

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ
ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

**ВОПРОСЫ ГЕОЛОГИИ
И КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ
ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ ВОСТОЧНОЙ АЗИИ**

**Четвертая Всероссийская научная конференция
05–07 октября 2016 г., Благовещенск**

**Сборник докладов
(Том 2)**

Благовещенск
2016

Вопросы геологии и комплексного освоения природных ресурсов Восточной Азии :
Четвертая Всерос. науч. конф. : сб. докладов. – Благовещенск: ИГиП ДВО РАН, 2016. Т.2. –
110 с.
ISBN 978-5-904218-21-8

Участники конференции – Геологический институт Кольского НЦ РАН (г. Апатиты), Горный институт Кольского НЦ РАН, (г. Апатиты), Национальный исследовательский Томский политехнический университет, (г. Томск), Геологический институт СО РАН (г. Улан-Удэ), Бурятский государственный университет, (Улан-Удэ), Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, (г. Улан-Удэ), Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН (г. Якутск), Институт горного дела ДВО РАН (ИГД ДВО РАН) (г. Хабаровск), Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН (ИТиГ ДВО РАН) (г. Хабаровск), Дальневосточный геологический институт ДВО РАН (ДВГИ ДВО РАН) (г. Владивосток), Дальневосточный федеральный университет (ДВФУ) (г. Владивосток), Институт морской геологии и геофизики ДВО РАН (ИМГиГ ДВО РАН) (г. Южно-Сахалинск), Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН (НИГТЦ ДВО РАН) г. Петропавловск-Камчатский, Исследовательский центр Палеонтологии и Стратиграфии Цзилинского Университета (г. Чанчунь, Китай), Faculty of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba (Japan), The University of Tokyo (Japan), Sabah University of Malaysia (Malaysia), Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека (НУУЗ, Узбекистан) (г. Ташкент, Узбекистан), Институт геологии и геофизики им. Х.М. Абдуллаева АН РУз (ИГГ АН РУз, Узбекистан) (г. Ташкент, Узбекистан), Амурский филиал БСИ ДВО РАН (г. Благовещенск), ООО «Инпаза» (г. Благовещенск), Амурский государственный университет (г. Благовещенск), ФГБГОУ ВО Благовещенский государственный педагогический университет (г. Благовещенск); ФГБГОУ ВО Амурский государственный университет, Амурский научный центр ДВО РАН (АмурНЦ ДВО РАН) (г. Благовещенск), Институт геологии и природопользования ДВО РАН (ИГиП ДВО РАН) (г. Благовещенск).

Четвертая Всероссийская научная конференция «Вопросы геологии и комплексного освоения природных ресурсов Восточной Азии» проводится по инициативе Института геологии и природопользования ДВО РАН раз в два года, начиная с 2010 г.

В рамках конференции обсуждается широкий круг вопросов от эволюции крупных геологических структур, геохимии, минералогии магматических комплексов, закономерностей формирования полезных ископаемых до разработки методов комплексного освоения природных ресурсов и геоэкологии.

Основная тематика докладов:

1. Магматизм, метаморфизм и геодинамика основных геологических структур Дальнего Востока.
2. Минералогия, геохимия месторождений полезных ископаемых, закономерности их формирования.
3. Геология, история формирования и минерализации осадочных бассейнов. Стратиграфия, палеонтология.
4. Методики комплексного освоения минеральных ресурсов, экономика минерального сырья.
5. Геоэкология.

Сопредседатели оргкомитета конференции

академик РАН А.И. Ханчук (ДВГИ ДВО РАН)

д.г.-м.н. А.А. Сорокин (ИГиП ДВО РАН)

Ученый секретарь конференции

к.б.н. Н.Ю. Леусова (ИГиП ДВО РАН)

Проведение конференции и издание материалов осуществляется при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-05-20699)

ISBN 978-5-904218-21-8

© ИГиП ДВО РАН, 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ГЕОЭКОЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	05
Бородина Н.А. ВЛИЯНИЕ ТЕХНОГЕННОЙ НАГРУЗКИ НА СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ХВОЕ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ (PINUS SILVESTRIS L.)	05
Брянин С.В. ИНТЕНСИВНОСТЬ ПОСТУПЛЕНИЯ ОПАДА В ПОСТПИРОГЕННЫХ ЛИСТВЕННИЧНИКАХ ЗЕЙСКОГО ЗАПОВЕДНИКА.....	09
Гусев М.Н. О НЕКОТОРЫХ РЕЗУЛЬТАТАХ ИЗУЧЕНИЯ РУСЛООБРАЗУЮЩЕГО АЛЛЮВИЯ Р. АМУР В ЕЁ СРЕДНЕМ ТЕЧЕНИИ	12
Катола В.М. К ВОПРОСУ О КАЧЕСТВЕ ВОДОПРОВОДНОЙ ВОДЫ	16
Катола В.М. О ЗДОРОВЬЕ И ПРАКТИЧЕСКИ ЗДОРОВОМ ЧЕЛОВЕКЕ.....	20
Катола В.М. АНТИБИОТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГРИБОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ.....	24
Комлев В.Н. ДОСТОЯНИЕ МИРОВОЙ ГЕОЛОГИИ И ПОДЗЕМНЫЙ ЯДЕРНЫЙ МОГИЛЬНИК	27
Леусов А.Э., Малюгин А.В. ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЛИВАДИЙСКОГО ХРЕБТА В ЦЕЛЯХ ПЕШЕХОДНОГО ТУРИЗМА	30
Мартынов А.В. ИЗМЕНЕНИЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОЧВООБРАЗУЮЩЕГО ГОРИЗОНТА АЛЛЮВИАЛЬНЫХ ПОЧВ В ХОДЕ ИХ ЭВОЛЮЦИИ	33
Радомская В.И., Юсупов Д.В., Павлова Л.М., Сергеева А.Г. СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ В СНЕГОВОМ ПОКРОВЕ Г. БЛАГОВЕЩЕНСКА	37
Сорокина О.А. ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ВЫВЕТРИВАНИЯ РУСЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ РЕК ЗЕЯ И СЕЛЕМДЖА	42
Сергеева А.Г., Котельникова И.М., Шумилова Л.П. ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ СТАТУС МИКРОБНОГО СООБЩЕСТВА УРБАНИЗИРОВАННЫХ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ.....	45
Шумилова Л.П., Радомская В.И., Павлова Л.М. ПРИРОДНЫЕ СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МИЦЕЛИАЛЬНЫХ ГРИБОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ РАЗНЫХ МЕСТ ОБИТАНИЯ.....	49
Tatsuyuki Seino SPECIES COMPOSITION AND STAND STRUCTURE IN CONIFEROUS FORESTS IN NORTHERN JAPAN RELATED SOIL SUBSTRATE.....	53
Kota Aoyagi, Satoshi Tsuyuki, Mui-How Phua APPLICATION OF LOGISTIC REGRESSION FOR MAPPING POTENTIAL DISTRIBUTION OF DIPTEROCARPUS IN EAST KALIMANTAN, INDONESIA	55
МЕТОДИКИ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ, ЭКОНОМИКА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ.....	58
Гиренко И.В., Савченко И.Ф., Савченко Т.А., Гиренко А.В. МОДИФИКАЦИЯ ВЕРХОВОГО ТОРФА С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ЕСТЕСТВЕННОЙ СПОСОБНОСТИ К СОРБЦИИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ	58
Демчук В.А., Калининченко Б.Б. ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ЦЕОЛИТОВ ВАНГИНСКОГО И КУЛИКОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ АМУРСКОЙ ОБЛАСТИ	61
Еранская Т.Ю., Римкевич В.С. ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ ИЗ КАОЛИНОВОГО КОНЦЕНТРАТА	64
Иванов А.В., Лосева О.В., Родина Т.А. ДИАЛКИЛДИТИОКАРБАМАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ И ПОСТ-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ ХЕМОСОРБЕНТЫ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЗОЛОТА(III) ИЗ РАСТВОРОВ	66
Кашина Н.В. НОВЫЕ ИНСТРУМЕНТЫ ГОСУДАРСТВЕННОЙ ПОДДЕРЖКИ ИНВЕСТИЦИОННЫХ ПРОЕКТОВ НА ДАЛЬНЕМ ВОСТОКЕ	71

