130,4	1,14
У6	93,0	109,2	119,6	1,07
У7	97,7	118,4	144,6	1,20
У8	100,0	128,7	141,1	1,23

Примечание: ЭП, ДК и ВП – средние величины соответствующих показателей из двух опытов (% к контролю); ИФ – интегральный индекс фитоактивности

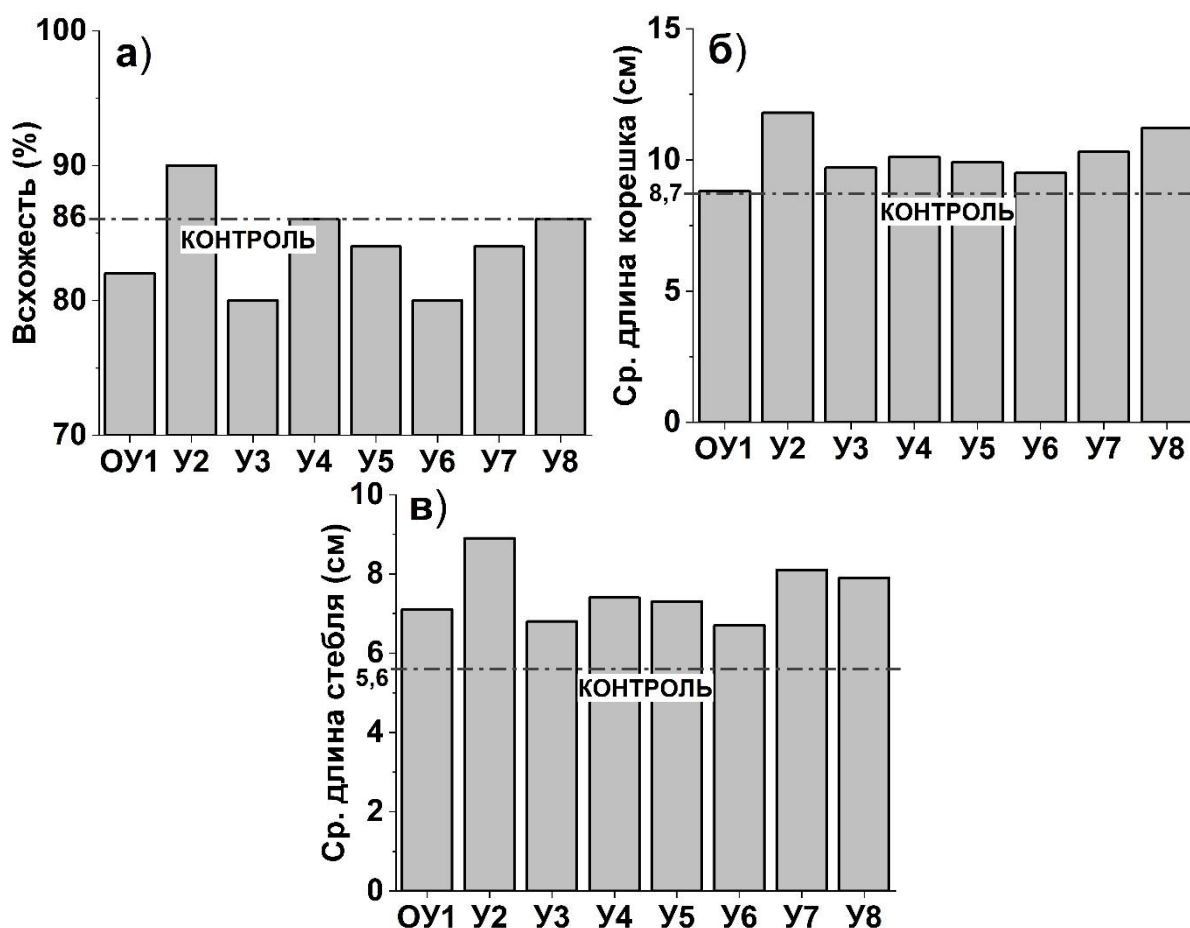


Рисунок 41 – Результаты определения биологической активности растворов ГумК на песке: а) всхожесть семян; б) средняя длина корешка; в) средняя длина стебля

По итогам испытания образцов гуматов калия при проращивании семян ячменя установлено, что все исследованные образцы гуматов калия характеризуются высокой биологической активностью. При этом наибольший эффект был получен при использовании гуматов калия, выделенных из бурых углей разрезов Назаровский и Березовский-1 и Березовский-2. Об этом свидетельствуют высокие показатели их индексов фитоактивности (ИФ), которые составили 1,33, 1,20 и 1,23, соответственно. Также стоит отметить, что гуматы калия, выделенные из окисленного каменного угля, характеризуются индексом фитоактивности на уровне гуматов калия, выделенных из бурых углей пластов Бородинский-1 и Рыбинский-2.

В таблице 21 представлены результаты определения макро- и микроэлементов в гуматах калия, выделенных из окисленного каменного и бурых углей разрезов Назаровский, Бородинский-2, Рыбинский-1 и Березовский-2.

Таблица 21 – Содержание макро- и микроэлементов в сухих гуматах калия, выделенных из углей (мкг/на грамм сухого гумата) [120]

Элементы	Окисленный каменный уголь	Назаровский	Бородинский-2	Рыбинский-1	Березовский-2
As	6,7	1,4	1,4	1,4	1,4
B	73,4	57,6	58,1	49,9	55,6
Ba	н.п.о.	65,0	178,4	86,6	171,4
Be	0,2	н.п.о.	0,2	н.п.о.	н.п.о.
Ca	12867,3	14798,1	8316,9	8017,4	9361,6
Cr	н.п.о.	0,2	0,2	0,2	0,2
Cd	н.п.о.	0,1	0,1	0,1	0,1
Na	3066,8	1755,0	2350,8	2149,2	1834,6
Mg	202,2	1515,5	1703,3	1173,2	1244,6
Mn	14,1	225,7	20,0	24,1	31,5
Mo	н.п.о.	0,2	0,2	0,2	0,2
Fe	352,7	2715,1	1442,7	1231,1	584,6
P	100,3	3,1	11,0	5,7	6,0
Ti	1,9	7,1	6,8	6,1	3,3
V	6,7	3,2	2,7	3,1	0,9
Zn	11,2	н.п.о.	29,8	н.п.о.	н.п.о.

Примечание: н.п.о. – ниже предела определения

Установлено, что все исследованные образцы гуматов калия характеризуются низким содержанием потенциально токсичных элементов, таких как кадмий, мышьяк, бериллий, цинк, ванадий, молибден и хром, но в то же время высоким содержанием катионогенных элементов, таких как натрий, кальций и магний. Возможно, это связано с тем, что данные металлы могут вступать в химическое взаимодействие с ГК, и тем самым могут переходить в подвижную форму во время экстракции ГК [120].

