

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Национальный
исследовательский технологический университет «МИСИС»**

Хао Цзе

**РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ОЦЕНКИ ДОЛГОВРЕМЕННОГО
ВОЗДЕЙСТВИЯ ОТХОДОВ ДОБЫЧИ УГЛЕЙ НА ОКРУЖАЮЩУЮ
СРЕДУ ПРИ ИХ РАЗМЕЩЕНИИ ИЛИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ДЛЯ
РЕКУЛЬТИВАЦИИ**

2.6.12 Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
Доктор технических наук, старший научный сотрудник,
профессор кафедры БЭГП, руководитель НУИЛ «Физико-химии угля»
Эпштейн Светлана Абрамовна

Москва – 2025 г

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Уголь является важным элементом мировой энергетики, особенно в странах с крупными запасами углей, таких как Россия, Китай, Индия и др. По данным Государственного доклада «О состоянии и об охране окружающей среды РФ в 2022 году», объем отходов, образующихся при добыче полезных ископаемых, составляет 8380,1 млн тонн, что значительно превышает данные 2016 года (4723,8 млн тонн). Основным направлением управления отходами добычи углей является их размещение во внутренних и внешних отвалах, либо вовлечение в хозяйственную деятельность, в том числе, для рекультивации нарушенных земель. В соответствии с Постановлением Правительства Российской Федерации от 28 ноября 2024 года № 1644 «О порядке проведения оценки воздействия на окружающую среду», определяющим этапом использования отходов для хозяйственной деятельности является проведение исследований по оценке их воздействия на окружающую среду, цель которых заключается в выявлении возможных прямых, косвенных и иных экологических воздействий планируемой хозяйственной деятельности на окружающую среду, а также в прогнозе изменения состояния окружающей среды, в том числе ее отдельных компонентов. Многочисленные исследования зарубежных и российских ученых (Stracher G.B., Yang C., Шпирт М.Я., Журавлева Н.В., Эпштейн С.А.) показали, что вскрышные и вмещающие породы, образующиеся при добыче углей, при размещении их в отвалах или использовании для целей рекультивации могут оказывать негативное влияние на водные объекты за счет миграции потенциально опасных элементов в составе пород в поверхностные и подземные воды, что, в свою очередь, может приводить к повышению концентрации соответствующих элементов выше нормируемых ПДК или установленных фоновых значений. В мировой практике для оценки воздействия отходов добычи и переработки полезных ископаемых на состояние водных объектов используют статические и кинетические тесты. Если статические тесты позволяют выявить потенциальные риски генерирования кислых вод и приоритетные загрязнители в отходах, то использование кинетических тестов дает возможность прогнозировать поведение отходов при длительном размещении, в частности, оценивать динамику вымываемости потенциально опасных элементов и изменение рисков образования кислых вод. В Российской Федерации для реализации статических тестов отходов добычи углей разработан национальный стандарт ГОСТ Р 58914–2020. В то же время вплоть до настоящего времени в России отсутствует надежное методическое обеспечение для проведения кинетических тестов, что не позволяет прогнозировать долговременные изменения состояния водных объектов при реализации планируемых мероприятий по размещению и использованию отходов добычи углей. В связи с этим, исследования, направленные на разработку кинетических тестов для оценки долговременного воздействия отходов добычи углей на окружающую среду, являются актуальной научной задачей.

Работа выполнена в рамках Стратегического проекта «Технологии устойчивого развития» Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030».

Цель работы – экспериментальное моделирование долговременной вымываемости макро- и микроэлементов из отходов добычи углей для оценки их воздействия на окружающую среду.

Идея работы заключается в установлении закономерностей изменения мобильности макро- и микроэлементов в составе отходов добычи углей в условиях, моделирующих их длительное нахождение в окружающей среде.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Статические тесты вскрышных пород, отобранных в местах образования отходов, позволили ранжировать породы по их воздействию на водные объекты: наибольшее негативное воздействие породы с высоким содержанием серы проявляется в значительном риске образования кислых вод, в низком значении рН водной вытяжки и в существенном превышении в ней концентрации сульфатов, марганца, кобальта, никеля, меди, цинка и стронция относительно ПДК, что обусловлено высокой мобильностью соединений этих элементов в составе породы.

2. Изучение состава вскрышных пород на основе кинетического теста, моделирующего их длительный контакт с атмосферной влагой и воздухом, позволяет установить изменение мобильности макро- и микроэлементов во вскрышных породах разного состава в зависимости от времени размещения, в том числе за счет частичного окисления серосодержащих минералов. Такие изменения состава отходов могут приводить к искажению информации об их воздействии на окружающую среду. В связи с этим для оценки долговременного воздействия отходов добычи углей на водные объекты должны использоваться пробы вскрышных и вмещающих пород, отобранные в местах образования отходов с использованием стандартных методов.

3. Тестирование, основанное на последовательном вымывании водорастворимых веществ из отходов добычи углей при их длительной обработке в условиях избыточной влажности и доступа воздуха, позволяет прогнозировать долговременное воздействие отходов на водные объекты при их размещении или использовании для рекультивации.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждаются: проведением экспериментальных исследований на пробах вскрышных пород, отобранных непосредственно в местах образования отходов добычи углей с применением стандартных методов; использованием стандартных методов и апробированных методик для оценки долговременного воздействия отходов добычи углей на окружающую среду, а также современного аналитического и аппаратного оборудования с высокими метрологическими характеристиками.

Методы исследований, использованные в работе: определение минерального состава методом рентгеновского дифракционного анализа; стандартные методы определения химического состава отходов добычи углей; определение потенциала нейтрализации для оценки риска образования кислых вод в соответствии с разработанным

Стандартом организации (СТО 1–ФХУ–2024 «Оценка потенциала нейтрализации в отходах добычи и обогащения минерального сырья»); атомно-абсорбционная спектрометрия с пиролитической приставкой для определения содержания ртути; атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для определения содержания макро- и микроэлементов в отходах добычи углей и полученных из них водных вытяжек; капиллярного электрофореза для анализа анионного состава водных вытяжек.

Научная новизна работы

Установлено, что при длительной обработке вскрышной породы с высоким содержанием серы (1,63 %) в условиях высокой влажности и доступа воздуха, происходит окисление серосодержащих минералов. Это проявляется в последовательном уменьшении содержания серы в породе и в экстремальном изменении между 3-й и 9-й неделями обработки концентрации сульфатов, железа, натрия, магния и кальция в водных вытяжках по сравнению с соответствующими значениями, полученными для исходной породы.

Периодическое вымывание водорастворимых элюатов из серосодержащей вскрышной породы, приводит к ускорению и увеличению глубины процессов окисления серосодержащих минералов.

Впервые установлено, что периодическое вымывание из вскрышных пород водорастворимых элюатов, приводит к снижению воздействия отходов на окружающую среду, в том числе к уменьшению мобильности макро- и микроэлементов и рисков образования кислых вод.

Практическое значение и реализация результатов работы.

Для практического использования разработана «Методика оценки долговременного воздействия отходов на окружающую среду» (Зарегистрирована в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС» № 45-608-2022 ОИС от 29 декабря 2022 г). Методика распространяется на отходы добычи и обогащения углей и устанавливает процедуру оценки долговременного воздействия отходов на окружающую среду при их размещении или использовании, в том числе в целях рекультивации. Для оценки риска образования кислых вод из отходов разработан Стандарт организации СТО 1–ФХУ–2024 «Оценка потенциала нейтрализации в отходах добычи и обогащения минерального сырья» (12 августа 2024 г). Стандарт распространяется на отходы добычи и обогащения бурых, каменных углей и антрацитов, а также на твердые отходы сжигания углей и материалы на их основе, и устанавливает метод определения потенциала нейтрализации отхода по разности между его общим и кислотным потенциалами нейтрализации. Рекомендации по порядку опробования твердых отходов добычи углей, разработанные в диссертационной работе, используются в действующем на предприятии АО «Ургалуголь» Стандарте организации «Методика отбора вскрышных пород в местах их образования» (СТО 1-ОТ/2024) для оценки классификационных признаков вскрышных и вмещающих пород в рамках производственного экологического контроля.

Апробация работы. Основные научные и практические результаты диссертационной работы были доложены: на XXIII Международной конференции

«Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле» (26 сентября - 2 октября 2022 г., Москва); на XXIV Международной конференции «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле» (25 сентября - 1 октября 2023 г., Москва); на VI Международной научно-технической конференции «Защита окружающей среды от экотоксикантов: международный опыт и российская практика» (9 апреля 2024 г., Уфа); на 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); на Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Рекультивация нарушенных земель: технологии, эффективность и биоразнообразие» (1-3 октября 2024 г., Новокузнецк - Междуреченск); на XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (7-12 октября 2024 г., пгт Сириус).

Публикации. Основные положения и результаты работы представлены в 10 печатных публикациях, из них – 4 в изданиях, входящих в Scopus и перечень ВАК, в том числе 2 в журналах, рекомендуемых ВАК по специальности защищаемой диссертации и 6 в сборниках трудов Российских и международных конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, списка используемой литературы из 126 источников 3 приложений, содержит 31 рисунок и 42 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе рассмотрена мировая практика оценки воздействия отходов добычи углей на окружающую среду. В многочисленных зарубежных (Tessier A., Sobek A.A., Hornberger R.J., Braley S.A., Reemtsma T., Feng Y., Acharya B. S., Khoeurn K., Huang X., Li W., Yu M., Li S., Dong Y., Orndorff Z.W., Sun Y., Acharya B.S., Morin K.A., Hutt N.M., Brodie M.J., Lapakko K.A., Rezaee M., Banerjee D., Sapsford D.J., Choi S.K., Ramya S.S.) и отечественных (Журавлева Н.В., Эпштейн С.А., Гущина Т.О., Силютин С.А.) исследованиях установлено, что воздействие отходов добычи и обогащения углей на водные объекты определяется мобильностью макро- и микроэлементов в составе минеральных пород и может оцениваться на основании статических и кинетических тестов.

Статические тесты дают информацию о потенциальных рисках образования кислых вод, о миграционной мобильности элементов, но не позволяют прогнозировать динамику миграции загрязняющих веществ в поверхностные и подземные воды при длительном размещении отходов или их использовании при рекультивации. Для оценки долговременного воздействия отходов добычи и переработки углей в мировой практике применяют кинетические тесты, такие как колоночные, камеры влажности (humidity cell), а также полевые испытания. В Российской Федерации вплоть до настоящего времени отсутствуют кинетические тесты для оценки долговременного воздействия отходов добычи углей на водные объекты. Кинетические тесты позволяют моделировать естественные условия взаимодействия отходов с атмосферным воздухом и водой, оценивать скорость образования кислых вод, выделения сульфатов, тяжелых металлов и других потенциально

опасных загрязнителей на протяжении длительного времени (от нескольких недель до нескольких лет). В работах (Skousen J. G., Weiler J.) отмечено, что вскрышные породы, содержащие сульфидные минералы (например, пирит FeS_2 , пирротин Fe_{1-x}S и арсенопирит FeAsS), при взаимодействии с атмосферным кислородом и водой подвергаются окислительным реакциям, приводящим к образованию серной кислоты, что обуславливает, в свою очередь, риски кислых вод. В связи с этим возникают вопросы, связанные с выбором мест отбора проб отходов, образующихся при добыче углей, для характеристики их долговременного воздействия на окружающую среду: либо из хранилищ отходов (отвалов), либо в местах образования (при подготовительных или добычных работах). Нормативные документы, регламентирующие методы отбора проб вскрышных пород, по сути уравнивают оба этих подхода, однако имеющиеся в литературе данные, свидетельствуют об изменении состава пород, особенно серосодержащих, при контакте с воздухом и атмосферной влагой, что неизбежно может исказить информацию о воздействии вскрышных и вмещающих пород на окружающую среду.