Кичанова В.В., Дербекко И.М. ПЕРСПЕКТИВНАЯ ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ АЛУНИТА В ЗОЛОТОНОСНЫХ РАЙОНАХ ГОНЖИНСКОЙ И СЕЛЕМДЖИНСКОЙ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ЗОНАХ	76
Леонтьев М.А., Римкевич В.С. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ.....	80
Пушкин А.А., Римкевич В.С., Гиренко И.В. АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОН РЕАКЦИЙ ГИДРОТОРИРОВАНИЯ КИАНИТОВ ЧИМЧАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ.....	84
Римкевич В.С., Гиренко И.В., Пушкин А.А., Леонтьев М.А. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО ОБОГАЩЕНИЯ КАОЛИНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ	88
Рождествина В.И., Сорокин А.П., Кузьминых В.М., Турмора С.Б., Макеева Т.Б., Юркова Т.А., Кочелягина О.В КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЗОЛОТА ПРИ ОЧИСТКЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОД, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ОБРАБОТКЕ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ УГЛЯ	92
Сорокин А.П., Конюшок А.А., Агеев О.А. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОМЫШЛЕННОГО ОСВОЕНИЯ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ УГЛЯ В УСЛОВИЯХ ПРИАМУРЬЯ.....	95
Павлова Л.М., Радомская В.И., Шумилова Л.П., Ионов А.М. МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ПЛАТИНЫ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОРБЕНТАМИ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ	102
Павлова Л.М., Радомская В.И., Шумилова Л.П. ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ЭКОСИСТЕМЫ ЗОНЫ ХВОСТОХРАНИЛИЩА ТОКУРСКОЙ ЗИФ ПО БИОТИЧЕСКИМ ПАРАМЕТРАМ.....	106

ГЕОЭКОЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОГЕННОЙ НАГРУЗКИ НА СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ХВОЕ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ (*PINUS SILVESTRIS* L.)

Н.А. Бородина

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск

Город является ведущей формой территориальной и социально-экономической организации современного общества. В пределах городов концентрируется и используется огромное количество вещества и энергии, весьма радикально преобразующие природную среду. В результате регулярного антропогенного и техногенного воздействия происходит неизбежное ухудшение экологического состояния урбоэкосистем в целом.

Для оценки состояния окружающей среды лучших индикаторов, чем лесные породы, не существует [11]. Хвойные породы могут использоваться в качестве индикаторов состояния окружающей среды, так как они менее устойчивы к аэротехногенным загрязнителям, чем лиственные. Наиболее чувствительна к загрязнению воздушной среды сосна обыкновенная (*Pinus silvestris* L.), которая обладает хорошей газопоглотительной способностью, накапливая поллютанты в течение нескольких лет. За это время в хвое накапливаются элементы, характерные для данной местности. Хвоя способна накапливать ТМ как из атмосферы, так и из почвы путем корневого поглощения. Аэрозольные частицы, выпадающие на листовые пластинки, достаточно прочно закрепляются на их поверхности, с трудом смываются и растворяются дождевой влагой. Ввиду малой поверхности листа, утолщенной кожицы и малого количества устьиц вынос поглощенных элементов с поверхности хвоинок при газообмене и испарении влаги очень мал [4, 7].

На сегодняшний день, в основном, исследуется загрязнение территорий крупных промышленных центров России. Дальневосточные же города со сравнительно низкой плотностью населения априори считаются экологически благополучными и остаются вне зоны комплексного экологического исследования.

Целью данной работы явилось исследование закономерностей накопления тяжелых металлов в хвое сосны обыкновенной (*Pinus silvestris*) при техногенном загрязнении малых городов Амурской области.

Исследования проводили в малопромышленных городах Амурской области: Благовещенске, Белогорске и Свободном.

Благовещенск – административный центр Амурской области, занимает территорию площадью 321 км² с населением 207,3 тысяч человек [1]. Благовещенск не является индустриальным, промышленно развитым городом. Объем промышленного производства в нем сравнительно небольшой.

Основными загрязнителями атмосферного воздуха в городе являются стационарные источники промышленных предприятий, ТЭЦ и котельных предприятий коммунального хозяйства, а также передвижные (автомобильный, железнодорожный, водный и авиационный транспорт).

На долю Благовещенской ТЭЦ приходится в среднем 31,9 тысяч тонн загрязняющих веществ в год, то есть более 95% от суммарного выброса [6]. Несмотря на то, что это предприятие расположено на окраине города, выбросы ТЭЦ в направлении господствующих ветров с северо-запада на юго-восток (согласно розе ветров) большую часть года направлены на жилые кварталы города и поэтому оказывают значительное влияние на экологическую ситуацию в городе. Кроме того, в городе находится много мелких котельных, которые вносят существенный вклад в загрязнение его воздушного бассейна [2].