Стоит также отметить высокое содержание марганца и железа в гумате калия, выделенного из бурых углей Назаровского разреза. Можно предположить, что это послужило в качестве одной из причин высокой биологической активности данных образцов гуматов калия [120].

Таким образом, полученные результаты указывают на перспективность использования ГК, выделенных из окисленного каменного угля разреза «Распадский», а также бурых углей Канско-Ачинского бассейна, на биологическом этапе рекультивации нарушенных земель в качестве удобрения для повышения биологической активности техноземов.

5.3 Испытание модифицированных техноземов в полевых условиях

Предварительные лабораторные исследования биологической активности гуматов калия и почвогрунтов показали, что их применение в качестве активной добавки в техноземы положительно влияет на развитие вегетативных органов (стебель, корень) у проростков. Для промышленной апробации предлагаемых решений были проведены полевые испытания на экологическом полигоне, который находится на разрезе «Распадский» под г. Междуреченск в Кемеровской области (рисунок 42).

При закладке экспериментальных площадок использовали микроделяночный способ по методике В.А. Доспехова [125]. Площадь каждой делянки составляло 2 м² с мощностью 0,5 м. Контрольные делянки представляли собой исходный технозем, состоящий из смеси суглинков и четвертичных отложений. На втором типе делянок техноземы были обработаны 0,01% раствором гумата калия, выделенного из окисленного каменного угля «Распадского» разреза. На третьем типе делянок техноземы смешивались с приготовленными почвогрунтами. В качестве сырья для приготовления почвогрунтов использованы окисленные каменные угли разреза, а также ЗШО из местной котельной разреза «Распадский» [126]. Содержание почвогрунта в техноземе составляло 10%. Схема опытов представлена на рисунке 43.



Рисунок 42 – Экополигон на разрезе «Распадский»

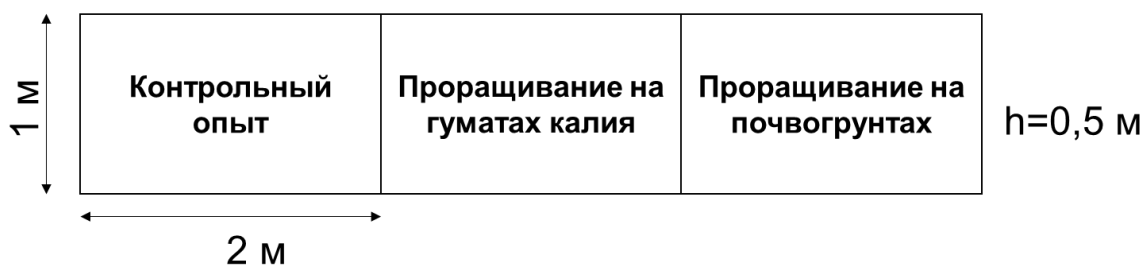


Рисунок 43 – Схема полевых испытаний

Как показали лабораторные испытания, наибольшей биологической активностью характеризуются модифицированные техноземы, полученные из почвогрунтов с равной долей угля и ЗШО. Поэтому при подготовке почвогрунтов для полевых испытаний соотношение окисленный каменный уголь:ЗШО составляло 1:1. При подготовке проводили механохимическую активацию смеси в присутствии воды в соотношении Т:Ж=2:1 с помощью турбинной мешалки. Частота вращения мешалки составляло 650 об/мин. Схема подготовки почвогрунтов представлена на рисунке 44 и 45.



Рисунок 44 – Процесс приготовления почвогрунта с помощью турбинной мешалки

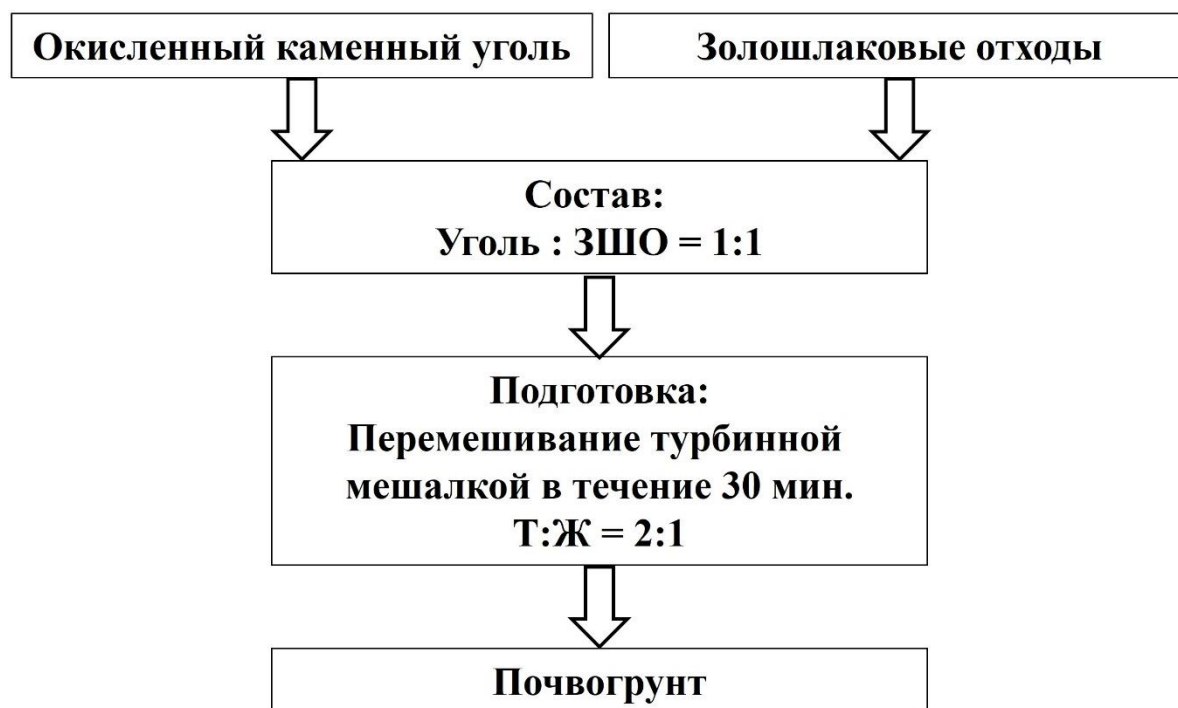


Рисунок 45 – Схема подготовки почвогрунтов в полевых условиях

На всех опытных делянках были посеяны семена люцерны. Норма высева люцерны составляло 15 кг/га. Для оценки зеленой фитомассы применяли метод укосов. Методика заключалась в выделении живой массы растений путем их срезания на уровне почвы, и определении их массы. Значение зеленой фитомассы представляет усредненное значение массы растений. Для расчета данного показателя выборочно отбирают 5-10 растений из опытного участка. Оценка

проращиваний семян проводилась в конце вегетационного периода (в июле 2024 года).