На основе анализа литературных источников сформулированы следующие задачи исследования:

1. Отбор вскрышных пород, характеризующихся различным составом, в том числе по содержанию серы, в местах образования отходов с использованием стандартных методов;
2. Проведение статических тестов по оценке мобильности макро- и микроэлементов в составе вскрышных пород и риска образования кислых вод для предварительной оценки воздействия отходов на водные объекты;
3. Разработка кинетического теста для оценки влияния времени размещения отходов на их состав и мобильность макро- и микроэлементов;
4. Экспериментальное моделирование долговременной вымываемости макро- и микроэлементов из отходов;
5. Разработка рекомендаций по практическому применению результатов исследования.

Во второй главе представлена характеристика объектов исследования и описаны методы, использованные при выполнении работы.

В качестве объектов исследования были отобраны пробы вскрышных пород на двух угольных месторождениях по открытой добыче бурых и каменных углей. Отбор проб вскрышных пород производили в местах образования отходов. Пробы вскрышных пород У1 и У2 были отобраны на месторождении бурого угля Канско-Ачинского бассейна. Породы вскрыши на месторождении отбирали от отдельных породных прослоев по всей мощности на пяти отдельных вскрышных уступах. Выбор именно этих проб для исследования был обоснован результатами предварительного опробования всех проб вскрышных пород по содержанию в них серы. Отбор проб производили от предварительно зачищенной поверхности. Проба У3 была отобрана сразу после буровзрывных работ по вскрыше на Ургальском угольном месторождении Буреинского бассейна. Отбор пород У1

и У2 проводили в соответствии с ГОСТ Р 59252–2020 «Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Метод отбора пластовых проб», а проба У3 была отобрана в соответствии с ПНД Ф 12.4.2.1-99 «Отходы минерального происхождения. Рекомендации по отбору и подготовке проб. Общие положения». Для проведения исследований отбирали представительные пробы вскрышных пород в количестве не менее 5 кг и измельчали до крупности менее 3 мм. Пробы были доведены до воздушно-сухого состояния и помещены в герметичную тару, исключающую их окисление при хранении. Для отдельных видов испытаний готовили пробы разной крупности.

В первой главе было показано, что основными критериями оценки воздействия отходов на водные объекты и почвы являются: валовое содержание потенциально опасных элементов в отходах и его сопоставление с соответствующими кларковыми значениями; рН водных вытяжек, полученных в результате статических и кинетических тестов; концентрация загрязняющих веществ в водных вытяжках по сравнению с регламентированными фоновыми или предельно допустимыми значениями; вымываемость пород по содержанию сухого остатка в водных вытяжках, а также риски образования кислых вод, определенные по значениям потенциала нейтрализации.

В связи с указанными критериями для оценки воздействия отходов на водные объекты определяли: минеральный состав пород – методом рентгеновского дифракционного анализа; их химический состав методом атомной эмиссионной спектроскопии со связанной плазмой (ICP-AES) по ГОСТ Р 54237-2022; содержание в породах органического углерода – по методике № 241.0041/RA.RU.311866/2023 «Методика измерений массовой доли органического углерода в пробах отходов добычи, переработки, обогащения и сжигания твердого минерального топлива гравиметрическим методом»; содержание в породах общей серы аналогично ГОСТ 32465–2013 (ISO 19579:2006), а также хлора и ртути по ГОСТ Р 59013–2020 и ГОСТ Р 59176–2020 соответственно; вымываемость пород оценивали по сухому остатку после выпаривания аликвоты вытяжки водорастворимых форм веществ из отходов по ГОСТ Р 58914-2020 (предел повторяемости в диапазоне до 2 % составляет 20 % отн., при значениях свыше 2 % – 15 % отн.); рН водных вытяжек, полученных по ГОСТ Р 58914-2020, аналогично ГОСТ 26423–85 (предел повторяемости результатов составляет 0,2 ед.), а их химический состав – по ПНД Ф 16.1:2:2.3:2.2.69-10 на приборе капиллярного электрофореза «Капель» и методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES) на приборе ICAP 7200 Thermo.

Для оценки рисков образования кислых вод был разработан Стандарт организации СТО 1–ФХУ–2024 «Оценка потенциала нейтрализации в отходах добычи и обогащения минерального сырья» (далее – Стандарт). Стандарт был разработан на основе методики, предложенной ранее в работе Гузиной Т.О. В настоящей работе были проведены дополнительные исследования для уточнения процедуры измерений и оценки метрологических характеристик. В соответствии со Стандартом пробы обрабатывали избытком HCl известной нормальности. Избыток кислоты, оставшейся после

нейтрализации щелочных агентов, титровали раствором NaOH известной нормальности. Объем NaOH, пошедший на титрование избытка кислоты, использовали для расчета величины общего потенциала нейтрализации (NP). Для расчета кислотного потенциала нейтрализации (AP) использовали массовую долю общей серы. Потенциал нейтрализации (Net NP) определяли, как разность общего и кислотного потенциалов нейтрализации исследуемых проб. Полученное значение потенциала нейтрализации в тоннах эквивалента CaCO_3 на 1000 т отхода пересчитывали на значение в тоннах эквивалента кальция (Ca^{2+}) на 1000 т отхода, после чего проводили оценку риска образования кислоты на основании критериев, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Оценка степени риска образования кислых или щелочных вод

Значение потенциала нейтрализации в т эквивалент кальция (Ca^{2+}) на 1000 тонн отхода	Заключение о риске образования кислотных или щелочных вод
Менее (–8) включительно	Значительный риск образования кислых вод
Более (–8) до (+8) (включительно)	– при $\text{NP/AP} < 1$: риск образования кислых вод – при $1 < \text{NP/AP} < 3$: зона неопределенности – при $\text{NP/AP} > 3$: незначительный риск образования кислых вод
Более (+8) до (+40)	Отсутствие риска образования кислых вод
Более (+40)	Риск образования щелочных вод

Третья глава посвящена исследованию состава вскрышных пород и предварительной оценке их воздействия на водные объекты на основании статических тестов.

Вскрышные породы существенно различаются по минеральному составу (таблица 2). Проба У1 представлена в основном кварцем и алюмосиликатами, в пробе У2 того же месторождения дополнительно отмечены включения серосодержащих минералов (гипс и ярозит), а в пробе У3 – карбонатов (доломит и сидерит).

Породы также различаются по химическому составу (таблица 3). Основным отличием является содержание соединений серы в породах: проба У2 характеризуется наибольшим содержанием серы – 1,63 %, тогда как в пробе У1 с того же месторождения содержание серы составляет 0,03 %, а в пробе У3 – 0,04 %. Проба У2, имеющая наиболее разнообразный минеральный состав, характеризуется максимальным содержанием кальция, железа, магния и фосфора. В целом содержание макро- и микроэлементов в представленных породах находятся на уровне кларков этих элементов в верхней части земной коры.

Таблица 2 – Минеральный состав отходов добычи углей

Фаза	Состав	У1	У2	У3
		Массовая доля, %		
Кварц	SiO ₂	41,02	37,79	36,47
Мусковит	KAl ₂ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	4,68	4,94	5,25
Каолинит	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	32,33	11,94	3,95
Альбит	NaAlSi ₃ O ₈	–	8,20	18,14
Ортоклаз	KAlSi ₃ O ₈	–	2,39	6,08
Гипс	CaSO ₄ (H ₂ O) ₂	–	3,69	–
Ярозит	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	–	1,00	–
Доломит	CaMg(CO ₃) ₂	–	–	2,59
Сидерит	FeCO ₃	–	–	2,41
Рентгеноаморфная минеральная фаза		21,97	30,04	25,11

Примечание: «–» содержание кристаллической фазы не выявлено

Таблица 3 – Химический состав вскрышных пород

Элемент	Содержание элементов (мкг/г) в пробах пород			Кларки ¹⁾ химических элементов в верхней части континентальной земной коры, мкг/г
	У1	У2	У3	
Be	1,1	1,6	2,4	1,3–3,8
Na	554	7114	11725	20700–28900
Mg	2454	6707	4144	12000–18700
Al	113349	60523	63120	74990–81500
P	127	2966	401	655–930
Cl	122	160	13	100–1500
K	15069	20736	26826	22250–28650
Ca	1350	10115	5779	24600–38900
Ti	7313	5881	2539	3000–4500
V	63	98	44	53–121
Cr	41	66	29	34–92
Mn	69	327	264	527–1000
Fe	6017	39018	15486	30890–46500
Co	1,0	16	6,1	7,3–18
Ni	4,3	29	9,6	18,6–58
Cu	39	26	13	14–47
Zn	12	80	75	51–83
Sr	59	167	112	230–350
Mo	< 1,7	1,3	1,3	0,6–1,56
Cd	< 0,12	0,54	0,39	0,06–0,64
Hg	0,064	0,049	< 0,010	0,0123–0,096
S, %	0,03	1,63	0,04	
C _{орг} , ²⁾ %	4,4	2,4	5,8	

Примечание: ¹⁾ – по данным Касимов Н.С., Власов Д.В. Кларки химических элементов как эталоны сравнения в экогеохимии //Вестник Московского университета. Серия 5. География. – 2015. – №. 2. – С. 7-17; ²⁾ - C_{орг} – содержание органического углерода

Вымываемость проб вскрышных пород (таблица 4) оценивали по сухому остатку после выпаривания аликвоты экстракта водорастворимых форм веществ из отходов по ГОСТ Р 58914-2020. Пробы У1 и У3 отличаются достаточно низкой вымываемостью:

содержание в них водорастворимых форм веществ (сухого остатка) составляет 0,3 и 0,1 % соответственно. Соответствующий показатель для вскрышной породы с высоким содержанием серы У2 значимо выше и составляет 4,3 %. Таким образом, максимальная вымываемость соответствует вскрышной породе с высоким содержанием серы.

Таблица 4 – Вымываемость вскрышных пород и рН водных вытяжек из пород

№ пробы	Вымываемость, %	рН водных вытяжек, ед.
У1	0,3	6,3
У2	4,3	3,6
У3	0,1	7,8

Показатель кислотности (рН) водных вытяжек (таблица 4) из проб У1 и У3 близок к нейтральной среде, а для водной вытяжки из пробы породы У2 рН составляет 3,6 ед., т.е. характеризуется очень высокой кислотностью, что обусловлено, по всей видимости, высоким содержанием общей серы (таблица 3) и ее водорастворимых форм в породе (таблица 5, рисунок 1).