Город **Свободный** – второй по занимаемой площади город Амурской области – 225 км² с населением 60 тысяч человек [1]. В городе находится несколько мелких предприятий с небольшими объемами производств. Из действующих предприятий к настоящему времени остался вагоноремонтный завод и ремонтно-эксплуатационная база речного флота (в составе порта). Более 80 % предприятий, выпускающих продукты питания, относятся к малому предпринимательству.

Город **Белогорск** также является малопромышленным городом, площадью 136 км² и населением – 68,2 тысяч человек [1]. Действующие предприятия Белогорска: ОАО «Комбинат «Восточный», ООО ЗЖБК «Монолит», ООО "Строительная Компания «Мост-Восток», вагонное и локомотивное депо. Белогорск – крупный транспортный узел Транссибирской магистрали [3].

К основным источникам городских выбросов загрязняющих веществ, характерных для Амурской области, относятся жилищно-коммунальные хозяйства и автомобильный транспорт. Загрязнение окружающей среды происходит не только при сжигании топлива в двигателях внутреннего сгорания, но и при износе тормозных колодок, истирании шин о поверхность дорожного покрытия и разрушении самого дорожного покрытия и разметки. Образующая при этом пыль бывает обогащена свинцом, цинком и кадмием [10].

По данным ГИБДД УВД по Амурской области на декабрь 2010 г., в г. Благовещенске зарегистрировано 68293 единиц автотранспорта. На 1 км² при плотности населения 646 человека приходится 212 автомобилей.

В г. Свободном зарегистрировано 14453 единицы автотранспорта. На 1 км² при плотности населения 267 человек приходится 64 автомобиля.

В г. Белогорске зарегистрировано 16923 единицы автотранспорта. На 1 км² при плотности населения 501 человек приходится 124 автомобиля.

Сбор образцов хвои сосны обыкновенной проводили в 2008-2010 годах согласно ГОСТу [5]. В г. Благовещенске использовали 34 пробные площадки, включая фон, в Белогорске и Свободном – по 8 площадок. В качестве фона для г. Благовещенска была выбрана территория заповедного урочища «Мухинка», расположенная в 38 км северо-восточнее города. Фоном для г. Свободного служила равнина рядом с сосновым бором в 25 км к северо-западу от города, а для г. Белогорска – территория с единичными соснами на равнине в 20 км севернее города.

Химический состав золы хвои зависит как от состава атмосферной пыли, так и от способности корневой системы поглощать различные элементы из почвы.

Сравнительный анализ химического состава хвои (озоленный материал в пересчете на воздушно-сухую массу хвои) в обследуемых городах показал, что в хвое, отобранной в Благовещенске, больше содержится Pb, Zn, Mn и Cu, в Свободном – Co, а Белогорске – Cr (таблица). В почвах обследуемых городов отмечено также высокое валовое содержание этих элементов.

Таблица – Концентрация ТМ в воздушно-сухой массе хвои, мг/кг

Города	Cu	Zn	Mn	Cr	Ni	Co	Pb	Cd
Благовещенск (n=44)	<u>3,16±0,7</u> 1,8-4,9	<u>30,1±6</u> 15,4-47	<u>178±95</u> 29-494	<u>0,91±0,4</u> 0,17-1,7	<u>1,33±0,6</u> 0,24-5,2	<u>0,50±0,2</u> 0,12-1,3	<u>1,40±0,5</u> 0,10-3,6	<0,05
Белогорск (n=12)	<u>2,88±0,4</u> 2,3-3,3	<u>27,0±5,2</u> 22,6-37	<u>80,3±45</u> 29-180	<u>1,17±0,3</u> 0,68-1,7	<u>0,78±0,3</u> 0,37-1,2	<u>0,53±0,2</u> 0,2-0,84	<u>0,23±0,1</u> <0,02-0,6	<0,05
Свободный (n=12)	<u>2,93±0,7</u> 1,83-3,8	<u>24,8±10</u> 12-43,7	<u>156±65</u> 31-349	<u>0,96±0,3</u> 0,37-1,5	<u>1,40±0,9</u> 0,23-2,9	<u>0,67±0,4</u> 0,37-1,4	<u>0,67±0,3</u> 0,1-1,93	<0,05
Фон (3 города)	2,2-2,70	15,3-37	200-246	<0,2-0,2	0,48-0,6	0,2-0,27	0,31-0,48	<0,05

Примечания: числитель – среднее значение; ± – стандартные отклонения от среднего арифметического; знаменатель – диапазон значений, n – число проб

В результате исследования содержания ТМ в хвое (по средним значениям) относительно фона получены следующие ранжированные ряды: г. Благовещенск: Cr>Ni>Pb>Co>Zn>Cu>Cd; г. Белогорск: Cr>Co>Ni>Zn~Cu>Pb>Cd; г. Свободный: Cr>Co>Ni>Pb>Zn~Cu>Cd.

Таким образом, в хвое сосны в урбофитоценозах трех городов увеличивается содержание

Cr>Ni>Pb>Co (по сравнению с фоном). Максимальное превышение фоновых значений ТМ в хвое сосны в трех городах отмечено по Cr, содержание Cd – ниже предела обнаружения.

Чтобы установить степень влияния техногенной нагрузки на накопление ТМ в хвое сосны был рассчитан коэффициент миграции как отношение концентрации ТМ в хвое к их концентрации в почве (рисунок). Согласно данным рисунка выявлено, что с увеличением техногенной нагрузки возрастает поглощение ТМ хвоей сосны из почвы [2]. По значениям коэффициентов миграции ТМ можно расположить в следующий убывающий ряд: Zn>Mn>Cu>Ni~Co>Pb>Cr>Cd, то есть максимальный коэффициент миграции в системе «почва-растение» (по хвое) установлен для Zn, Mn и Cu.

Основными источниками поступления этих элементов в атмосферу исследуемых городов могут быть предприятия топливно-энергетического комплекса, которые используют, в основном, бурый уголь Еркевецкого месторождения, в золе которого содержание Ni, Co, Zn, Mn в 1,5–3,5 раза выше кларковых величин осадочных пород [9].