На рисунках 46 и 47 представлены результаты полевых испытаний на экополигоне «Распадский». Полученные результаты подтвердили высокую биологическую активность модифицированных техноземов, установленную при экспериментах в лабораторных условиях. Так, при проращивании люцерны на модифицированном техноземе их зеленая увеличилась в 3,0 и 1,7 раза по сравнению с контрольным вариантом и вариантом проращивания люцерны на техноземе, обработанном 0,01 % раствором гумата калия.

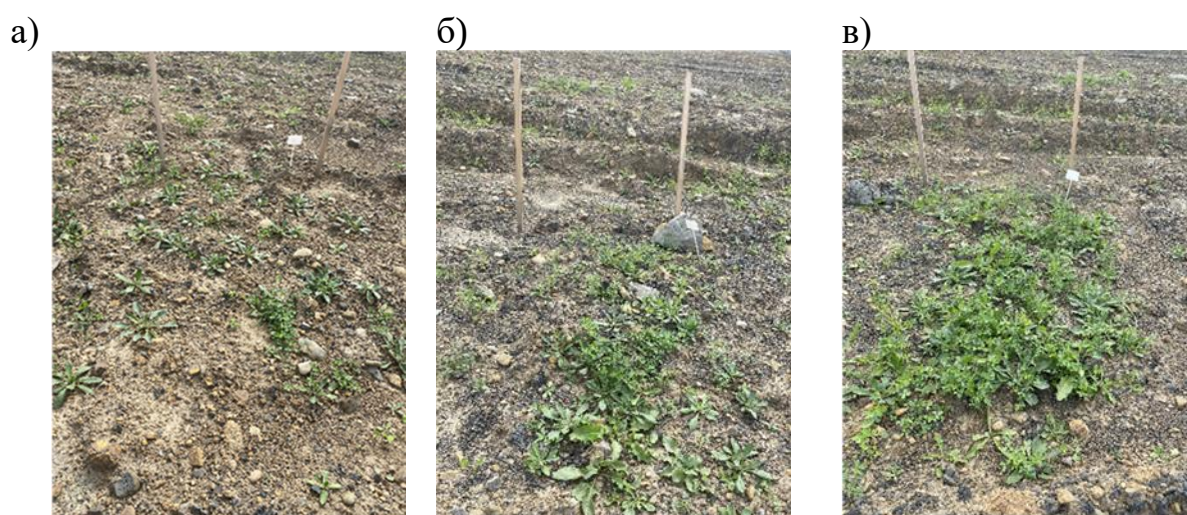


Рисунок 46 – Результаты проращивания люцерны в полевых условиях:
а) контрольный опыт; б) гуматы калия (0,01 %); в) почвогрунты



Рисунок 47 – Прирост зеленой массы люцерны при ее проращивании на экспериментальных площадках относительно контрольного опыта, %

Таким образом, результаты как лабораторных, так и полевых испытаний указывают на то, что внесение почвогрунтов, состоящих из равных частей угля и ЗШО, в количестве 10% в состав технозема позволяет существенно повысить его биологическую активность, не оказывая негативного влияния на окружающую среду.

Полученные в рамках диссертационной работы результаты исследований почвогрунтов и модифицированных техноземов на основе ресурсов разреза АО «Разрез Распадский» переданы в СибГИУ для проведения биологической рекультивации нарушенных земель на экологическом полигоне, находящемся на АО «Разрез Распадский» под г. Междуреченском в Кемеровской области.

Выводы по 5 главе:

1. Установлено, что почвогрунты на основе бурых или окисленных каменных углей и отходов их сжигания не характеризуются высокой эффективностью как отдельный плодородный слой, на что указывают низкие результаты проращивания семян овса на отдельных почвогрунтах. В связи с чем для подготовки модифицированных техноземов рекомендуется вводить в их состав до 10% почвогрунта с последующим перемешиванием до однородного состояния.

2. Установлено, что увеличение доли углей с 10% до 50% в составе почвогрунтов приводит к увеличению биологической активности модифицированных техноземов.

3. Выявлено, что модифицированные техноземы, приготовленные на основе углей с высоким содержанием гуминовых кислот, характеризуются более высоким значением индекса фитоактивности, чем техноземы, полученные из углей с низким содержанием гуминовых кислот.

4. Гуминовые кислоты, выделенные из окисленного каменного угля разреза «Распадский» и бурых углей Канско-Ачинского бассейна, характеризуются высокой биологической активностью, о чем свидетельствуют результаты проращивания семян ячменя на ложе из песка под действием раствора 0,01% раствора гумата калия.

5. Результаты полевых испытаний подтверждают данные лабораторных исследований, и свидетельствуют о высокой биологической активности модифицированных техноземов. Так, при проращивании люцерны на модифицированном техноземе установлено повышение их зеленой массы в 3,0 раза по сравнению с контрольным вариантом и в 1,7 раза относительно проращивания люцерны на техноземе, обработанным 0,01 % раствором гумата калия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации, представляющей собой научно-квалификационную работу, в которой на основе выполненных автором теоретических и экспериментальных исследований решена актуальная научная задача повышения эффективности биологической рекультивации нарушенных земель за счет вовлечения некондиционных или низкосортных углей и отходов их сжигания для получения модифицированных техноземов.

Основные научные результаты, выводы и рекомендации, полученные лично автором:

1. Установлено, что техноземы, состоящие из пород суглинок и четвертичных отложений, окисленные каменные угли и ЗШО местной котельной разреза «Распадский» характеризуются низким содержанием потенциально опасных макро- и микроэлементов.

2. При определении компонентного состава модифицированных техноземов и почвогрунтов необходимо учитывать содержание водорастворимых форм потенциально опасных макро- и микроэлементов в отходах сжигания углей.

3. Техноземы и окисленные каменные угли разреза «Распадский», а также бурые угли Канско-Ачинского бассейна характеризуются низкой вымываемостью и нейтральным уровнем pH их водных вытяжек. В свою очередь, золошлаковые отходы, образующиеся при сжигании окисленного каменного угля и бурых углей, отличаются более высокой вымываемостью и более высоким значением pH водной вытяжки. Выявлено, что для обеспечения щелочной среды, которая необходима для выделения гуминовых кислот, необходимо вводить золошлаковые отходы в состав почвогрунта в количестве не менее 50%.

4. Применение ультразвуковой и механохимической активации позволяет существенно повысить выход гуминовых кислот относительно их исходного содержания в углях. В связи с чем при подготовке почвогрунтов рекомендуется использовать ультразвуковую или механохимическую активацию. Наиболее высокий выход ГК выявлен в образцах бурых углей Назаровского и Березовского разрезов.