В таблице 5 представлены результаты определения концентрации элементов в водных вытяжках, выделенных из проб пород по ГОСТ Р 58914-2020, а также предельно допустимые концентрации (ПДК) этих элементов в водах рыбохозяйственного назначения. Состав водных вытяжек из вскрышных пород различается. Водная вытяжка из пробы серосодержащей породы У2 содержит наибольшую концентрацию таких элементов как бериллий, магний, алюминий, сульфаты, кальций, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, мышьяк и стронций. В то же время водная вытяжка из пробы У1 характеризуется большей концентрацией натрия, титана и ванадия. Водная вытяжка из пробы У3 содержит минимальную концентрацию элементов, за исключением молибдена. Сопоставление концентрации элементов в водных вытяжках с соответствующими значениями ПДК позволило выявить потенциальные загрязнители поверхностных и подземных вод. Так для вскрышной породы У1 выявлено превышение относительно ПДК концентрации алюминия, ванадия, меди и цинка, а в вытяжках из пробы У3 – только алюминия и молибдена. В то же время отмечено, что в вытяжках из серосодержащей породы У2 концентрация таких элементов как бериллий, алюминий, сульфаты, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк и стронций значительно превышает значения ПДК. Таким образом, потенциальными загрязнителями водных объектов являются: для пород У1 – алюминий, ванадий, медь и цинк; для пород У2 – бериллий, алюминий, сульфаты, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк и стронций; для пород У3 – только алюминий и молибден.

Мобильность макро- и микроэлементов, рассчитывали, как долю водорастворимых форм элементов от их валового содержания в породе. Установлены различия в мобильности элементов в исследуемых породах (рисунок 1). Вскрышная серосодержащая порода У2 отличается наибольшим содержанием мобильных форм таких элементов, как сера, кальций, магний, никель, стронций и т.д. Проба У1 отличается самой высокой мобильностью натрия.

Таблица 5 – Концентрация элементов в водных вытяжках из пород

Элемент	У1	У2	У3	ПДК, мг/дм ³
	Концентрация элементов в водных вытяжках из пород, мг/дм ³			
Be	0,0001	0,004	н.п.о.	0,0003
Na	1,8	0,38	0,37	120
Mg	0,60	17	1,6	40
Al	0,49	11	0,35	0,04
S	2,0	116	0,16	
SO ₄ ²⁻	6,1	347	0,48	100
K	2,4	1,7	2,4	50
Ca	2,5	81	5,7	180
Ti	0,02	н.п.о.	0,004	0,06
V	0,004	0,001	0,0001	0,001
Mn	0,005	3,0	0,01	0,01
Fe	0,09	7,7	0,08	0,1
Co	н.п.о.	0,12	0,0002	0,01
Ni	0,001	0,22	0,002	0,01
Cu	0,02	0,09	н.п.о.	0,001
Zn	0,03	0,60	н.п.о.	0,01
As	н.п.о.	0,002	0,0005	0,05
Sr	0,05	0,80	0,04	0,4
Mo	0,0004	н.п.о.	0,002	0,001

Примечание: ПДК – предельно допустимая концентрация элемента в водах рыбохозяйственного назначения, н.п.о. – ниже предела определения

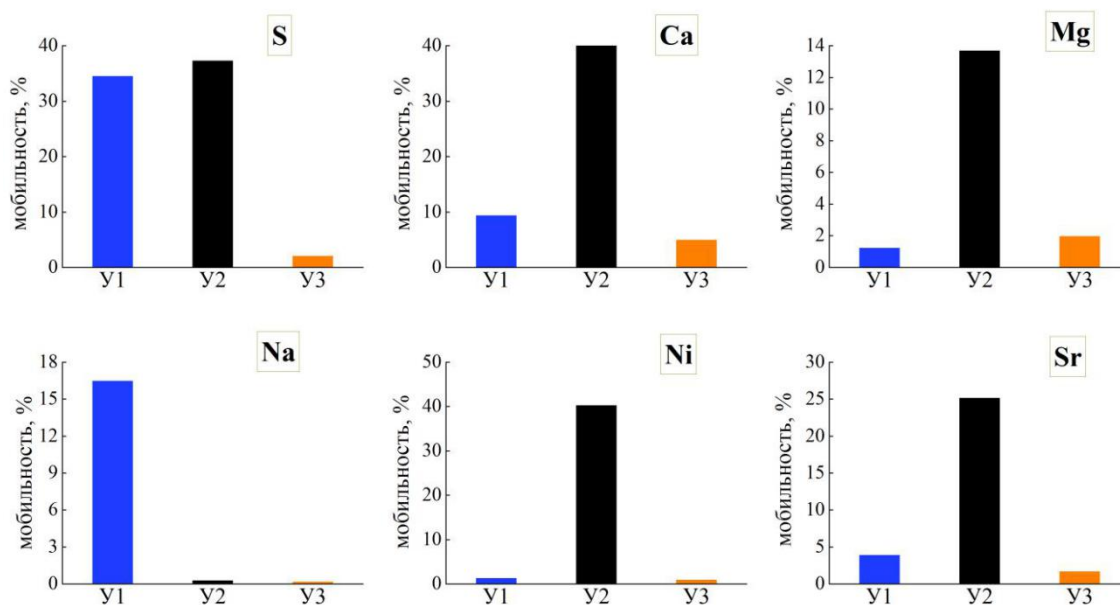


Рисунок 1 – Мобильность элементов (содержание водорастворимых форм от валового содержания элемента, %) в породах

Отходы различаются по степени опасности образования кислых вод. В соответствии с разработанным Стандартом были проведены испытания для оценки рисков образования кислых вод отходами добычи углей (таблица 6). Для проб с низким содержанием серы У1 и У3 риск образования кислых вод незначителен или отсутствует, в то время как для серосодержащей породы У2 определен значительный риск образования кислых вод.

Для более четкой оценки таких рисков проведено сопоставление концентрации в водных вытяжках суммарных щелочных (Na, Mg, K, Ca) и кислых (SO_4^{2-}) ионов. Соотношение щелочных элементов и кислых (показатель К) имеет максимальное значение для породы У3, характеризующейся по значению потенциала нейтрализации отсутствием рисков кислых вод и рН водных вытяжек 7,8 ед. В отличие от него, порода У1 характеризуется меньшим показателем К, что определяет риск образования кислых вод и более низкий рН (6,3 ед.). Для серосодержащей породы У2 показатель К меньше единицы, что соответствует высокому риску образования кислых вод и рН 3,6 ед.

Таблица 6 – Потенциал нейтрализации исходных проб пород

№ пробы	Потенциал нейтрализации пород				Характеристика водных вытяжек			
	Net NP	Оценка			Концентрация элементов в вытяжках, мг/дм ³		К, от. ед.	рН, ед.
		Отношение NP:AP	Оценка величины отношения NP/AP	Заключение о риске образования кислых или щелочных вод	$\Sigma(\text{Na, Mg, K, Ca})$	SO_4^{2-}		
У1	-0,3	0,2	NP/AP < 1	Риск образования кислых вод	7,3	6,1	1,2	6,3
У2	-23,5	-	-	Значительный риск образования кислых вод	100	347	0,3	3,6
У3	8,9	-	-	Отсутствие риска образования кислых вод	10	0,48	20,9	7,8

Таким образом, различия в минеральном и химическом составе вскрышных пород, в сочетании с результатами статических тестов, позволяют предварительно оценить воздействие пород на водные объекты, в том числе перечень потенциальных загрязнителей и риски образования кислых вод. Порода У2 с высоким содержанием серы характеризуется высокой вымываемостью, низким значением рН водной вытяжки, существенным превышением в ней относительно ПДК концентрации таких элементов как бериллий, алюминий, сульфаты, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк и стронций, а также высоким риском образования кислых вод по значению потенциала нейтрализации. Это предварительно указывает на существенное негативное воздействие этой породы на водные объекты. Вскрышная порода У3 характеризуется отсутствием риска образования кислых вод, низкой вымываемостью, рН водной вытяжки 7,8 ед. и концентрацией элементов в ней не превышающей соответствующие ПДК. Это предварительно свидетельствует о том, что эта порода не оказывает негативное воздействие на водные объекты. Вскрышная порода У1 с незначительным содержанием серы отличается низкой вымываемостью. Водная вытяжка из нее характеризуется рН 6,3 ед., а значение потенциала нейтрализации указывает на риск образования кислых вод. Это предварительно может указывать на потенциальное негативное воздействие этой породы на водные объекты.

Четвертая глава посвящена разработке кинетического теста для исследования влияния длительных атмосферных воздействий на состав пород и мобильность в них макро-

и микроэлементов. Принципиальная схема кинетического теста представлена на рисунке 2. Пробу вскрышных пород, отобранных в местах образования отходов, крупностью менее 3 мм помещают в испытательную камеру «КТХВ-150» (далее – камера) и выдерживают при температуре $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ и влажности 95 %, в течении 1, 3, 6 и более недель. После каждой контрольной точки (контрольная точка соответствует периоду обработки) отбирают представительную пробу пород и определяют содержание общей серы, вымываемость, pH водных вытяжек, химический состав водных вытяжек, и потенциал нейтрализации пород.

В третьей главе было показано, что вскрышные породы существенно различаются по содержанию в них общей серы. При длительном воздействии содержание серы (таблица 7) в пробах У1 и У3 практически не изменяется. Для пробы У2 отмечено последовательное снижение содержания серы с увеличением циклов обработки. Снижение серы происходит, по всей видимости, за счет процессов окисления серосодержащих минералов и образования газообразных продуктов. Наиболее существенное снижение серы происходит после 9-й недели обработки.

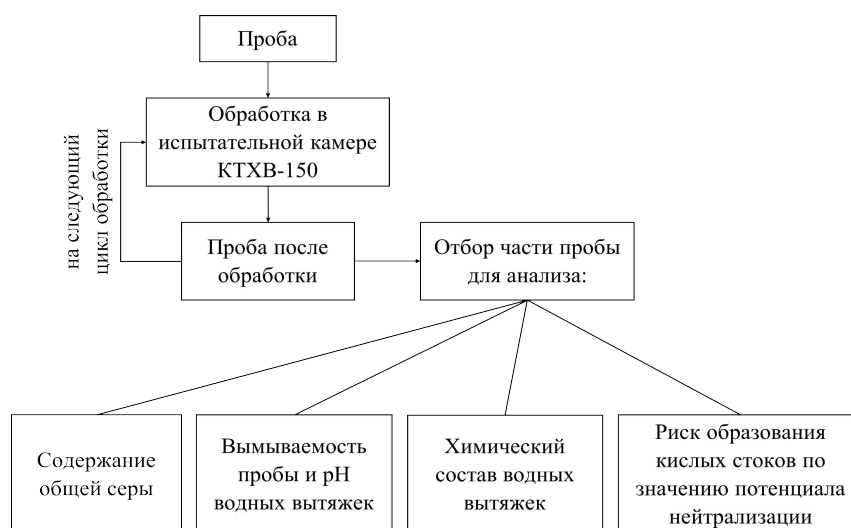


Рисунок 2 – Принципиальная схема кинетического теста

Таблица 7 – Содержание общей серы во вскрышных породах на протяжении всего периода испытаний