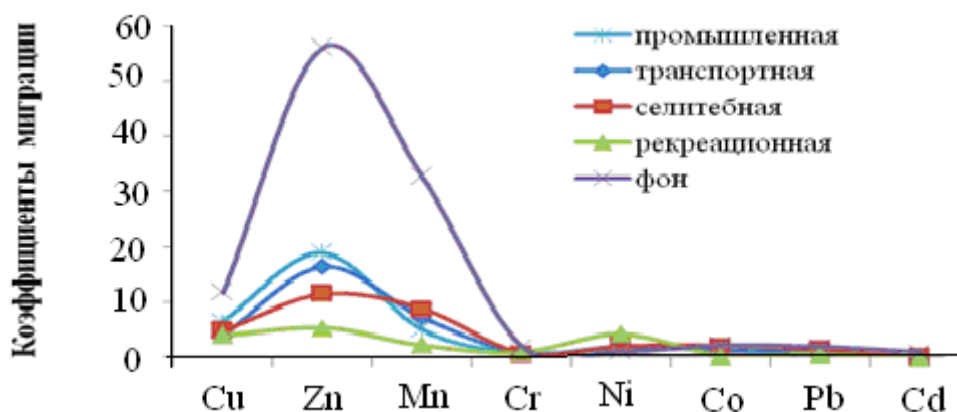


Рисунок – Коэффициенты миграции ТМ в системе «почва-растения»
(для хвои сосны) г. Благовещенска

Для установления связи между химическим составом почвы и элементным составом хвои была проведена оценка корреляционной зависимости между накоплением ТМ в хвое и их валовым содержанием в почве. Корреляционный анализ показал прямую связь только между концентрацией Cr в хвое с его валовым содержанием в почвах г. Благовещенска.

Корреляционный анализ между накоплением ТМ в хвое и их подвижными формами в почвах г. Благовещенска показал значимую прямую связь для Cu, Свободном – для Mn, в г. Белогорске выявлена средняя взаимосвязь для Zn и Pb.

Следовательно, поглощение Cu, Zn, Cr, Pb, Mn хвоей возможно как из атмосферы, так и из почвы. Накопление Ni и Co в хвое является следствием в большей степени их фоллиарного, а не корневого поступления.

В результате лабораторного анализа хвои, отобранной в обследуемых городах, был установлен уровень суммарной концентрации ТМ в хвое сосны обыкновенной. По суммарному показателю химического загрязнения хвои (СПЗ) обследуемые города можно расположить в следующий ряд: Благовещенск > Свободный > Белогорск.

Накопление ТМ в хвое сосны обыкновенной зависит от уровня загрязнения окружающей среды. Однако прямая корреляционная зависимость между концентрацией элементов в почве и хвое сосны обнаруживается не всегда. Поступление ТМ из почвы в растения определяется не только содержанием металлов в почвах, но и другими их свойствами, контролирующими поведение элементов. В частности, поступление ТМ в растения в большой степени зависит от кислотности почвы. Чем выше кислотность почвы, тем подвижнее в ней металлы, тем в большем количестве переходят они в растения. Наиболее кислая реакция среды характерна для почв, отобранных непосредственно под соснами в городе. Последнее связано с тем, что продукты распада хвои сосны имеют кислую реакцию [8].

Таким образом, проведенное комплексное исследование экосистем в обследованных городах Амурской области свидетельствует, что компоненты экосистемы Благовещенска

характеризуются более высоким содержанием ТМ по сравнению с Белогорском и Свободным, в связи с повышенной техногенной нагрузкой в Благовещенске. Основными источниками, оказывающие влияние на формирование полиэлементного состава загрязнения окружающей среды исследованных городов, являются предприятия топливно-энергетического комплекса и автомобильный транспорт, выбросы которых имеют широкий ареал рассеяния в пределах городских территорий.

Литература

1. Амурстат, территориальный орган федеральной службы. – URL: // Режим доступа: <http://amurstat.gks.ru>
2. Бородин Н.А. Аккумуляция тяжелых металлов хвоей сосны в урбоэкосистеме города Благовещенска // Известия Самарского научного центра РАН. 2012. Т. 14. № 1 (8). С. 1958-1962.
3. Бородин Н.А. Поведение тяжелых металлов в системе «почва-растение» в условиях малопромышленного города Приамурья – Белогорска // Известия Самарского научного центра РАН. 2013. Т. 15. № 3 (3). С. 966-969.
4. Воронин В.И, Морозова Т.И. Комплексная оценка состояния лесов в условиях техногенного загрязнения // Экологические проблемы урбанизированных территорий. – Иркутск: Изд-во Института географии СО РАН, 1998. – 366 с.
5. ГОСТ 21769-84. Зеленъ древесная. Технические условия. – М.: Гос. ком. СССР по стандартам, 1984. – 8 с.
6. Доклад о состоянии окружающей среды в Амурской области за 2009 год. – Благовещенск: Министерство природных ресурсов Амурской области, 2010. – 26 с.
7. Кулагин Ю.З. Древесные растения и промышленная среда. – М.: Наука, 1974. – 125 с.
8. Радомская В.И., Радомский С.М., Куимова Н.Г. Оценка загрязнения почвенного покрова г. Благовещенск // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. 2008. №3. С. 37-43.
9. Радомский С.М., Миронюк А.Ф., Радомская В.И., Лукичев А.А. Экологические проблемы золошлакоотвала Благовещенской ТЭЦ // Экология и промышленность России. 2004. № 3. С. 28-31.
10. Сае Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др. Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1990. – 335
11. Hanich, B., Kilz, E. Waldschaden erkennen. Fichte und Kiefer. – Stuttgart: 1990. – 344 p.

ИНТЕНСИВНОСТЬ ПОСТУПЛЕНИЯ ОПАДА В ПОСТПИРОГЕННЫХ ЛИСТВЕННИЧНИКАХ ЗЕЙСКОГО ЗАПОВЕДНИКА

С.В. Брянин

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск

Ежегодный опад надземной фитомассы в бореальных лесах является источником углерода (С) и азота (N) для процессов гумусообразования и одним из ключевых компонентов в круговороте С и питательных веществ в лесных экосистемах. Нарушение естественных экологических условий изменяет интенсивность и направленность потоков вещества и энергии в лесных экосистемах. Основным фактором, нарушающим естественный цикл С, в таежных лесах являются пожары (Кудеяров, 2007). В глобальном масштабе на территории бореальных лесов ежегодно прогорает 464 Мга лесов (Santin et. al., 2014). В России от пожаров страдают обширные лесные пространства Сибири и Дальнего Востока. Большинство лесных пожаров – низовые, при которых древесный ярус значительно угнетается, но, как правило, сохраняет свою жизнеспособность. Поэтому почти все леса в этой зоне представляют собой или стадии послепожарных сукцессий, или имеют следы давнего воздействия огня. Исследованию пирогенных экосистем посвящено множество работ по всему миру, однако, при этом, процессам накопления органического вещества в постпирогенных лесах, уделяется недостаточное внимание. Учитывая масштабы пирогенного воздействия и длительный процесс возобновления растительности в зоне бореальных лесов, подобные исследования необходимы для анализа основных потоков органического С. Цель работы – изучение интенсивности поступления опада в лиственничниках Зейского заповедника, подверженных влиянию пожара.