5. Установлено, что внесение почвогрунта в состав технозема позволяет существенно повысить его биологическую активность. При этом наибольший эффект получен при внесении почвогрунта, состоящего из одинаковых частей угля и ЗШО, в количестве 10%, которое позволяет повысить всхожесть семян более чем на 11%, а длину стеблей более чем на 23%. При этом наиболее высокое значение индекса фитоактивности получено при использовании почвогрунтов, полученных на основе бурых углей Назаровского и Березовского разрезов.

6. Установлено, что снижение доли ЗШО от 90% до 50% в почвогрунте приводит к существенному снижению в водных вытяжках содержания кальция, хрома, меди, железа, титана, цинка, сульфат и нитрат анионов, но в то же время повышает содержания агрохимически важных элементов таких как, фосфор, калий, натрий и магний в его водной вытяжке.

7. Сопоставление результатов испытаний на биологическую активность почвогрунтов с данными о содержании гуминовых кислот в углях выявило, что модифицированные техноземы, полученные на основе углей с высоким содержанием гуминовых кислот, характеризуются более высоким значением индекса фитоактивности, чем техноземы, полученные из углей с низким содержанием гуминовых кислот.

8. Результаты полевых испытаний подтверждают данные лабораторных исследований, и свидетельствуют о высокой биологической активности модифицированных техноземов. Так, при проращивании люцерны на модифицированном техноземе установлено повышение их зеленой массы в 3,0 раза по сравнению с контрольным вариантом и в 1,7 раза относительно проращивания люцерны на техноземе, обработанным 0,01 % раствором гумата калия.

9. Определение оптимального состава модифицированных техноземов с участием почвогрунтов на основе окисленного каменного или бурых углей с отходами сжигания углей следует проводить с учетом химического состава их водных вытяжек и содержания гуминовых кислот в углях.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Фомин С.И., Фауль А.А. Способы снижения экологической нагрузки на горно-добывающие регионы // Записки Горного института. – 2013. – Т. 203. – С. 215–219.
2. Белоусова Н.А., Протасова Н.Н. Мероприятия и этапы проведения рекультивации нарушенных земель, планировочные работы в условиях горного участка Кроснобродский Южный // Сб. статей IV международной научно-практической интернет-конференции «Рекультивация выработанного пространства: проблемы и перспективы». Кемерово: Кемеровский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, 2019. – С. 1.4.1–1.4.4.
3. Акулов А.О. Влияние угольной промышленности на окружающую среду и перспективы развития по модели декарпинга // Регион: экономика и социология. – 2014. – № 1. – С. 272–288.
4. Ергина Е.И. Стратегия рекультивации нарушенных земель в результате добычи полезных ископаемых открытым способом в Крыму. Симферополь: ИТ «АРИАЛ». – 2022. – 156 с.
5. Никифоров А.А. Экологические основы биологической рекультивации отвалов карьера «Айхал» (Западная Якутия): специальность 03.02.08 «Экология» диссертация на соискание ученой степени кандидата биологических наук. – Якутск, 2018. – 154 с.
6. Кожокарь И.П. Правовые проблемы рекультивации земель // Труды Института Государства и Права Российской академии наук. – 2021. – Т. 16. – № 3. – С. 69–88.
7. Информация о рекультивации земель. Отчет по форме федерального статистического наблюдения №2-ТП [Электронный ресурс]. Официальный интернет-портал правовой информации Росприроднадзор URL: <https://rpn.gov.ru/open-service/analytic-data/statistic-reports/land-recultivation/> (дата обращения: 16.05.2025).

8. Кожевников Н.В., Заушинцева А.В. Проблема хранения плодородного слоя почвы в горнодобывающей отрасли промышленности // СибСкрипт. – 2015. – № 1-4 (61). – С. 10–14.
9. Игнатьева М.Н., Юрак В.В., Душин А.В. Правовое регулирование рекультивационных работ при недропользовании: международный обзор // Всероссийский экономический журнал ЭКО. – 2021. – № 12 (570). – С. 140–160.
10. Воробьева Т.С. Производственный опыт рекультивации нарушенных земель, предоставленных для осуществления геологического изучения недр // Леса России и хозяйство в них. – 2024. – № 2 (89). – С. 23–32.
11. Доклад о деятельности Росприроднадзора [Электронный ресурс]. Официальный интернет-портал правовой информации Росприроднадзора URL: <https://rpn.gov.ru/open-service/analytic-data/rpn-activity-reports/> (дата обращения: 20.05.2025).
12. Верчагина И. Ю. Правовое регулирование проблемы рекультивации и консервации нарушенных земель // Рекультивация выработанного пространства: проблемы и перспективы. – 2020. – С. 141-145.
13. Калиева К.Б., Ишкенов Б.Т. Воздействие на окружающую среду открытых горных разработок // Инновационная наука. – 2017. – № 11. – С. 33–37.
14. Унайбаев А.А. Обзор литературы по вопросу влияния работы карьеров на окружающую среду // Вестник Казахско-Русского Международного Университета. – 2022. – №1 (38). – С. 38–43.
15. Chadwick M.J., Highton N.H., Lindman N. Land disturbance and reclamation after mining // Environ. impacts coal Min. Util. Elsevier Amsterdam, the Netherlands. – 1987. – P. 29–46.
16. Fang L. et al. A long-term study on the soil reconstruction process of reclaimed land by coal gangue filling // Catena. Elsevier. – 2020. – Vol. 195. – P. 104874.
17. Li Y. et al. Changes in reconstructed soil physicochemical properties in an opencast mine dump in the Loess Plateau Area of China // Int. J. Environ. Res. Public Health. MDPI. – 2022. – Vol. 19. – № 2. – P. 706.

18. ГОСТ 17.5.1.03-86 Охрана природы (ССОП). Земли. Классификация вскрышных и вмещающих пород для биологической рекультивации земель // Охрана природы. Земли: Сб. ГОСТов. - М.: ИПК Издательство стандартов. – 2002.
19. Заровняев Б.Н. Геотехнологические основы трансформирования малых угольных месторождений Якутии // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2025. – № 4. – С. 23–33.
20. Фоменко Н.А. Применение окисленных бурых углей для повышения экологической безопасности утилизации золошлаковых отходов : специальность 25.00.36 «Геоэкология» диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Москва, 2019. – 110 с.
21. Катков И.В. Проблемные вопросы в правилах проведения рекультивации и консервации земель, утвержденных постановлении Правительства РФ от 10.07.2018 № 800 «О проведении рекультивации и консервации земель» // Материалы VII Всероссийской научно-практической конференции «Экономика. Право. Социология: Вопросы теории и практики». Рязань: Издательство «Концепция», 2023. – С. 120–122.
22. ГОСТ 17.5.3.04-83 Охрана природы (ССОП). Земли. Общие требования к рекультивации земель (с Изменением N 1) // Охрана природы. Земли: Сб. ГОСТов. - М.: ИПК Издательство стандартов, – 2002.
23. Погудина Д. А. Динамика нарушенных сельскохозяйственных угодий Иркутской области // Сб. научных тезисов студентов «Значение научных студенческих кружков в инновационном развитии агропромышленного комплекса региона». пос. Молодежный: Иркутский государственный аграрный университет им. А.А. Ежевского, 2022. – С. 319-320.
24. Пинаев В.Е., Касимов Д.В. Вопросы рекультивации земель, пресноводных и морских объектов. – М.: Мир наука, 2017. – 130 с.
25. Петин А.Н., Толстопятова О.С., Петина М.А. Проблемы рекультивации земель, нарушенных горнодобывающим комплексом: Российский и Зарубежный опыт // Sciences of Europe. – 2017. – №. 13-1 (13). – С. 28-31.