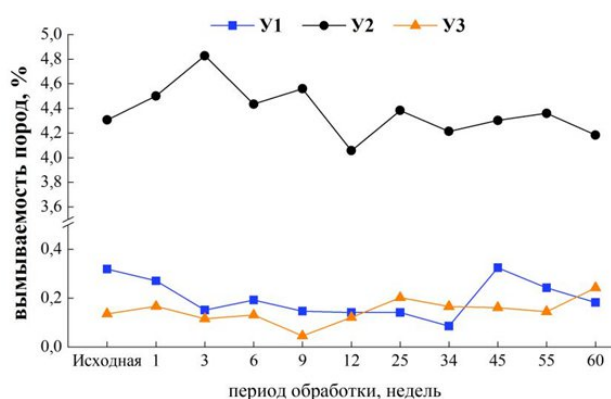
№ Пробы	Содержание общей серы в пробах пород на сухое состояние, %										
	Исходная	Период обработки, недель									
		1	3	6	9	12	25	34	45	55	60
У1	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02
У2	1,63	1,63	1,63	1,62	1,61	1,52	1,51	1,50	1,44	1,42	1,41
У3	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04

Несмотря на большое количество работ, посвященных изучению окисления серосодержащих пород, в настоящее время, не существует однозначного мнения об их механизме окисления и о составе образующихся продуктов. При этом достаточно хорошо изучен процесс окисления пирита. Многие авторы указывают, что окисление пирита сопровождается образованием серной кислоты, оксидов и гидроксидов железа. В

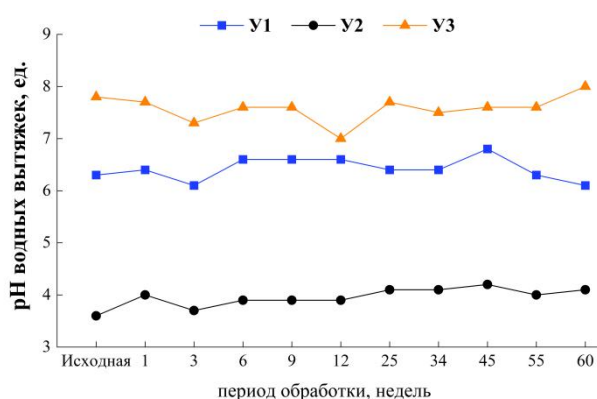
дальнейшем, образовавшаяся серная кислота может реагировать с пиритом, разлагая его до элементарной серы или серосодержащих газов.

Результаты, приведенные на рисунке 3а, показывают, что вымываемость вскрышных пород У1 и У3 с увеличением времени нахождения в условиях высокой влажности и полного доступа воздуха практически не изменяется по сравнению с исходными пробами. При этом вымываемость серосодержащей породы У2 несущественно увеличивается вплоть до 3 недели обработки, а затем снижается до уровня исходной пробы.

Значения рН водных вытяжек из проб вскрышных пород У1 и У3 на протяжении всего периода испытаний близки к нейтральным и случайно изменяются в диапазонах 6,1–6,8 ед. и 7,0–8,0 ед. соответственно. Показатель рН водных вытяжек пробы У2 имеет небольшую тенденцию к росту, достигая значения 4,1 ед. на 60-й неделе (рисунок 3б).



а)



б)

Рисунок 3 – Вымываемость пород (а) и рН водных вытяжек из пород (б) на протяжении всего периода испытаний

Полученные данные свидетельствуют о том, что для проб пород У1 и У3 концентрация элементов в водных вытяжках на протяжении всего периода испытаний изменяется в крайне незначительных пределах и остается на уровне соответствующей концентрации для исходных проб (рисунок 4). В водных вытяжках из пробы У1 отмечено небольшое увеличение концентрации (по сравнению с вытяжкой из исходной пробы) таких элементов, как кальций, железо, натрий и алюминий, в интервале между 3-й и 9-й неделями испытаний. В водных вытяжках из пробы У3 наблюдается крайне незначительное увеличение концентрации алюминия, железа, меди и цинка в отдельных циклах испытаний по сравнению с исходной пробой.

В отличие от пород У1 и У3, изменение концентрации в водных вытяжках из серосодержащей породы У2 таких элементов как бериллий, сера (сульфаты) и железо характеризуется экстремальным характером в зависимости от времени нахождения породы в камере. Максимальная концентрация этих элементов зафиксирована в интервале между 3-й и 9-й неделями испытаний, а ее количественное значение значительно выше, чем для исходной вскрышной породы. Это обуславливает значимо большее превышение концентрации этих элементов относительно ПДК, что указывает на более высокий уровень

негативного воздействия породы У2 на водные объекты между 3-й и 9-й неделями размещения. Обнаруженная зависимость может быть обусловлена окислением серосодержащих минералов и частичным переходом соответствующих элементов в водорастворимую форму. Концентрация таких потенциально опасных элементов как кобальт, марганец и цинк в водных вытяжках из У2 находится на уровне, сопоставимом с концентрацией этих элементов в водной вытяжке из исходной пробы.

Данные, приведенные на рисунке 5, показывают, что при длительном нахождении в камере породы У1, в интервале между 3-й и 9-й неделями испытаний наблюдается незначительное увеличение мобильности таких элементов, как натрий, алюминий, кальций и цинк по сравнению с исходной пробой. Вероятно, это связано с физико-химическими изменениями алюмосиликатных минералов, таких как мусковит и каолинит, способных к гидратации, набуханию и разрушению в условиях высокой влажности. Для породы У3 изменение мобильности элементов при обработке в условиях кинетического теста практически не происходит. В то же время в серосодержащей породе У2 при длительной обработке в камере наблюдается экстремальное изменение мобильности макро- и микроэлементов. В интервале между 3-й и 9-й неделями отмечено значительное увеличение мобильности бериллия, натрия, серы и кальция – в 2–4 раз по сравнению с исходными пробами, после чего их мобильность снижается до уровня, близкого к исходному. В этот же период также отмечено небольшое увеличение мобильности таких элементов, как магний и железо – менее чем в 2 раза по сравнению с исходными пробами. По-видимому, такие закономерности обусловлены изменением содержания водорастворимых форм серы за счет окисления сульфидов и других серосодержащих соединений. Такой процесс приводит к образованию серной кислоты (H_2SO_4) и растворимых сульфатов. Кислая среда, в свою очередь, инициирует растворимость других минералов, например, таких как гипс, что приводит к повышению концентрации кальция, магния, хрома и т.п. Более глубокие процессы окисления серосодержащих минералов могут приводить к образованию труднорастворимых соединений, таких как разные формы гидроксидов и оксидов железа, таких как лимонит, гематит и т.п., что, по-видимому, объясняет снижение мобильности серы после 6-й недели обработки.

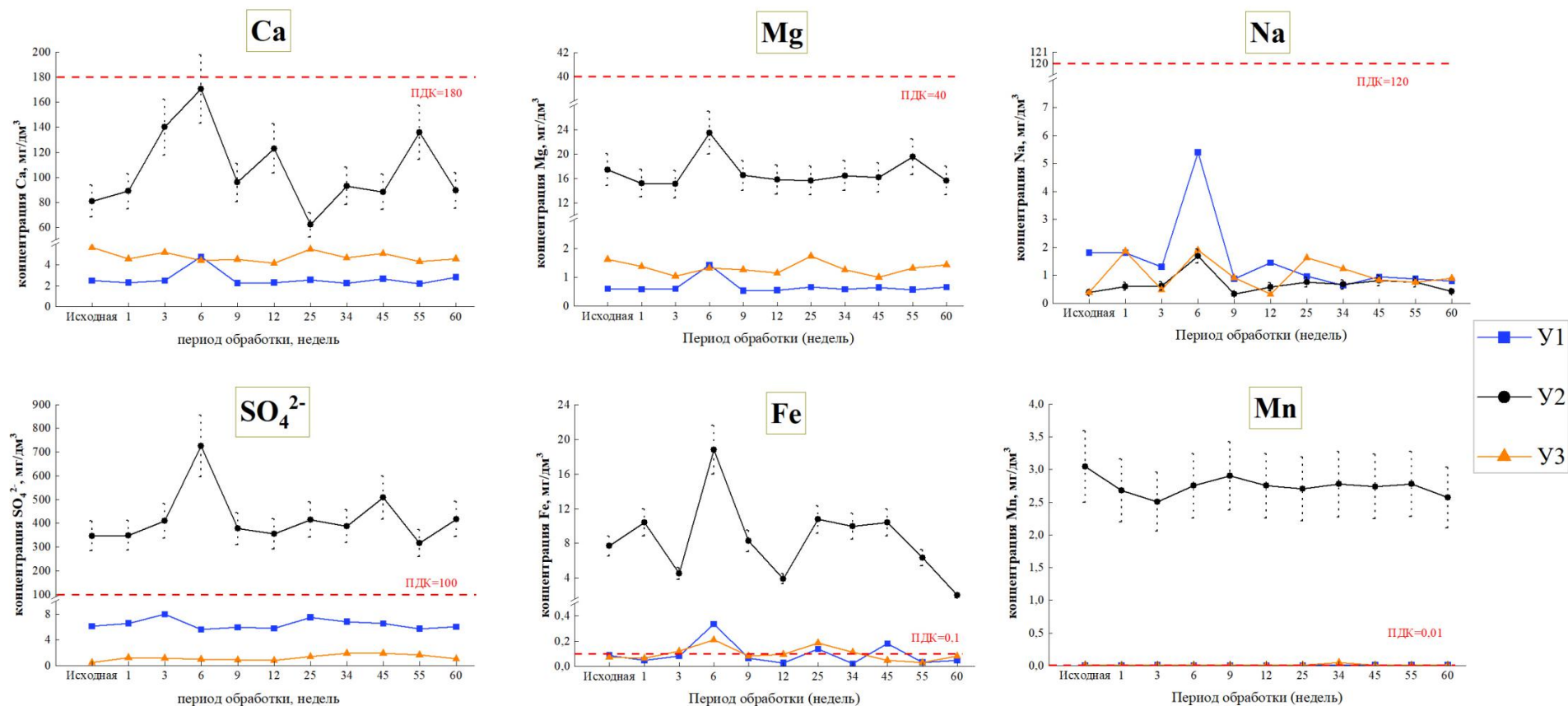


Рисунок 4 – Концентрация элементов (мг/дм³) в водных вытяжках из вскрышных пород (Черная пунктирная линия указывает на пределы погрешности измерения показателя; красная пунктирная линия указывает на предельно допустимые концентрации (ПДК) этих элементов в водах рыбохозяйственного назначения)