Исследования проведены в государственном природном заповеднике «Зейский», расположенном в восточной части хребта Тукурингра 54°00' с. ш., 127°02' в. д. Лиственничные леса являются коренными для светлехвойной тайги и покрывают большую часть территории заповедника. Несмотря на высокий уровень противопожарной охраны, леса подвергаются периодическим пожарам, которые проникают в заповедник с прилегающих территорий. Так, во время пирогенной аномалии 2003 года, пожарами было нарушено более 1000 га лесов заповедника. Исследования проведены в лиственничнике (*Larix gmelinii* (Rupr.) брусничном на постоянных пробных площадях (ПП), каждая по 0.25 га: первая – контрольная (38К), вторая – горельник 2003 года (37П). ПП расположены в аналогичных ландшафтных условиях на пологом склоне южной экспозиции на буроземах грубогумусовых. По данным лесоустройства, проведённого до пожара 2003 года, исследуемые ПП имели аналогичные таксационные характеристики. Исследование интенсивности поступления надземной части опада фитомассы на исследуемых ПП производилось с помощью опадоуловителей площадью 0.98 м². Сбор материала в период с мая по октябрь производился ежемесячно и однократно в период с ноября по апрель. Собранный растительный материал при необходимости подсушивали до воздушно-сухого состояния и распределяли по фракциям: «листья», «хвоя», «ветви», «трава» (опад однолетних растений напочвенного покрова) «прочее» (мох, чешуйки, уголь, насекомые, грибы, семена, кора). Полученные образцы высушивали до постоянного веса при 60 °С и взвешивали.

Лесные пожары в бореальных лесах нарушают структуру надземной части экосистемы, существенно изменяя её функционирование. В результате интенсивных низовых пожаров и в послепожарный период происходит отпад древостоя, приводящий к снижению суммарного ежегодного поступления опада в лесных сообществах.

На исследуемой территории (ПП 37П) устойчивый низовой пожар 2003 года привел к полному выпадению березы и значительной части лиственницы, жизнеспособность сохранили только зрелые деревья лиственницы. Результаты наших исследований показывают, что спустя 11 лет после пожара наблюдаются существенные различия общего поступления опада в горельнике и контрольной ПП. Суммарное надземное поступление опада в исследуемых лесных сообществах составляет 360 г м⁻² и 160 г м⁻² на ПП 38К и 37П соответственно (рис. а). В

результате устойчивого низового пожара и последующего изменения в составе древостоя и напочвенного покрова произошло снижение общего поступления органического вещества от надземной части экосистемы более чем в 2 раза. Количество опада древесного яруса в горельнике было ниже в 2.8 раза по сравнению с контрольной ПП за счет полного выпадения березы и значительной части лиственницы. В фоновых лиственничных лесах опад лиственной фракции составляет до 70% от общего количества надземного опада, остальная доля приходится на опад трав, кустарников и прочих фракций. Приводимые в литературе данные (Chun-jiang et al., 2003) о доле участия лиственной фракции в формировании общего опада, в целом соответствуют полученным результатам на контрольной ПП. В горельнике наблюдается существенное изменение естественных соотношений фракций опада, обусловленное характером постпирогенного восстановления растительности (рис. б).

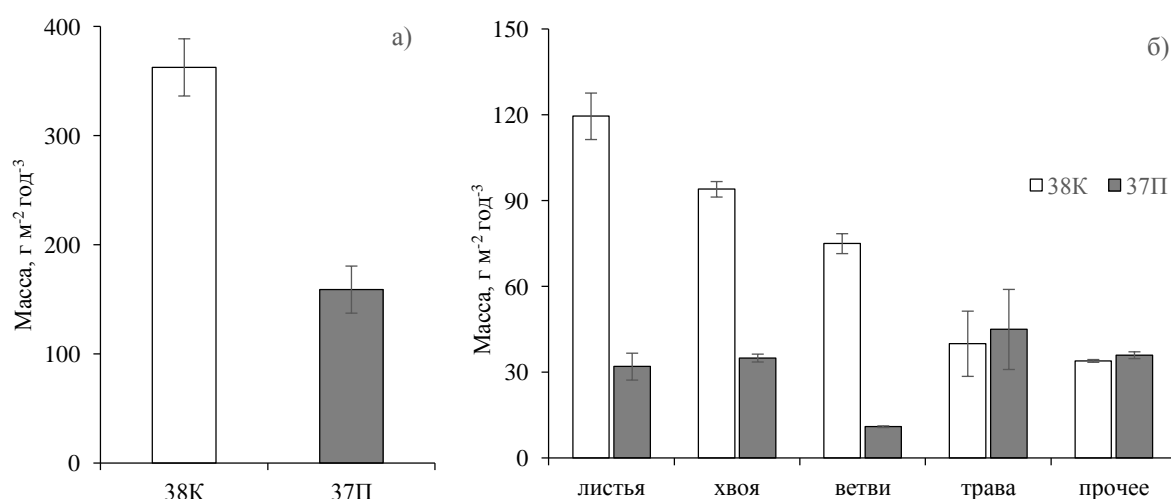


Рис. Суммарное количество (а) и состав опада (б) на исследуемых ПП: 38К – контроль, 37П – горельник 2003 года. Данные на графике – среднее из 60 индивидуальных измерений, пределы погрешностей – стандартные ошибки средних величин.

Суммарный ежегодный опад надземной фитомассы на исследуемых ПП имеет сходный фракционный состав, при этом, доля участия фракций существенно различается. Так, опад на ПП 38К характеризуется постепенным убыванием доли фракций в составе общего количества опада в ряду: листья-хвоя-ветви-трава-прочие фракции (33, 26, 21, 11, 9 % соответственно). Однако, в опаде леса, нарушенного пожаром эти пропорции существенно изменены, наблюдается преобладание опада напочвенного покрова, а убывание доли участия фракций происходит в обратном порядке: трава- прочие фракции- хвоя-листья-ветви (28, 22, 21, 20, 7 % соответственно).

Нижние ярусы растительности играют важную роль в циркуляции питательных веществ в лесных экосистемах. Их доля в общем опаде велика, особенно на ранних этапах постпирогенных сукцессий, когда количество света, попадающего на поверхность почв, наибольшее. В таких условиях растительный покров нижних ярусов развивается наиболее интенсивно. В наших исследованиях биомасса травянистого яруса на обеих ПП различается не существенно. При этом, кустарничковый ярус в горельнике с преобладанием брусники *Vaccinium vitis-idaea* L. представляет основную часть напочвенного покрова. Биомасса брусники преобладает над массой травянистого покрова в 2.6 раза и составляет 117 г м⁻², а на контрольной ПП биомасса этого яруса не превышает 25 г м⁻² при биомассе травянистого покрова около 40 г м⁻². Возобновление брусники вместе с травянистыми видами после пожаров средней интенсивности характерно для горельников в светлохвойной тайге и отмечено в работах Э.Ф. Ведровой (2010), Н. М. Ковалевой с соавторами (2011). Учитывая экологические особенности брусники, как вечнозелёного растения, её ежегодный надземный опад весьма

незначителен при сравнительно высокой биомассе и, очевидно, не вносит существенного вклада в формирование ежегодного потока опадающей надземной фитомассы.