26. Капелькина Л.П. Нормативные основы лесохозяйственного направления рекультивации нарушенных земель // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – 2012. – № 199. – С. 91–99.
27. Жукова Е.В. Эколого-геохимический мониторинг в зоне влияния рудника Нурказган (Республика Казахстан): специальность 05.04.02 «География» диссертация магистра. – Томск, 2021. – 61 с.
28. ГОСТ Р 57446-2017 Наилучшие доступные технологии. Рекультивация нарушенных земель и земельных участков. Восстановление биологического разнообразия (с Поправкой) // М.: Стандартиформ. – 2019.
29. Лабинский К.Н., Дариенко О.Л., Венжик А.В. Формирование стратегии угледобывающих предприятий при восстановлении нарушенных территорий // Материалы Пятой международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы экономики и управления: теоретические и прикладные аспекты». Донецк: Донецкий национальный технический университет, 2020. – С. 112–120.
30. Фокин С.В., Шпротько О.Н. Инженерное обустройство территорий. Учебное пособие. - Москва: Кнорус, 2024. – 378 с.
31. Ковалева, Е. И. Основы восстановления нарушенных земель: Учебное пособие. – Москва: Издательство ГЕОС, 2023. – 140 с.
32. Соврикова Е.М. Проект рекультивации земель, нарушенных полигоном твердых бытовых отходов // Вестник техносферной безопасности и сельского развития. – 2022. – № 1 (30). – С. 27–31.
33. Андроханов, В. А. Почвы техногенных ландшафтов: генезис и эволюция – Новосибирск: Издательство Сибирского отделения РАН, 2004. – 151 с.
34. Чибрик Т.С. Основы биологической рекультивации: Учебное пособие. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2002. – 172 с.
35. Li H. et al. Changes in soil quality during different ecological restoration years in the abandoned coal mine area of southern China // Soil Sci. Soc. Am. J. Wiley Online Library. – 2024. – Vol. 88. – № 6. – P. 2311–2328.

36. Feng Y. et al. Effects of surface coal mining and land reclamation on soil properties: A review // *Earth-Science Rev. Elsevier*. – 2019. – Vol. 191. – P. 12–25.
37. Song W. et al. Soil reconstruction and heavy metal pollution risk in reclaimed cultivated land with coal gangue filling in mining areas // *Catena. Elsevier*. – 2023. – Vol. 228. – P. 107147.
38. Дэн В. Оценка и прогноз геоэкологического состояния территории вольфрамового месторождения Яоган (южный Китай): специальность 25.00.36 «Геоэкология» диссертация на соискание ученой степени кандидата географических наук. – С.-Петербург., 2016. – 130 с.
39. Куликова М.А. Оценка миграции токсичных компонентов с отвалов сульфидных полиметаллических месторождений // *Материалы 17-й научной конференции Института геологии Коми НЦ Уро РАН «Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента»*. Сыктывкар: Институт геологии Коми НЦ Уро РАН, 2008. – С. 149–151.
40. Челноков А.А., Ющенко Л.Ф., Жмыхов И.Н., Юращик К.К. Обращение с отходами. – Минск: Высшая школа, 2018. – 465 с.
41. Иванов А.Л., Столбовой, В.С., Бакуменко, Л.С., Гребенников, А.М. О совершенствовании регулирования утилизации отвалов почв и грунтов // *Бюллетень Почвенного института имени В.В. Докучаева*. – 2024. – № 121. – С. 6–27.
42. Желязко В.И. Рекультивация и охрана земель: учебно-методическое пособие. – Горки: Белорусская государственная сельскохозяйственная академия, 2021. – 190 с.
43. Шинкин Р.С. К вопросу об истории развития рекультивации // *Сельскохозяйственные науки и агропромышленный комплекс на рубеже веков*. – 2014. – № 8. – С. 132–140.
44. Белюченко И.С. Методы рекультивации нарушенных земель // *Экологический вестник Северного Кавказа*. – 2019. – Т. 15. – № 1. – С. 4–13.

45. Кожевников Н.В., Заушинцева А.В. Отечественный и зарубежный опыт биологической рекультивации нарушенных земель // Вестник Кемеровского государственного университета. – 2017. – № 1 (1). – С. 43–47.
46. Lu Z. et al. Critical steps in the restoration of coal mine soils: Microbial-accelerated soil reconstruction // J. Environ. Manage. Elsevier. – 2024. – Vol. 368. – P. 122200.
47. Carabassa V., Domene X., Alcañiz J. M. Soil restoration using compost-like-outputs and digestates from non-source-separated urban waste as organic amendments: Limitations and opportunities // Journal of environmental management. – 2020. – Vol. 255. – P. 109909.
48. Князева А.С., Каменик Л.Л. Оценка перспектив использования зарубежного опыта рекультивации земель в России // Материалы научной конференции с международным участием «Неделя науки СПбПУ». СПб: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2016. – С. 266–269.
49. Голеусов П.В. Самоорганизация и экологическая реабилитация антропогенно нарушенных геосистем в районах интенсивного использования земель: специальность 25.00.26 «Землеустройство, кадастр и мониторинг земель» диссертация на соискание ученой степени доктора географических наук. – Белгород, 2012. – 447 с.
50. Чибрик Т.С. Создание и изучение культурфитоценозов на нарушенных промышленностью землях : учеб. пособие. - Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2019. – 146 с.
51. Кидин В. В., Торшин С. П. Агрохимия. – М.: Проспект, 2015. – 457 с.
52. Колпаков А.Ю., Лазеева Е.А. Перспективы низкоэмиссионной трансформации сектора обращения с твердыми отходами в России // Проблемы прогнозирования – 2024. – № 4. – С. 137–148.
53. Asemaninejad A. et al. Blended pulp mill, forest humus and mine residual material Technosols for mine reclamation: A growth-chamber study to explore the role of physiochemical properties of substrates and microbial inoculation on plant growth // J. Environ. Manage. Elsevier. – 2018. – Vol. 228. – P. 93–102.