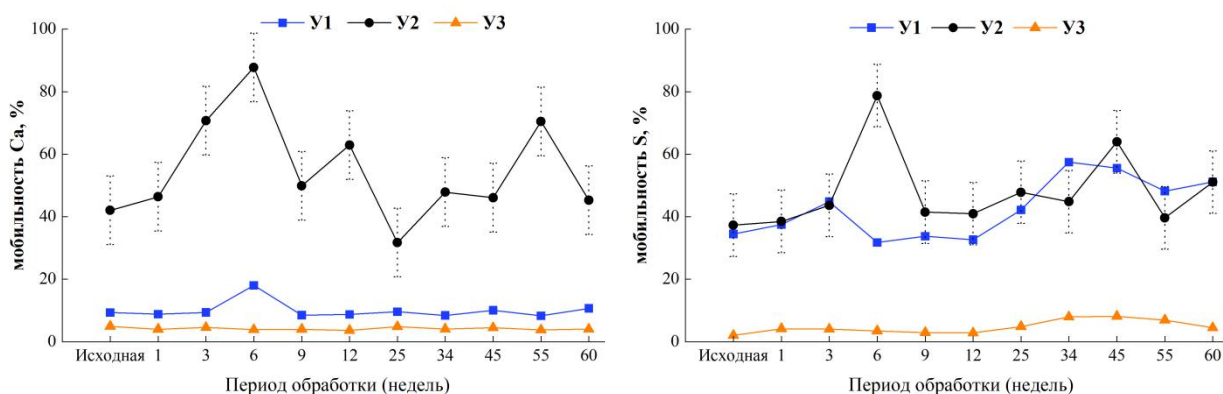


Рисунок 5 – Мобильность элементов (содержание водорастворимых форм от общего содержания элемента в породах, %) в породах (Черная пунктирная линия указывает на пределы погрешности изменения показателя)

Длительная обработка вскрышных пород в камере не приводит к изменению значений их потенциала нейтрализации (таблица 8). Риск образования кислых вод по значению потенциала нейтрализации для проб пород не изменяется по сравнению с исходными породами. Однако, сопоставление концентрации щелочных и кислых элементов в водных вытяжках из пород на разных этапах кинетического теста показывает, что при длительном нахождении пород в испытательной камере показатель К для пробы У1 постепенно снижается и становится ниже единицы, а для У3 уменьшается в два раза по сравнению с исходной пробой. Это позволяет полагать, что для пробы У1 риски образования кислых вод могут увеличиться по мере длительного нахождения в условиях высокой влажности и доступа кислорода. В то же время для серосодержащей породы У2 показатель остаётся практически неизменным и значительно ниже единицы, что свидетельствует о высоком риске образования кислых вод при длительном нахождении в камере, что подтверждается также значениями рН их водных вытяжек.

Результаты кинетического теста показали, что в условиях высокой влажности и полного доступа воздуха существенное изменение состава и свойств происходит у вскрышной породы с высоким содержанием серы. Выявлено значительное увеличение концентрации потенциально опасных макро- и микроэлементов в водных вытяжках по сравнению с исходной пробой. Это свидетельствует о том, что оценка воздействия вскрышных пород, особенно с высоким содержанием серы, на окружающую среду существенно зависит от мест их отбора. Таким образом проведенное исследование показало, что для получения достоверных данных о долговременном воздействии отходов, образующихся при добыче углей на водные объекты, необходимо использовать пробы вскрышных пород, отобранные непосредственно в местах их образования.

Таблица 8 – Риск образования кислых вод из пород при длительном нахождении в камере

Период обработки , недель	Потенциал нейтрализации породы У1				Характеристика водных вытяжек			
	Net NP в тоннах эквивалента Са на 1000 тонн	Оценка			Концентрация элементов в вытяжках, мг/дм ³		К, от. ед.	рН, ед.
		Отнош ение NP:AP	Оценка величины отношения NP/AP	Закключение	Σ(Na,Mg ,K,Ca)	SO ₄ ²⁻		
Исходная	-0,3	0,2	NP/AP < 1	Риск образования кислых вод	7,3	6,1	1,2	6,3
1	-0,3	0,2	NP/AP < 1		5,7	6,6	0,9	6,4
3	-0,2	0,4	NP/AP < 1		5,4	8,0	0,7	6,1
6	-0,1	0,8	NP/AP < 1		14	5,6	2,4	6,6
9	-0,2	0,5	NP/AP < 1		4,6	6,0	0,8	6,6
12	-0,2	0,5	NP/AP < 1		5,3	5,8	0,9	6,6
25	-0,4	-0,1	NP/AP < 1		4,9	7,5	0,7	6,4
34	-0,4	-0,5	NP/AP < 1		5,1	6,8	0,7	6,4
45	-0,5	-1,0	NP/AP < 1		5,3	6,6	0,8	6,8
55	-0,2	0,1	NP/AP < 1		4,5	5,7	0,8	6,3
60	-0,3	-0,2	NP/AP < 1		5,2	6,1	0,9	6,1
Период обработки , недель	Потенциал нейтрализации породы У2				Характеристика водных вытяжек			
	Net NP в тоннах эквивалента Са на 1000 тонн	Оценка			Концентрация элементов в вытяжках, мг/дм ³		К, от. ед.	рН, ед.
		Отнош ение NP:AP	Оценка величины отношения NP/AP	Закключение	Σ(Na,Mg ,K,Ca)	SO ₄ ²⁻		
Исходная	-23,5	-	-	Значительный риск образования кислых вод	100	347	0,3	3,6
1	-21,8	-	-		108	350	0,3	4,0
3	-21,4	-	-		158	410	0,4	3,7
6	-21,5	-	-		200	726	0,3	3,9
9	-21,9	-	-		116	378	0,3	3,9
12	-19,2	-	-		141	356	0,4	3,9
25	-20,6	-	-		83	415	0,2	4,1
34	-20,0	-	-		114	388	0,3	4,1
45	-19,0	-	-		109	509	0,2	4,2
55	-18,3	-	-		159	318	0,5	4,0
60	-17,7	-	-		107	418	0,3	4,1
Период обработки , недель	Потенциал нейтрализации породы У3				Характеристика водных вытяжек			
	Net NP в тоннах эквивалента Са на 1000 тонн	Оценка			Концентрация элементов в вытяжках, мг/дм ³		К, от. ед.	рН, ед.
		Отнош ение NP:AP	Оценка величины отношения NP/AP	Закключение	Σ(Na,Mg ,K,Ca)	SO ₄ ²⁻		
Исходная	8,9	-	-	Отсутствие риска образования кислых вод	10	0,48	20,9	7,8
1	8,9	-	-		10	1,2	8,1	7,7
3	8,0	-	-		8,5	1,2	7,1	7,3
6	6,3	14,5	NP/AP > 3	Незначительный риск образования кислых вод	10	1,0	10,2	7,6
9	7,0	15,3	NP/AP > 3		8,8	0,87	10,1	7,6
12	7,7	16,6	NP/AP > 3		7,7	0,84	9,1	7,0
25	7,7	14,8	NP/AP > 3		12	1,4	8,3	7,7
34	7,7	16,1	NP/AP > 3		11	1,9	5,6	7,5
45	8,9	-	-	Отсутствие риска образования кислых вод	9,1	1,9	4,7	7,6
55	11,4	-	-		8,9	1,7	5,3	7,6
60	10,8	-	-		9,8	1,1	9,2	8,0

Пятая глава посвящена разработке и апробации модифицированного кинетического теста для оценки долговременного воздействия вскрышных пород на водные объекты. При длительном размещении вскрышных пород и взаимодействии их с атмосферной влагой и воздухом, часть водорастворимых форм элементов может вымываться в поверхностные и подземные воды. Именно этот процесс моделируется в представленном модифицированном тесте (рисунок 6), основанном на последовательном удалении водорастворимых веществ (элюатов) из вскрышных пород после каждого цикла обработки. Такой подход позволяет имитировать вымывание мобильных форм макро- и микроэлементов в природных условиях и оценивать их потенциальное воздействие на водные объекты.

Для проведения испытаний, пробы вскрышных пород крупностью менее 3 мм помещают в испытательную камеру «КТХВ-150» и выдерживают при температуре $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ и влажности 95 %, в течение 1, 3, 6 и более недель. После каждого цикла обработки вынимают пробу из камеры, экстрагируют водой в соотношении (Т:Ж=1:5). Выделяют элюат и твердую пробу. В элюате определяют содержание сухого остатка, pH, концентрацию макро- и микроэлементов. Твердую пробу после удаления элюата доводят до воздушно-сухого состояния и обратно помещают в камеру для дальнейшей обработки. Перед каждым циклом испытаний отбирают часть представительной твердой пробы для оценки потенциального воздействия пород на окружающую среду и определяют в ней содержания общей серы, pH водных вытяжек и химический состав водных вытяжек по результатам статического теста по ГОСТ Р 58914-2020, а также потенциал нейтрализации.

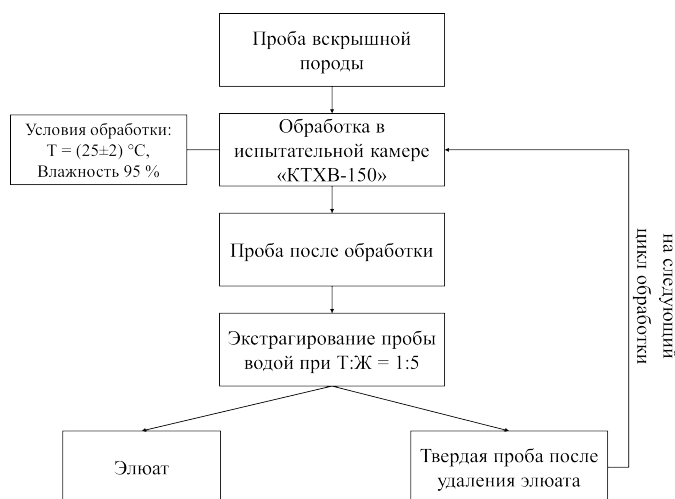


Рисунок 6 – Принципиальная схема модифицированного кинетического теста

При последовательном удалении элюатов содержание общей серы в пробах пород У1 и У3 практически не изменяется по сравнению с исходными вскрышными породами (таблица 9). В то же время для серосодержащей породы У2 отмечено существенное снижение содержания серы. На рисунке 7 представлены расчетные и экспериментальные (таблица 9) значения содержания серы в породе У2 в течение всего периода тестирования. Расчетные значения получены путем вычитания из общего содержания серы в исходной

породе содержания серы в удаляемых на каждом цикле обработке элюатах. Сопоставление экспериментальных и расчетных значений показывает, что содержание серы в породе У2 по результатам эксперимента значительно ниже расчётных данных. Это может свидетельствовать о протекании глубоких окислительных процессов серосодержащих веществ с образованием в том числе газообразных продуктов, как было показано в главе 4. При сравнении полученных результатов с данными кинетического теста (таблица 7) показано, что последовательное вымывание элюатов из породы У2 приводит к ускорению процессов окисления серосодержащих минералов.

Таблица 9 – Содержание общей серы в пробах вскрышных пород на разных циклах обработки

№ пробы	Содержание общей серы в пробах вскрышных пород на разных циклах обработки, %					
	Исходная	Период обработки, недель				
		1	3	6	9	25
У1	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02
У2	1,63	1,54	1,02	0,74	0,72	0,64
У3	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04

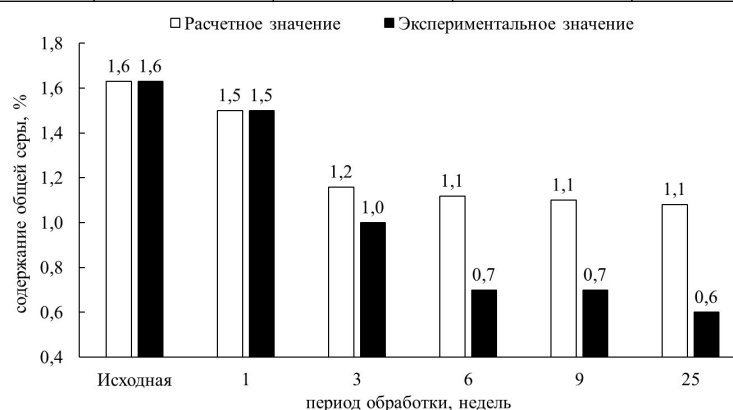


Рисунок 7 – Сравнение значения расчетного и экспериментального содержания серы в пробе У2 на протяжении всего цикла испытаний

Таким образом, полученные данные показывают, что последовательное вымывание элюатов из серосодержащей вскрышной породы приводит к более раннему развитию окислительных процессов серосодержащих веществ и увеличению их глубины.