Лесные пожары в силу климатических особенностей весенне-осеннего периода ежегодно нарушают обширные площади лесов в Приамурье. В отдельные годы не исключением становятся и особо охраняемые природные территории. Результаты наших исследований показали, что более чем десятилетний период послепожарного возобновления в лиственных лесах Зейского заповедника не привел к возврату экосистемы к допожарному уровню надземного поступления опада. Современные годовые потоки опадающей надземной фитомассы в горельнике остаются в два раза более низким по сравнению с фоновым лесом. Состав опада в горельнике значительно изменен, в нем преобладают остатки травянистых растений и прочих фракций опада, являющиеся незначительными в опаде контрольного леса. Изменённый состав опада в постпирогенном лесу, вероятно, оказывает влияние на качественные и количественные показатели гумуса, а так же на скорость накопления органического вещества в почвах.

Литература

1. Кудеяров Г. А., Заварзин С. А., Благодатский В. Н. Пулы и потоки углерода в наземных экосистемах России. М.: Наука, 2007. 315 с.
2. Santin C., Doerr S. H., Preston C. M., Gonzalez-Rodriguez G. Pyrogenic organic matter production from wildfires: A missing sink in the global carbon cycle // *Global Change Biology*. 2014. P. 1–13.
3. Chun-jiang L., Ilvesniemi H., Berg B., Kutsch W., Yu-sheng Y., Xiang-qing M., Westman C.J. Aboveground litterfall in Eurasian forests // *Journal of Forestry Research* 2003. V.14. P. 27–34.
4. Ведрова Э. Ф., Мухортова Л. В., Иванов В. В., Кривобоков Л. В., Болонева М. В. Восстановление запасов органического вещества после рубок в лесных экосистемах Восточного Прибайкалья // *Экология*. 2010. №1. С. 83–94.
5. Ковалева Н. М., Иванова Г. А., Кукавская Е. А. Восстановление напочвенного покрова после низовых пожаров в среднетаежных сосняках // *Лесоведение*, 2011. № 5. С. 30–35.

О НЕКОТОРЫХ РЕЗУЛЬТАТАХ ИЗУЧЕНИЯ РУСЛООБРАЗУЮЩЕГО АЛЛЮВИЯ Р. АМУР В ЕЁ СРЕДНЕМ ТЕЧЕНИИ

М.Н. Гусев

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск

Работа рек всегда сопряжена с формированием особой категории рыхлых образований – аллювием. Знания его свойств имеет фундаментальное значение в познавательной практике целого ряда наук о Земле: геоморфологии, геологии, гидрологии, геоэкологии, палеогеографии, русловедения, а так же в решении практических задач при строительстве различных инженерных объектов. Аллювий используют и как ценное сырьё для промышленности. Нередко с ним связаны разнообразные россыпные месторождения. Поэтому изучение аллювия имеет важное фундаментальное и прикладное значение.

Аллювий – результат деятельности водных потоков по сбору и распределению вещества Земли, поступающего в сферу их деятельности с дренируемых ими территорий. В этой связи аллювий в своих свойствах отражает особенности работы водотоков, служит индикатором природной обстановки всего бассейна и одновременно – один из участников и условие руслоформирования, что даёт основание предметного изучения его состава и свойств применительно к деятельности р. Амур – одной из крупнейших рек мира. Эти исследования приобретают дополнительную важность, если учитывать, что на всём протяжении исследуемого участка реки по фарватеру её русла протекает государственная граница между Россией и Китаем, характер динамики которой суть развития русла, во многом зависит от свойств аллювия. Поэтому изучение аллювия важно и сточки зрения геополитической безопасности.

Поступающее в реку бассейновое вещество в дальнейшем участвует в перераспределении водотоком в растворённом и в твёрдом (в виде обломков различных размеров) виде. Наиболее мелкий обломочный материал перемещается в водной толще во взвешенном состоянии. Более крупный материал транспортируется волочением по дну, образуя, т.н. влекомые (донные) наносы, которые перемещаются, чаще всего, в составе донных гряд. Пограничное положение между этими группами наносов занимают обломки, время от времени меняющие форму транспорта (то в водной толще, то по дну) в зависимости от изменений мощности водотока.

Всё многообразие современных русловых форм представлено смесью частиц различной крупности, относящихся к категории как влекомых, так и взвешенных наносов. В совокупности их называют руслообразующим аллювием (руслообразующими наносами) [1]. В силу природных условий в составе руслообразующего аллювия рек могут преобладать взвешенные или влекомые (донные) наносы. От механического состава руслообразующего аллювия зависит устойчивость русла к воздействию водотока, что определяет динамические свойства тех или иных русловых форм, интенсивность их развития. Поэтому знания о механическом составе аллювия образуют важный аспект геоэкологических знаний о реке. Именно этот аспект в изучении р. Амур составляет предмет нашего рассмотрения.

По сравнению с другими реками России аллювий р. Амур, вообще, тем более - её руслообразующий аллювий, изучен недостаточно полно. О стоке наносов р. Амур в её верхнем и среднем течении судят по результатам единичных проб мутности воды [2-4], что не совсем корректно. Специализированных продолжительных наблюдений за стоком влекомых наносов — главной составляющей руслообразующего аллювия, в среднем течении р. Амур до сих пор не проводилось.

Цель исследования: получение сведений о составе обломочного материала, слагающего прибрежные отмели в русле р. Амур (от устья р. Зея до Хинганского ущелья), выявление характера изменений его основных свойств по длине водотока для установления в последующем морфодинамического состояния русла.