54. Chen J., Jiskani I.M., Li G. Ecological restoration of Coalmine-Degraded lands: Influence of plant species and revegetation on soil development // Sustainability. MDPI. – 2023. – Vol. 15. – № 18. – P. 13772.
55. Соколов Н.А., Белоус Н. М., Ториков В. Е., Бабьяк, М. А.. Проблемы производства сельскими поселениями органических продуктов и пути их решения // Вестник Брянской государственной сельскохозяйственной академии. – 2020. – № 1 (77). – С. 65–77.
56. Сметанников А.Ф., Косолапова А. И., Бачурин Б. А., Оносов Д. В., Фомин Д. С., Ямалтдинова В. Р., Оносова, Е. Ф. Разработка методологического подхода в применении комплексных удобрений пролонгированного действия для зерновых культур, многолетних трав и картофеля // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти ПН Чирвинского. – 2018. – № 21. – С. 415–423.
57. Собиров М.М., Таваккалова Д., Рахимжанова Г. Получения Суспендированных NPK-Удобрений На Основе Продуктов Азотнокислотного Разложения Фосфоритов, Аммиака И Хлорида Калия // Central Asian Journal of Theoretical and Applied sciences. – 2022. – Vol. 03. – №10. – P. 229-233.
58. Сложный компост и его влияние на свойства почвы и продуктивность сельскохозяйственных культур: монография / Д.А. Антоненко. [и др.] ; под ред. И. С. Белюченко. – Краснодар : КубГАУ, 2015. – 181 с.
59. Адлер К.А., Фархутдинов Р.Р., Рассказова Н.С. Природоохранная деятельность и экологические инициативы по рациональному использованию земель (на примере земель Учалинского ГОКА в Кунашакском муниципальном районе) // В сборнике: IX всероссийской научно-практической конференции Челябинский государственный институт культуры «Природное и культурное наследие Урала». Челябинск: Челябинский государственный институт культуры, 2018. – С. 37-43.
60. Тананыкина Д.Ю. Новое в рекультивации нарушенных земель // Сб. научных трудов Межвузовской студенческая научно-практической конференции

«Инновационное развитие землеустройства». Кинель: Самарский государственный аграрный университет, 2021. – С. 60–62.

61. Яковченко М.А., Ермолаев В. А., Косолапова А. А., Дремова М. С. Изучение биометрических характеристик сидеральных культур при проведении биологической рекультивации на территории угледобывающего предприятия ОАО «Шахта № 12» Кемеровской области // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. – 2017. – № 3. – С. 120–129.

62. Szadek P. et al. The Impact of the Method of Reclamation of the Coal Ash Dump from the Adamów Power Plant on the Survival, Viability, and Wood Quality of the Introduced Tree Species // Forests. MDPI. – 2023. – Vol. 14. – № 4. – P. 848.

63. Matsumoto S. et al. Application of coal ash to postmine land for prevention of soil erosion in coal mine in Indonesia: utilization of fly ash and bottom ash // Adv. Mater. Sci. Eng. Wiley Online Library. – 2016. – Vol. 2016. – № 1. – P. 8386598.

64. Suhartini S. et al. Potential use of coal ash as growing media: Effect on the plant's growth and future estimation for land reclamation // Adv. Food Sci. Sustain. Agric. Agroindustrial Eng. – 2022. – Vol. 5. – № 1. – P. 77–94.

65. Mishra V.K. et al. Sustainable utilization of coal combustion fly ash in the management of hydro-physical properties and productivity of reclaimed sodic soil // J. Soils Sediments. Springer. – 2022. – Vol. 22. – № 12. – P. 3018–3029.

66. Ram L.C., Masto R.E. An appraisal of the potential use of fly ash for reclaiming coal mine spoil // J. Environ. Manage. Elsevier. – 2010. – Vol. 91. – № 3. – P. 603–617.

67. Haynes R.J. Reclamation and revegetation of fly ash disposal sites—Challenges and research needs // J. Environ. Manage. Elsevier. – 2009. – Vol. 90. – № 1. – P. 43–53.

68. Kumar D., Singh B. The use of coal fly ash in sodic soil reclamation // L. Degrad. Dev. Wiley Online Library. – 2003. – Vol. 14. – № 3. – P. 285–299.

69. Srivastava N.K., Ram L.C., Masto R.E. Reclamation of overburden and lowland in coal mining area with fly ash and selective plantation: A sustainable ecological approach // Ecol. Eng. Elsevier. – 2014. – Vol. 71. – P. 479–489.

70. Bhumbla D.K., Singh R.N., Keefer R.F. Coal Combustion By-Product Utilization For Land Reclamation // Reclam. drastically Disturb. lands. Wiley Online Library. – 2000. – Vol. 41. – P. 489–512.
71. Макеева Н.А., Неверова О.А. Обзор методов ускоренной рекультивации нарушенных угледобычей земель // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. – 2016. – № 8. – С. 77–86.
72. Ядреева Н.А., Герасимова Л.В. Антропогенное влияние угольной промышленности на окружающую среду // Материалы XXI Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов. Нерюнгри: Технический институт (ф) СВФУ, 2020. – С. 188-191.
73. Никитина И.М. Разработка способа получения реагента на основе торфа для снижения содержания тяжелых металлов в сточных водах горных предприятий: специальность 25.00.36 «Геоэкология» диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Москва, 2015. – 124 с.
74. Abbas A.M. et al. Capability of the invasive tree *Prosopis glandulosa* Torr. to remediate soil treated with sewage sludge // Sustainability. MDPI. – 2019. – Vol. 11. – № 9. – P. 2711.
75. Antonkiewicz J. et al. A mixture of cellulose production waste with municipal sewage as new material for an ecological management of wastes // Ecotoxicol. Environ. Saf. Elsevier. – 2019. – Vol. 169. – P. 607–614.
76. Bıyıklı M., Dorak S., Aşık B.B. Effects of food industry wastewater treatment sludge on corn plant development and soil properties // Pol. J. Environ. Stud. – 2020. – Vol. 29. – № 4. – P. 2565–2578.
77. Burducea M. et al. Effects of sewage sludge amendments on the growth and physiology of sweet basil // Agronomy. MDPI. – 2019. – Vol. 9. – № 9. – P. 548.
78. Carabassa V., Ortiz O., Alcañiz J.M. Sewage sludge as an organic amendment for quarry restoration: Effects on soil and vegetation // L. Degrad. Dev. Wiley Online Library. – 2018. – Vol. 29. – № 8. – P. 2568–2574.