При последовательном вымывании элюатов содержание в элюатах У1 и У3 сухого остатка практически не изменяется по сравнению с исходными вскрышными породами либо снижается (рисунок 8а). Для вскрышной породы У2 после 1-й недели ее обработки содержание сухого остатка в элюатах также практически не изменяется (с учетом погрешности изменения этого показателя – 15 % отн.) по сравнению с исходной пробой. Последовательное извлечение элюатов из вскрышной породы У2 после каждого цикла обработки приводит к снижению содержания сухого остатка в элюатах из пробы У2 вплоть до 0,1 % (после 9-й недели обработки).

Показатель кислотности (рН) элюатов, вымываемых из породы У1, варьируется в диапазоне от 5,9 до 6,9 ед., а из породы У3 рН элюатов остаётся практически неизменным

на протяжении всего периода испытаний. В случае серосодержащей породы У2 отмечено незначительное снижение рН элюата после 1-й недели обработки. В дальнейших циклах испытаний породы У2 происходит увеличение показателя рН элюатов вплоть до 4,1 ед. после последнего цикла обработки (рисунок 8б).

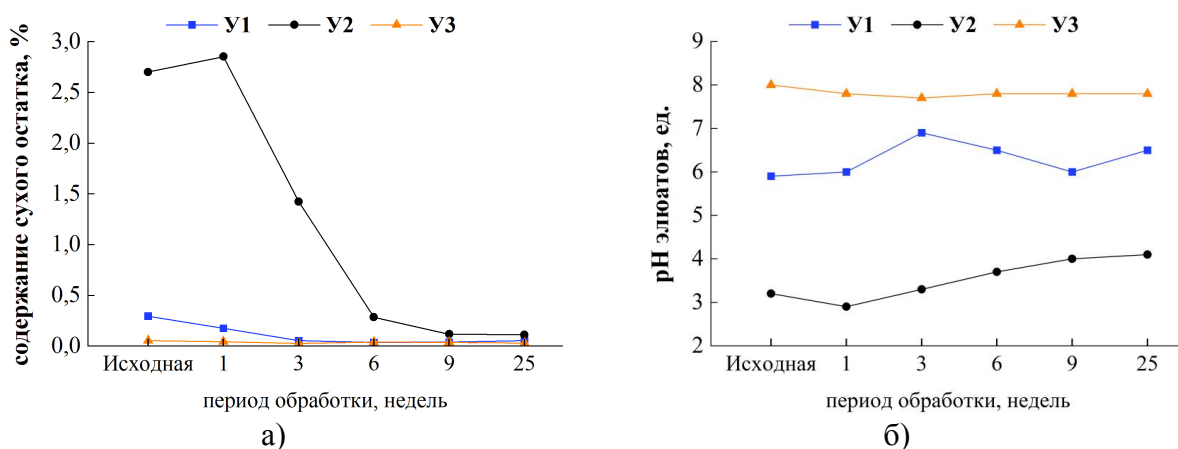


Рисунок 8 – Вымываемость пород (а) и рН элюатов (б)

Изменение концентрации макро- и микроэлементов в элюатах (рисунок 9) из проб У1 и У3 показывает, что при последовательном вымывании концентрация элементов в элюатах либо снижается, либо остается неизменной по сравнению с исходными пробами.

В то же время, элюаты из серосодержащей породы У2 характеризуются экстремальным характером изменения концентрации таких элементов как бериллий, магний, алюминий, фосфор, ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк и мышьяк. Максимальная концентрация этих элементов наблюдается после первого цикла обработки в камере. Для сульфатов, кальция, натрия и стронция максимальная концентрация отмечена после 3-й недели испытаний. После достижения максимума концентрация всех элементов в элюатах, за исключением натрия, значительно снижается и на шестой неделе становится ниже значений для водной вытяжки из исходной пробы. При этом, в конце испытаний, концентрация кальция, ванадия и стронция становится ниже соответствующих ПДК; концентрация сульфатов, кобальта, никеля приближается к значениям соответствующих ПДК, в то время как концентрация бериллия, алюминия, марганца, железа, меди и цинка все еще значительно превышает соответствующие ПДК. Это свидетельствует о том, что при последовательном удалении элюатов наибольшее воздействие на водные объекты происходит в начальном периоде размещения, после чего негативное воздействие серосодержащей вскрышной породы на водные объекты в целом, снижается.

На рисунке 10 приведены данные об изменении подвижности серы в породе У2. Подвижность серы рассчитывали, как отношение содержания серы, перешедшей в водорастворимую форму (в составе элюатов), к её общему содержанию в породе после каждого цикла обработки. Отмечено, что при последовательном удалении элюатов подвижность серы во вскрышной породе У2 имеет экстремальный характер, достигая максимума после 3-й недели, затем резко снижается ниже уровня исходной пробы.

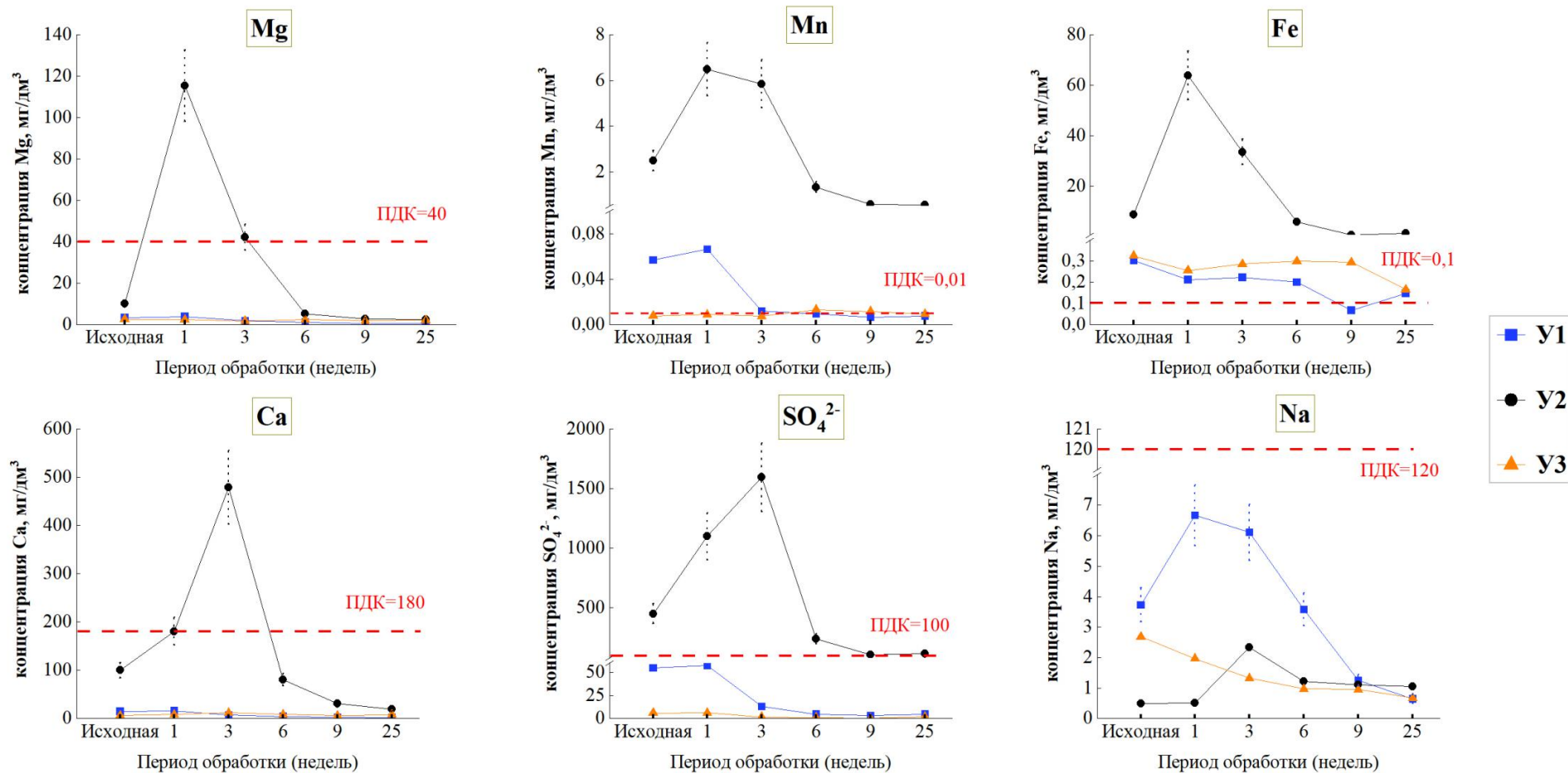


Рисунок 9 – Концентрация элементов (мг/дм³) в элюатах из проб пород
(Черная пунктирная линия указывает на пределы погрешности измерения показателя;
красная пунктирная линия указывает на предельно допустимые концентрации (ПДК) этих элементов в водах рыбохозяйственного назначения)

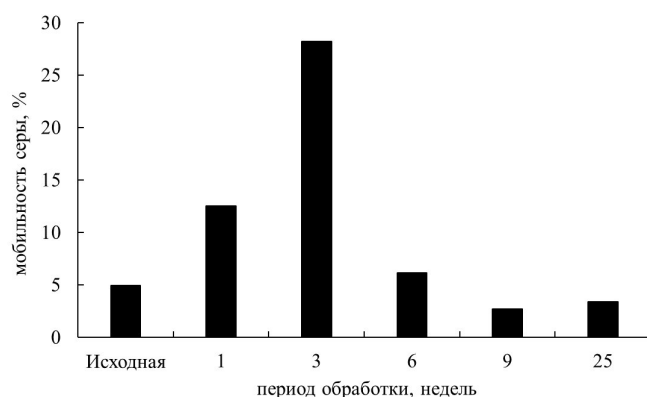


Рисунок 10 – Мобильность серы (%) в породах на протяжении всего цикла испытаний

Кроме элюатов как моделей состава поверхностных и подземных вод, оценивали также потенциальное воздействие пород после удаления из них элюатов. Оценку проводили с использованием статических тестов. После последовательного удаления элюатов серосодержащая порода У2 характеризуется резким снижением остаточной вымываемости (рисунок 11а). Также отмечается значительное увеличение значения рН водных вытяжек из пробы У2, который достигает 5,8 ед. после 25 недель (рисунок 11б), что указывает на снижение потенциальной опасности этой породы для окружающей среды. В то же время отходы У1 и У3 характеризуются практически неизменными значениями остаточной вымываемости и рН водных вытяжек.