Достижению цели предшествовали специализированные работы по отбору проб современного руслообразующего аллювия р. Амур из приустьевой части прибрежных отмелей при меженном уровне воды вдоль её русла на участке от устья р. Зея до Хинганского ущелья, протяжённостью около 400 км. Точки отбора проб выбирались таким образом, чтобы опробованием были охвачены все морфологически однородные участки русла и наиболее представительные русловые формы. Отбору проб предшествовали работы по изучению обломков, слагающих с поверхности русловые формы и формирующие, т.н. отмостку русла из наиболее крупного материала, который участвует в движении только в паводки: производился обмер обломков, определялись их форма, петрографический состав, степень окатанности. Крупнообъёмные пробы (весом 30-40 кг) на гранулометрический состав отбирались из аллювиальной толщи, залегающей под отмосткой. В камеральных условиях каждая проба аллювия подвергалась механической сепарации на отдельные фракции, в соответствии с общепринятыми требованиями к анализу рыхлых отложений [5, 6]. Для каждой из 45 отобранных проб определены: структура аллювия, степень его сортировки, преобладающие фракции и средний диаметр наносов — важнейшие исходные параметры, отражающие динамические свойства водотока. Эти данные легли в основу последующего изучения изменений свойств аллювия вдоль по реке и установления связей его с внутренними свойствами водотока и изменениями со стороны внешних условий днище- и руслоформирования.

Гранулометрический состав руслообразующего аллювия р. Амур неоднороден по составу и крупности, различен по способу транспортировки: доминируют наносы, перемещаемые по дну (влекомые), представленные в основном частицами, крупностью > 1 мм (гравий, галька, реже мелкие валуны). Существенно меньше наносов, перемещаемых во взвеси — алевритовых частиц крупностью 0,05-0,1 мм. Их доля в составе руслообразующего аллювия обычно не превышает первых %, что свидетельствует об их транзитном характере и обусловлено низкой мутностью рек Приамурья (среднегодовая 50-100 г/м³, в холодный период — не более 10-20 г/м³ [3]). Доля песка (0,1-1,0 мм) в составе руслообразующего аллювия относительно стабильна (в среднем 22-23%) и представлена в основном фракциями средне-, крупнозернистого песка (0,25-1,0 мм) — 15-17% и более мелкими фракциями (0,1-0,25 мм) — 5-8%.

Однако структура песка чрезвычайно изменчива и зависит от фазы водного режима. По сравнению с паводком состав песка в межень существенно грубее: доля частиц крупного песка (0,5-1,0 мм) превышает все остальные песчаные фракции вместе взятые. В паводок их содержание на дне снижается, а в составе взвеси увеличивается примерно одинаково — в разы. Похоже, но не так отчётливо поведение частиц среднезернистого песка (0,25-0,5 мм). От межени к паводку их содержание увеличивается: во взвеси — в разы (с 5-6% до 11-12%), а в составе влекомых наносов — на первые проценты. Содержание более мелких фракций песка в межень и паводок практически не меняется: около 10% во взвеси и около 1-2% в составе донных наносов.

Таким образом, среди песчаных наносов наиболее часто меняют форму транспорта (в результате изменений водного режима) частицы фракций крупнозернистого, несколько в меньшей степени — среднезернистого песка. Как правило, частицы этих фракций транспортируются во взвеси только в период паводков, а в условиях межени большая их часть пребывает в составе донных наносов. Поэтому частицы крупно- и среднезернистого песка логично выделить в категорию граничных фракций, условно разделяющих взвешенные и влекомые наносы р. Амур. Именно повышенное содержание песка во взвеси в период паводков определяет сравнительно грубый механический состав пойменной фации аллювия её поймы.

Руслообразующий аллювий неоднороден по вертикали. С поверхности он представлен наиболее крупным материалом, формирующим, т.н. отмостку русла: гравий, галька, редко мелкие валуны, местами единичные глыбы. Средний размер отдельностей отмостки — 32,7 мм, что соответствует средней гальке; вдоль реки его значение изменяется от 19,8 до 42,1 мм. Отмостка бронирует нижележащую толщу, состоящую из смеси гальки, гравия, песка, средний диаметр частиц которой в среднем на 45% мельче среднего диаметра частиц отмостки. В целом

гранулометрический состав этой смеси в целом весьма постоянен вдоль по реке: формы кривых гранулометрического состава схожи, отличаются в деталях — соотношением отдельных фракций.

Рассмотрим состав аллювиальной толщи и поведение отдельных её разностей вдоль по реке (рис.). В целом на протяжении всего течения, за исключением отдельных участков, в составе аллювиальной толщи доминируют галечные фракции. Их доля редко опускается ниже 45-50 % (в среднем 46%), чаще превышает её. Содержание гравия более изменчиво: от 15-20% до 30-40% (редко более). На долю гальки и гравия в составе аллювиальной смеси приходится более 80%. Они формируют её каркас, а песок присутствует в ней в качестве заполнителя. Его содержание (в среднем 23%) вдоль реки наименее изменчив по сравнению с содержанием гальки и особенно - гравия. Обращает внимание, что характер изменения содержания гравия во многом противоположен поведению гальки и диаметрально иной по сравнению с песком. Таким образом, структура аллювия, в первую очередь, определяется соотношением гальки и гравия — основных составляющих руслообразующего аллювия.

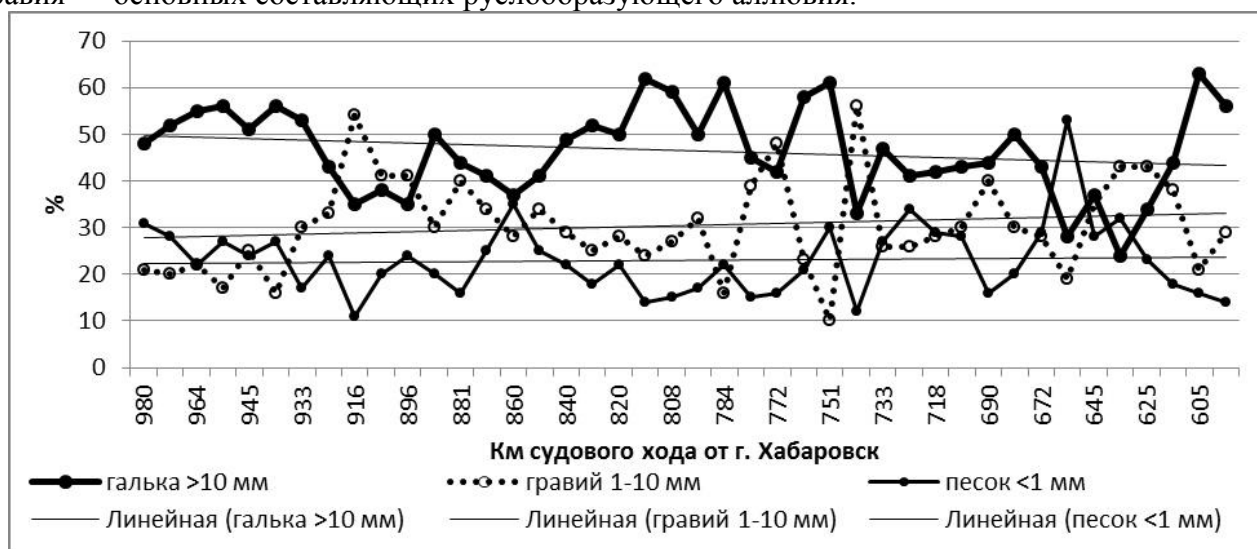


Рис. Структура руслообразующего аллювия р. Амур на участке от устья р. Зея до Хинганского ущелья

Согласно [3] степень сортированности аллювия наиболее объективно отражает такой его показатель, как относительная энтропия (S_d) (при максимальной сортированности $S_d=1$). В нашем случае значения S_d существенно ниже 1, свидетельствует о плохой сортированности аллювия. Величина S_d , как и структура аллювия, непостоянна по длине реки в силу частых изменений со стороны внешних условий и внутренних свойств водотока.