79. Денисюк Т. Д., Рачков А. Н. Электроразрядная технология-перспективный путь получения гуминовых веществ // Вестник НТУ ХПИ. – 2016. – №. 36. – С. 1208.

80. Патент № 2688536 Российская Федерация, МПК C05F 5/00(2006.01), C07F 7/00, C05F 11/02, C05F 15/00 Способ приготовления техногенного почвогрунта БЭП на основе золошлаковых отходов: № 2018133412: заявл. 20.09.2018: опуб. 21.05.2019/ Шкутник Д. В., Рыбушкин С. В.

81. Шайхислам Г., Соловьев Т.М., Эпштейн С.А. Почвогрунты для биологической рекультивации техногенно нарушенных земель // В сборнике: Рекультивация нарушенных земель: технологии, эффективность и биоразнообразие. Новокузнецк: Сибирский государственный индустриальный университет, 2024. – С. 150-152.

82. Силкин М.И. Хамраева, Р. Б., Сафронов, М. В., Гаммершмидт, А. Д., & Агапова, Ю. С. Перспективы внедрения технологии производства пеностекла путем переработки золошлаковых отходов // Актуальные проблемы авиации и космонавтики. – 2018. – Т. 2. – № 14. – С. 741–743.

83. Целюк Д.И. Типизация золошлаковых отходов Красноярского края // Разведка и охрана недр. – 2009. – № 8. – С. 52–57.

84. Сексенбаева К.Г., Троценко И.А. Оценка и особенности воздействия на окружающую среду отходов производства ТЭЦ-4 // Экологический вестник Северного Кавказа. – 2014. – Т. 10. – № 3. – С. 64–73.

85. Абдуллаева Л.Э. Применение золы в качестве мелиоранта // Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы. – 2022. – № 3 (64). – С. 5–14.

86. Озерский Д.А. Складирование золошлаковых отходов ТЭС в карьерах: специальность 05.14.01. «Энергетические системы и комплексы» диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: - Красноярск, 2007. – 129 с.

87. Алтухова Е.В. Вопросы определения направлений финансирования в зеленые проекты российских промышленных предприятий // Финансовая жизнь. – 2022. – № 4. – С. 50–53.

88. Журавлева Н.В. Методы оценки влияния процессов добычи и переработки углей Кузнецкого угольного бассейна на экологическое состояние природной среды // Вестник научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2016. – № 4. – С. 102–112.

89. Валеева А.А. Герасимов Г.Т., Куликов Д.Е., Шрейдер И.В., Апкармян А.С. Исследование влияния вскрышных пород на техносферную безопасность при добыче полезных ископаемых // Молодой ученый. – 2021. – № 43. – С. 19.

90. Иосифиди С.Д. Правовое регулирование отношений по мелиорации и рекультивации нарушенных земель сельскохозяйственного назначения // Аграрное и земельное право. – 2006. – № 7. – С. 74–82.

91. Исхаков Х.А., Счастливцев Е.Л., Кондратенко Ю.А. Необходимость использования техногенных отходов угледобычи и энергетики // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2008. – № 5. – С. 87–89.

92. Исхаков Х. А., Счастливцев Е. Л. Проблема торфа и торфяников // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2007. – №. 3. – С. 20-22.

93. Талканбаев Е.К. Экологическая оценка загрязнения почвы отвалами вскрышных пород // Научно-исследовательские публикации. – 2015. – № 11 (31). – С. 45–50.

94. Шпирт М.Я., Рашевский В.В. Формы соединений и поведение микроэлементов в процессах переработки горючих ископаемых. М.: Кучково поле, 2010. – 384 с.

95. Журавлева Н.В., Иваныкина О.В., Исмагилов З.Р. Изучение распределения токсичных элементов в золошлаковых отходах предприятий топливно-энергетического комплекса Кемеровской области // Химия в интересах устойчивого развития. – 2013. – Т. 21. – № 5. – С. 479–486.

96. Islam N. et al. Geochemistry and mineralogy of coal mine overburden (waste): A study towards their environmental implications // *Chemosphere. Elsevier.* – 2021. – Vol. 274. – P. 129736.
97. Гущина Т.О. Научно-методическое обеспечение оценки водномиграционной опасности отходов добычи и сжигания углей: специальность 25.00.36 «Геоэкология» диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: – Москва, 2021. – 155 с.
98. Garbarino E., Orveillon G., Saveyn H.G.M. Management of waste from extractive industries: The new European reference document on the Best Available Techniques // *Resour. Policy. Elsevier.* – 2020. – Vol. 69. – P. 101782.
99. Соколов Д.А. Оценка проявления биологической активности гуминовых препаратов в условиях техногенных ландшафтов // *Химия в интересах устойчивого развития.* – 2019. – Т. 27. – № 6. С. 656–661.
100. Неверова О.А. Влияние гуминовых препаратов на процесс прорастания и активность амилолитических ферментов семян *Sinapis alba* L // *Вестник Алтайского государственного аграрного университета.* – 2013. – № 6 (104). – С. 43–46.
101. Akimbekov N.S. Low-rank coal as a source of humic substances for soil amendment and fertility management // *Agriculture. MDPI.* – 2021. – Vol. 11. – № 12. – P. 1261.
102. Kwiatkowska J., Provenzano M.R., Senesi N. Long term effects of a brown coal-based amendment on the properties of soil humic acids // *Geoderma. Elsevier.* – 2008. – Vol. 148. – № 2. – P. 200–205.
103. Solovev T.M., Shaikhislam G., Epstein S.A., Kondratev N.N., Sivtsev S.I., Sokolova M.D. Structure Features of Humic Acids Isolated from Oxidized Kuzbass Coal and Yakutia Brown Coal // *Solid Fuel Chemistry.* – 2025. – Vol. 59, No. 1. – P. 1–9.
104. Maciejewska A., Kwiatkowska-Malina J. Elucidating the effect and mechanism of the brown coal-based amendment on plant availability of zinc, lead and cadmium in a Haplic Luvisols // *Environ. Sci. Pollut. Res. Springer.* – 2022. Vol. 29. – № 16. – P. 23383–23391.