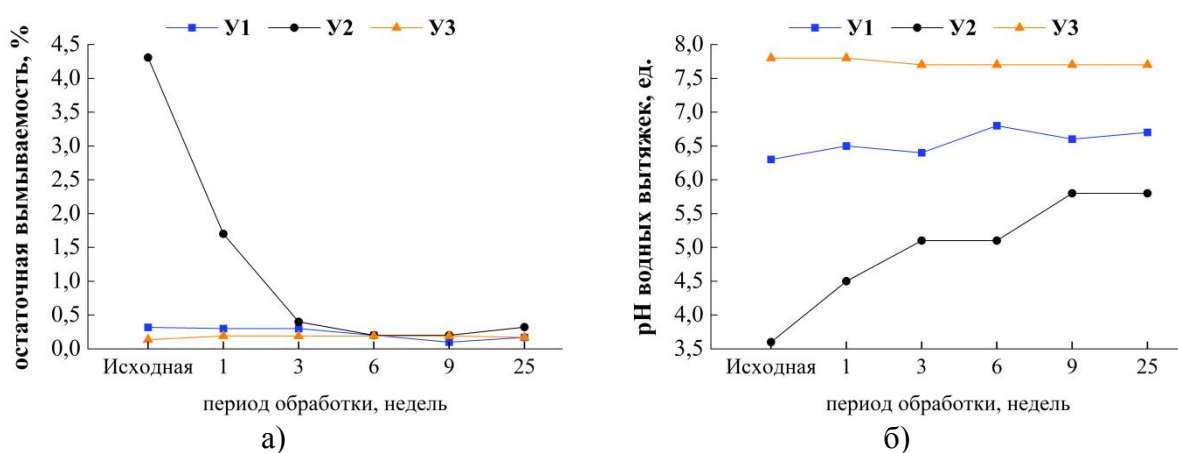


Рисунок 11 – Остаточная вымываемость пород (а) и рН водных вытяжек (б) из твердых проб после удаления элюатов

После удаления элюатов наблюдается снижение концентрации макро- и микроэлементов в водных вытяжках из твердых проб У2 по результатам статического теста (рисунок 12). Установлено, что при последовательном удалении элюатов концентрация бериллия, сульфатов, кобальта, никеля и стронция в водных вытяжках из твердых проб после 3-й недели испытаний становится значительно ниже соответствующих ПДК. Концентрация алюминия, марганца, железа, меди и цинка приближаются к уровням соответствующих ПДК. Это свидетельствует о том, что после удаления элюатов потенциальное воздействие серосодержащей породы на окружающую среду снижается.

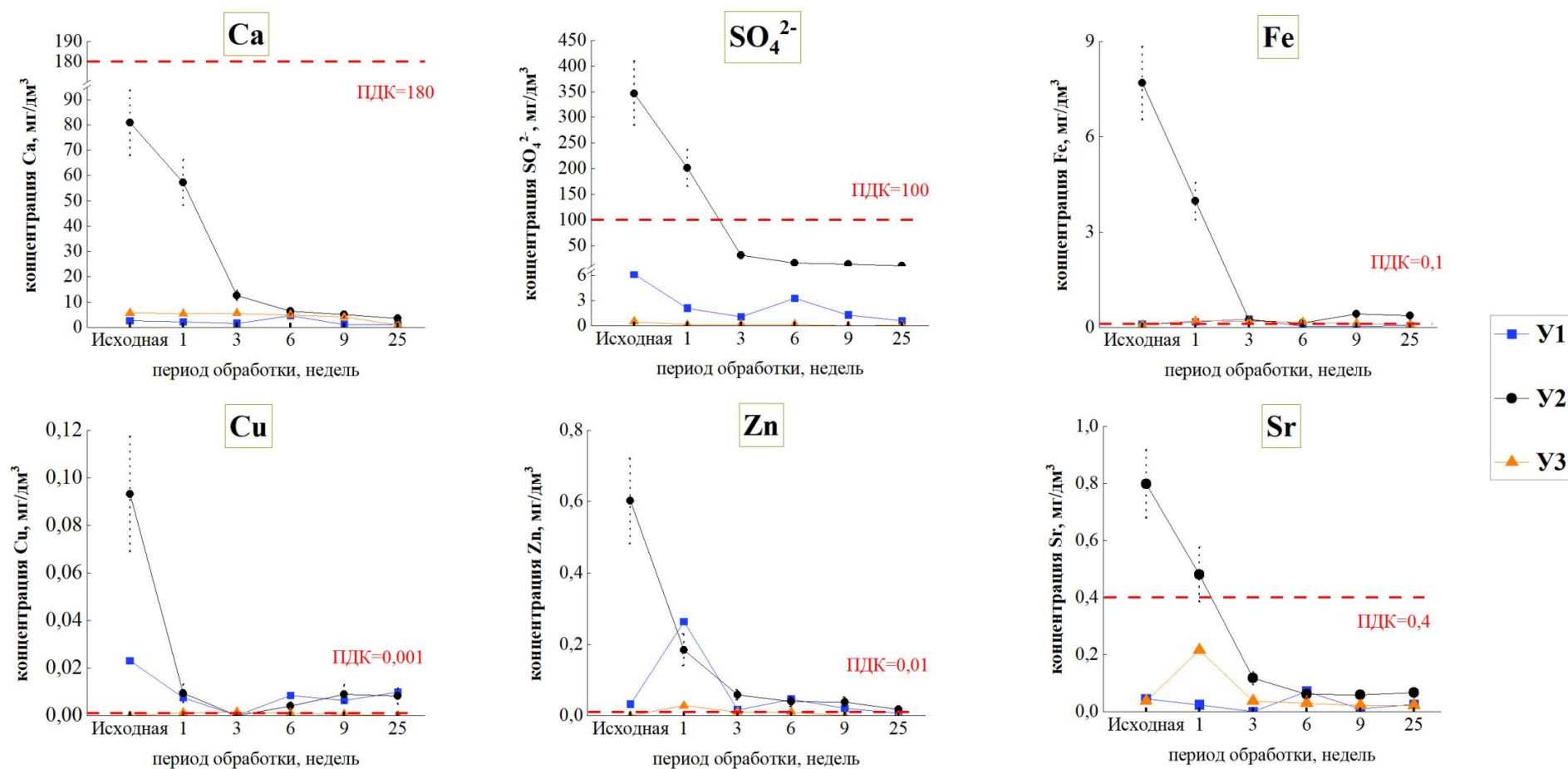


Рисунок 12 – Концентрация элементов (мг/дм³) в водных вытяжках из твердых проб после удаления элюатов (Черная пунктирная линия указывает на пределы погрешности измерения показателя; красная пунктирная линия указывает на предельно допустимые концентрации (ПДК) этих элементов в водах рыбохозяйственного назначения)

Данный вывод подтверждается также анализом изменения мобильности серы в твердых пробах У2 (рисунок 13). Отмечено значительное снижение мобильности серы в пробе У2 после удаления элюатов.

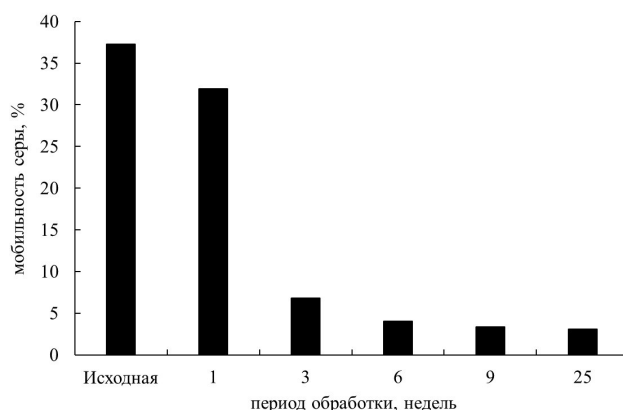


Рисунок 13 – Мобильность серы (%) в твердых пробах породы У2 после удаления элюатов

Данные, приведенные в таблице 10, показывают, что в соответствии со значениями потенциала нейтрализации, последовательное удаление элюатов из серосодержащей породы У2 приводит к снижению риска образования кислых вод. При этом для пробы породы У1 значение потенциала нейтрализации указывает, что риски образования кислых вод не изменяются. Такой же вывод можно сделать и для породы У3.

Таблица 10 – Риск образования кислых вод из твердых проб после удаления элюатов

Период обработки , недель	Потенциал нейтрализации твердых проб У1				Характеристика водных вытяжек			
	Net NP	Оценка			Концентрация элементов в вытяжках, мг/дм³		К, от. ед.	pH, ед.
	в тоннах эквивалента Са на 1000 тонн	Отнош ение NP:AP	Оценка величины отношения NP/AP	Заключение	Σ(Na,Mg ,K,Ca)	SO₄²⁻		
Исходная	-0,3	0,2	NP/AP < 1	Риск образования кислых вод	7,3	6,1	1,2	6,3
1	-0,5	-0,3	NP/AP < 1		6,7	2,1	3,2	6,5
3	0,03	0,4	NP/AP < 1		7,0	1,1	6,6	6,4
6	-0,003	1,0	NP/AP < 1		9,0	3,3	2,8	6,8
9	-0,6	-1,2	NP/AP < 1		3,6	1,3	2,8	6,6
25	-0,3	-0,3	NP/AP < 1		3,0	0,60	5,0	6,7
Период обработки , недель	Потенциал нейтрализации твердых проб У2				Характеристика водных вытяжек			
	Net NP	Оценка			Концентрация элементов в вытяжках, мг/дм³		К, от. ед.	pH, ед.
	в тоннах эквивалента Са на 1000 тонн	Отнош ение NP:AP	Оценка величины отношения NP/AP	Заключение	Σ(Na,Mg ,K,Ca)	SO₄²⁻		
Исходная	-23,5	-	-	Значительный риск образования кислых вод	100	347	0,3	3,6
1	-12,2	-	-		64	201	0,3	4,5
3	-8,8	-	-		15	32	0,5	5,1
6	-8,5	-	-		9,7	16	0,6	5,1
9	-5,5	0,4	NP/AP < 1	Риск образования кислых вод	8,7	14	0,6	5,8
25	-5,6	0,4	NP/AP < 1		7,5	11	0,7	5,8

Продолжение таблицы 10

Период обработки, недель	Потенциал нейтрализации твердых проб УЗ				Характеристика водных вытяжек			
	Net NP	Оценка			Концентрация элементов в вытяжках, мг/дм ³		K, от. ед.	pH, ед.
					$\Sigma(\text{Na}, \text{Mg}, \text{K}, \text{Ca})$	SO_4^{2-}		
Исходная	8,9	-	-	Отсутствие риска образования кислых вод	10	0,48	20,9	7,8
1	6,6	-	-		10	н.п.о.	-	7,8
3	6,2	-	-		11	н.п.о.	-	7,7
6	6,2	-	-		9,1	н.п.о.	-	7,7
9	6,2	-	-		7,4	н.п.о.	-	7,7
25	7,9	-	-		5,2	н.п.о.	-	7,7

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

Сопоставление концентрации суммарных щелочных и кислых ионов в водных вытяжках показывает, что при последовательном вымывании элюатов из породы У1, показатель К увеличивается по сравнению с исходной пробой, т.е. риск образования кислых вод снижается. Это позволяет предположить, что в дальнейшем такая порода вероятней всего не будет оказывать существенного негативного воздействия на водные объекты. Для серосодержащей породы У2 также отмечено, что показатель К породы увеличивается, что указывает на снижение степени риска образования кислых вод. Это также можно увидеть по их значению pH водных вытяжек. В то время для породы У3 отмечено снижение концентрации щелочных элементов на фоне практического отсутствия сульфатов и высоких значений pH водных вытяжек. Это свидетельствует, что риски генерации кислых вод из этой породы при длительном размещении практически отсутствуют.

Полученные результаты показали, что для породы У3 с низким содержанием общей серы, результаты модифицированного кинетического теста полностью соответствуют предварительной оценке воздействия по данным статического теста и определения потенциала нейтрализации: при длительном размещении такой породы негативное воздействие на водные объекты отсутствует. Для породы У1, также характеризующейся низким содержанием серы, модифицированный кинетический тест не выявил существенных изменений в содержании сухого остатка, составе элюатов и потенциале нейтрализации пород. Однако, существенное увеличение показателя К (соотношение щелочных и кислых ионов в водных вытяжках из породы) по мере вымывания элюатов позволяет сделать вывод о том, что риски образования кислых вод при длительном размещении этой породы практически отсутствуют.

В отличие от отходов У1 и У3, применение модифицированного кинетического теста для серосодержащей породы У2 выявило экстремальное изменение показателей, отражающих воздействие породы на водные объекты при длительном размещении. Полученные данные показали, что наибольшее воздействие на водные объекты происходит в начальные периоды размещения породы и связаны с протеканием глубоких окислительных процессов серосодержащих минералов, приводящих к снижению pH

элюатов и значительному увеличению в них потенциально опасных загрязнителей. По мере вымывания элюатов, на более поздних периодах размещения, в них происходит снижение концентрации загрязнителей, а сама порода по результатам статического теста становится менее опасной в части риска образования кислых вод.

В шестой главе приведены рекомендации по порядку проведения исследований для установления долговременного воздействия отходов добычи углей на водные объекты. Предложена принципиальная программа (рисунок 14) исследований, которая включает в себя следующие этапы:

- Отбор проб вскрышных пород в местах образования отходов;
- Пробоподготовка и хранение проб, исключаящие их окисление;
- Определение минерального и химического состава;
- Проведение статического теста по ГОСТ Р 58914–2020 и оценка риска образования кислых вод в соответствии со Стандартом организации.

После выполнения указанных этапов делается вывод о необходимости проведения оценки долговременного воздействия отходов добычи углей на окружающую среду:

- если вскрышные породы характеризуются высоким содержанием серы, кислым характером среды водных вытяжек, полученных по ГОСТ Р 58914–2020, а также значительным риском образования кислых вод по значению потенциала нейтрализации, для оценки долговременного воздействия необходимо проводить модифицированный кинетический тест;

- если вскрышные породы характеризуются сравнительно низким содержанием серы, рН среды водных вытяжек, полученных по ГОСТ Р 58914–2020, составляют менее 7,0 ед., а значение потенциала нейтрализации указывает на риск образования кислых вод, для оценки долговременного воздействия таких отходов рекомендуется проведение модифицированного кинетического теста. При этом рекомендуется для оценки долговременного воздействия отходов определять изменение показателя К (соотношение щелочных и кислых ионов в водных вытяжках из отхода) на всех этапах теста;

- если вскрышные породы характеризуются низким содержанием серы, нейтральным или щелочным характером среды водных вытяжек (рН больше 7,0 ед.), полученных по ГОСТ Р 58914–2020, и отсутствием риска образования кислых вод по результатам определения потенциала нейтрализации, проведение оценки долговременного воздействия на окружающую среду может проводиться на основании статического теста.

Рекомендации по порядку опробования отходов используются в действующем на предприятии АО «Ургалуголь» Стандарте организации «Методика отбора вскрышных пород в местах их образования» (СТО 1-ОТ/2024) для оценки классификационных признаков вскрышных и вмещающих пород в рамках производственного экологического контроля.



Рисунок 14 – Программа оценки долговременного воздействия вскрышных пород на окружающую среду

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе на основе выполненных автором теоретических и экспериментальных исследований решена актуальная научная задача разработки кинетических тестов для оценки долговременного воздействия вскрышных пород на окружающую среду при размещении или использовании для рекультивации.

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

1. Выбранные для исследования вскрышные породы, отобранные в местах образования отходов добычи каменного и бурого углей, существенно различаются по минеральному и химическому составу, в том числе по содержанию серы.

2. Проведена предварительная оценка воздействия отходов на водные объекты на основании статического теста по ГОСТ Р 58914–2020 и определения потенциала нейтрализации по разработанному Стандарту. Показано, что порода месторождения Канско-Ачинского бассейна с высоким содержанием серы характеризуется высокой вымываемостью, высоким риском образования кислых вод по значению потенциала нейтрализации, низким значением pH водной вытяжки и существенным превышением в ней (относительно ПДК) концентрации таких элементов как бериллий, алюминий, сульфаты, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк и стронций, что обуславливает негативное воздействие этой породы на водные объекты. Вскрышная порода того же месторождения с незначительным содержанием серы, имеет pH водной вытяжки 6,3 ед. и характеризуется риском образования кислых вод. Это предварительно может указывать на потенциальное негативное воздействие этой породы на водные объекты. Вскрышная порода Ургальского месторождения характеризуется отсутствием риска образования кислых вод, низкой вымываемостью, pH водной вытяжки 7,8 ед. и концентрацией элементов в ней не превышающей соответствующие ПДК. Это предварительно свидетельствует о том, что эта порода не оказывает воздействия на водные объекты.

3. Разработан кинетический тест для исследования влияния длительных атмосферных воздействий на состав вскрышных пород и мобильность в них макро- и микроэлементов. Показано, что в условиях высокой влажности и полного доступа воздуха происходит существенное изменение показателей, отражающих воздействие серосодержащей породы на водные объекты. Это проявляется в экстремальном увеличении концентрации потенциально опасных макро- и микроэлементов в водных вытяжках вплоть до шестой недели обработки по сравнению с исходной пробой, что связано с протеканием процессов окисления серосодержащих минералов. Это свидетельствует о том, что оценка воздействия вскрышных пород, особенно с высоким содержанием серы, на окружающую среду существенно зависит от мест их отбора. Для получения достоверных данных о долговременном воздействии вскрышных пород на водные объекты необходимо использовать пробы пород, отобранные непосредственно в местах образования отходов.

4. Для оценки долговременного воздействия отходов добычи углей на водные объекты разработан модифицированный кинетический тест, моделирующий

последовательное удаление из отходов водорастворимых веществ (элюатов) при длительных атмосферных воздействиях. Полученные данные показали, что наибольшее воздействие на водные объекты серосодержащей породы происходит в начальные периоды размещения породы и связаны с протеканием глубоких окислительных процессов серосодержащих минералов, приводящих к снижению pH элюатов и значительному увеличению в них потенциально опасных загрязнителей. По мере вымывания элюатов, на более поздних периодах размещения, в них происходит снижение концентрации загрязнителей, а сама порода становится менее опасна в части риска образования кислых вод.

5. Результаты модифицированного теста породы Ургальского месторождения показали, что при длительном размещении такой породы негативное воздействие на водные объекты отсутствует. Для породы Канско-Ачинского бассейна с низким содержанием серы, модифицированный кинетический тест не выявил существенных изменений в содержании сухого остатка, в составе элюатов и потенциале нейтрализации пород. Однако, существенное увеличение показателя К (соотношение щелочных и кислых ионов в водных вытяжках из породы) по мере вымывания элюатов указывает об отсутствии рисков образования кислых вод при использовании этой породы при ее длительном размещении или использовании для рекультивации.

6. Разработана программа оценки долговременного воздействия вскрышных пород на окружающую среду. Программа используется в действующем на предприятии АО «Ургалуголь» Стандарте организации «Методика отбора вскрышных пород в местах их образования» (СТО 1-ОТ/2024) для оценки классификационных признаков вскрышных и вмещающих пород.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

В изданиях, входящих в перечень ВАК, Scopus и RSCI:

1. Хао Цзе, Кочеткова Е.М., Эпштейн С.А. Мобильность макро- и микроэлементов в отходах добычи углей // Химия твердого топлива. – 2023. – № 4. – С. 64–72. DOI: 10.31857/S0023117723040047.

2. Hao J., Kochetkova E.M., Epshtein S.A. Study of Long-Term Leachability of Major and Trace Elements in Coal Mining Wastes // Solid Fuel Chemistry. 2024. Vol. 58. P. 370–376. DOI: 10.3103/S0361521924700265.

3. Хао Ц., Эпштейн С.А., Лавриненко А.А., Фомина Е.Г. Кинетические тесты для оценки мобильности макро- и микроэлементов в составе твердых отходов добычи углей // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2025. – № 1. – С. 5–19. DOI: 10.25018/0236_1493_2025_1_0_5.

4. Гущина Т.О., Соколовская Е.Е., Хао Цзе., Эпштейн С.А. Разработка отечественной методики оценки рисков образования кислых стоков при складировании и использовании отходов добычи и переработки углей // Горный журнал. – 2021. – № 2. – С. 107–112. DOI: 10.17580/gzh.2021.02.15.

В прочих изданиях:

5. Хао Цзе, Кочеткова Е.М., Эпштейн С.А. Оценка долговременного воздействия отходов добычи и переработки углей на окружающую среду // XXIII международной конференции «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле». – Москва. – 2022. – С. 281–283.
6. Хао Цзе, Кочеткова Е.М., Эпштейн С.А. Влияние показателя кислотности pH на степень вымываемости макро- и микроэлементов из отходов добычи и переработки углей // XXIV международной конференции «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле». – Москва. – 2023. – С. 295–298.
7. Хао Цзе, Кочеткова Е.М., Эпштейн С.А. Методы оценки склонности минеральных отходов добычи и переработки углей к генерации кислых вод // VI международной научно-технической конференции «Защита окружающей среды от экотоксикантов: международный опыт и российская практика». – Уфа. – 2024. – С. 152–154.
8. Хао Цзе, Кочеткова Е.М., Эпштейн С.А. Определение риска образования кислых стоков при размещении отходов добычи углей в отвалах // 6 конференция Международной научной школы академика РАН К.Н. Трубецкого «Проблемы и перспективы комплексного освоения и сохранения земных недр». – Москва. – 2024. – С. 214–217.
9. Хао Цзе, Кочеткова Е.М., Эпштейн С.А. Опыт использования кинетических тестов для оценки отходов добычи углей как материалов для рекультивации // Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Рекультивация нарушенных земель: технологии, эффективность и биоразнообразие». – Новокузнецк. – 2024. – С. 64–66.
10. Хао Цзе, Кочеткова Е.М., Эпштейн С.А. Использование статических и кинетических тестов для оценки воздействия отходов добычи углей на окружающую среду // XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Федеральная территория «Сириус». – 2024. – С. 238.