105. Эпштейн С.А. Мейдель И.М., Нестерова В.Г., Минаев В.И., Мелик-Гайказов Я.И. Очистка промышленных сточных вод реагентами на основе торфа // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2012. – № 9. – С. 303–311.
106. Медведев И.Ф., Деревягин С.С. Тяжелые металлы в экосистемах. - Саратов: Ракурс, 2017. – 178 с.
107. Барышев А.А., Лобанова Т.А., Болдаков А.М. Особенности биоиндикации загрязнения поверхностных вод тяжелыми металлами // Вестник Костромского государственного университета. – 2006. – Т. 12. – № 8. – С. 12–15.
108. Шевченко Т.В., Новикова Я.А., Санников Ю.Н., Бердова К.А. Рекультивация земель с использованием окисленных углей // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2–23. – С. 5100–5103.
109. Фоменко Н.А. Применение бурых углей для повышения экологической безопасности утилизации золошлаковых отходов в условиях их контакта с водой // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2019. – № 1179/04-19. – 15 с.
110. Фоменко Н.А., Никитина И.М., Гущина Т.О., Журавлев А.А., Созонова Т.С. Изменение состава водорастворимых веществ из золошлаковых отходов в присутствии бурого угля // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2018. – № S26. – С. 3–14.
111. Семина И. С., Андроханов В. А. Сопряженный анализ результатов почвенно-экологических, геоботанических исследований и оценка возможности использования отходов углеобогащения для рекультивации нарушенных земель // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2025. – № 1. – С. 20–33. DOI: 10.25018/0236_1493_2025_1_0_20.
112. Семина И. С., Андроханов В. А., Куляпина Е. Д. Опыт использования отходов углеобогащения для рекультивации нарушенных участков // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 9. – С. 159–175. DOI: 10.25018/0236-1493-20209-0-159-175.

113. Шайхислам Г., Соловьев Т. М., Эпштейн С. А., Семина И. С. Оценка состава и свойств горных пород, окисленного каменного угля и золошлаковых отходов как материалов для биологической рекультивации // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2024. – № 7. – С. 21–37. DOI: 10.25018/0236_1493_2024_7_0_21.

114. Шайхислам Г., Соловьев Т. М., Эпштейн С. А., Пестряк И. В., Семина И. С. Получение почвогрунтов на основе окисленного каменного угля для биологической рекультивации нарушенных земель // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2024. – № 8. – С. 5–18. DOI: 10.25018/0236_1493_2024_8_0_5.

115. Воронина Л.П., Якименко О.С., Терехова В.А. Оценка биологической активности промышленных гуминовых препаратов // Агрохимия. – 2012. – № 6. – С. 45–52.

116. Григорьев Н.А. Распределение химических элементов в верхней части континентальной коры // Уральский геологический журнал. – 2010. – № 3. – С. 85–90.

117. Ketris M.P, Yudovich Y.E. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals // Int. J. coal Geol. Elsevier. – 2009. – Vol. 78. – № 2. – P. 135–148.

118. Приказ Министерства сельского Хозяйства Российской Федерации Президента Российской Федерации от 13 декабря 2016 года N 552 "Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения , в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в вод" от 13.05.2024 № 552 // Официальный интернет-портал правовой информации, – 2024.

119. Цзе Хао, Кочеткова Е.М., Шайхислам Г.Б. Оценка выхода и состава водорастворимых форм макро- и микроэлементов в углях // В сборнике: Геохимия и петрография угля, горючих сланцев и битуминозных пород. Сыктывкар: Коми научный центр УрО РАН, 2023. – С. 118-119.

120. Шайхислам Г., Соловьев Т. М., Измайлов Д. Р. Исследование бурых углей Канско-Ачинского бассейна как материалов для биологической рекультивации //

Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2025. – № 3 (специальный выпуск 5). – С. 81–97. DOI: 10.25018/0236_1493_2025_3_5_81.

121. Соловьев Т. М., Шайхислам Г. Б., Эпштейн С. А., Соколова М. Д. Исследование состава и свойств бурых углей Якутии как сырья для получения гуминовых препаратов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2024. – № 1. – С. 67–79. DOI: 10.25018/0236_1493_2024_1_0_67.

122. Шайхислам Г., Кондратьев Н.Н., Соловьев Т.М., Эпштейн С.А. Получение почвогрунтов для биологической рекультивации // XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Федеральная территория «Сириус». М.: ООО «Буки Веди», 2024. – Т. №2, – С. 245.

123. Шайхислам Г., Соловьев Т.М., Эпштейн С.А., Семина И.С. Биологическая активность гуматов калия окисленного каменного угля Кузбасса // В сборнике: Проблемы и перспективы комплексного освоения и сохранения земных недр. – Москва: ИПКОН РАН, 2024. – С. 220-222.

124. Шайхислам Г., Соловьев Т.М., Эпштейн С.А., Семина И.С. Биологическая активность почвогрунтов на основе окисленного каменного угля и золошлаковых отходов // В сборнике: Защита окружающей среды от экотоксикантов: международный опыт и российская практика. Уфа: УНПЦ «Издательство УГНТУ», 2024. – С.150-152.

125. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта. - 5-е изд. - Москва: Агропромиздат, 1985. – 351 с.

126. Шайхислам Г., Соловьев Т.М., Эпштейн С.А., Семина И.С. Применение почвогрунтов на основе окисленного каменного угля при биологической рекультивации // В сборнике: Почвоведение: Горизонты будущего. М.: Почвенный институт им. В.В. Докучаева, 2024. – С. 138-139.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное
бюджетное образовательное
учреждение высшего
образования

**"Сибирский государственный
индустриальный университет"
(СибГИУ)**

Кирова ул., зд. 42, г. Новокузнецк,
Центральный район,
Кемеровская область – Кузбасс, 654007
Тел.: (3843) 77-79-79. Факс (3843) 46-57-92
E-mail: rector@sibsiu.ru
<http://www.sibsiu.ru>

15.05.2025 № 01-4-4/1482

на № _____ от _____

Акт

о внедрении результатов диссертационной работы Шайхислам Гулшат,
выполненной на тему:

«Почвогрунты на основе окисленного каменного и бурых углей для
биологической рекультивации нарушенных земель»

Настоящим актом удостоверяем, что результаты диссертационной работы Шайхислам Гулшат, представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.6.21 – «Геоэкология», использованы при проведении полевых испытаний, совместно с Сибирским государственным индустриальным университетом, на экологическом полигоне, находящегося на АО «Разрез Распадский» под г. Междуреченском в Кемеровской области, в рамках выполнения научно-исследовательской работы по договору № ДГРУ7-002969 от 8 июня 2022 года с АО «Разрез Распадский».

Полевые испытания показали, что использование модифицированных техноземов, подготовленных по методике, предложенной в диссертационной работе Шайхислам Г., приводит к существенному повышению эффективности рекультивации нарушенных земель на биологическом этапе,

на что указывает 3-кратное увеличение зеленой массы люцерны относительно контрольных образцов.

Предлагаемые подходы направлены на вовлечение некондиционных (окисленные каменные угли) и вторичных ресурсов (золошлаковые отходы) предприятия АО «Разрез Распадский» в качестве почвогрунтов для получения модифицированных техноземов с высокой биологической активностью без добавления дополнительных удобрений или мелиорантов, что позволяет значительно снизить экономические затраты на проведение рекультивационных мероприятий.

И.о. проректора по НиИД,
начальник УНИ



Д.В. Загуляев