Вдоль по реке характер изменения S_d во многом совпадает с поведением средней крупности аллювиальной толщи (ds_{50}), лишь местами отклоняясь от него, что, скорее всего, обусловлено местными особенностями в работе реки. В целом же показатель S_d обладает слабо выраженным снижением по длине.

В целом характер изменений аллювия, выражающийся в постепенном снижении содержания в смеси доли гальки и росте доли гравия (примерно на ту же величину) при почти неизменном содержании песка, свидетельствует о направленном снижении его крупности. Это может быть следствием действия, как склоновых процессов, так и процессов гидравлической сортировки аллювия, равно как и результатом механического истирания обломков в ходе их транспорта. Роль склонов, непосредственно сопрягающихся с руслом, как поставщиков обломочного материала, ограничена локальными участками (да и те расположены в основном в нижней половине долины). К тому же, поставляя в русло существенно более грубый материал (щебень, глыбы), их влияние по своей направленности противоположно общему тренду механических изменений аллювия, а значит, не может рассматриваться в качестве главной причины выявленных изменений структуры наносов. Связывать направленные изменения в структуре аллювия с гидравлической сортировкой так же не приходится, поскольку

коэффициент корреляции ($r = 0,17$) между уклоном реки (i) в бытовых условиях и средним диаметром аллювиальной толщи (ds_{50}) чрезвычайно мал. Тогда следует признать, что структурные изменения руслообразующего аллювия (направленное увеличение содержания гравия при одновременном снижении доли гальки) во многом предопределены истиранием обломков в ходе транспортировки, сопровождающимся постепенным переходом частиц более крупных (гальки) в состав более мелких (гравийных) фракций. На это указывает и факт улучшения окатанности гальки вниз по реке от 2,0-2,2 до 2,5-2,6.

Участие внутренних свойств водотока в формировании структуры аллювия такой крупной реки, не может не проявить себя при формировании руслообразующего аллювия. Однако отсутствие тесной корреляции между ds_{50} и i (коэффициент корреляции $r = 0,17$; характер изменений ds_{50} представлен в виде ломаной линии), на первый взгляд, ставит под сомнение главенствующую роль водотока в формировании русла. Между тем, на связь между ними указывают синхронные тренды изменений по длине водотока среднего диаметра наносов и уклонов продольного профиля. Они идентичны по направленности изменений и почти равны по величине потери (-19%) своих исходных значений по длине.

Основная роль водотока в формировании русла р. Амур отчётливо проявляется и в закономерной сортировке аллювия по вертикали. Характер изменений средних диаметров отмостки (da_{50}) и аллювиальной толщи (ds_{50}) по длине реки практически идентичны и аппроксимируются наклонными прямыми, отличающимися друг от друга величинами угловых коэффициентов: -0,0175 и -0,0104 соответственно. То есть, средний диаметр частиц отмостки вниз по течению закономерно теряет 4,85%, а средний диаметр частиц толщи донных наносов — 8% на каждые 100 км, и величина отношения da_{50}/ds_{50} на протяжении 400 км вниз по реке закономерно увеличивается от 2,0-2,2 до 2,5-2,6.

Отсутствие чёткой корреляционной связи по длине реки между ds_{50} и i водотока обусловлено изменениями со стороны внешних условий (морфометрических параметров русла и днища речной долины, влиянием притоков, дополнительных поступлений обломочного материала с бортов долины и в результате интенсивных размывов береговых откосов), сравнительно частые изменения которых вуалируют проявление внутренних свойств водотока.

Установлено, что большее влияние на характер распределения ds_{50} оказывают изменения ширины днища долины, нежели изменения ширины русла. Скорее всего, это связано с тем, что максимальную работу по транспорту наносов водоток совершает в условиях высоких паводков, когда он обладает повышенной транспортирующей способностью. Возможно, на это оказывает влияние и широкомасштабные мероприятия по укреплению берегов и защите прилегающих территорий правобережья от затоплений [7].

Литература:

1. Маккавеев Н.И., Чалов Р.С. Русловые процессы. Учебник. – М.: Изд-во МГУ, 1986. – 264с.
2. Ресурсы поверхностных вод СССР. Т. 18: Дальний Восток. Вып. 1: Верхний и Средний Амур (от истоков до с. Помпеевка). Л.: Гидрометеиздат, 1966. 781 с.
3. Государственный водный кадастр. Основные гидрологические характеристики, т.18, вып.1. Верхний и Средний Амур. Л.: Гидрометеиздат, 1979. 264с.
4. Схема комплексного использования водных ресурсов пограничных участков рек Аргунь, Амур. Технический отчет по инженерно-гидрологическим изысканиям за 1989 г. Пояснительная записка / Всес. объедин. Союзводпроект, Союзгипроводхоз Курганский филиал. М., 1990. 343 с.
5. Руководство по изучению новейших отложений. 2-е изд. / Под ред. П.А. Каплина М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987. 238с.
6. Самнер Г. Математика для географов (перевод с англ. И.М. Зейдиса, ред. и предисл. Ю.Г. Симонова). М.: Изд-во «Прогресс», 1981. 296с.
7. Гусев М.Н., Помигуев Ю.В. Формирование днища долины реки Амур на участке от устья реки Зея до Хинганского ущелья // География и природные ресурсы. 2013. №4. С. 121-129.

К ВОПРОСУ О КАЧЕСТВЕ ВОДОПРОВОДНОЙ ВОДЫ

В.М. Катола

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск

Примерно 90% болезней людей обусловлены употреблением некачественной воды. С ней в организм попадает 80% различных вредных веществ (микроорганизмы, тяжелые металлы, фенолы, нитриты, нитраты, пестициды и др.) и только 20% – через воздух и продукты питания. Несмотря на применение физических, химических и комбинированных методов очистки воды ее качество в России не отвечает существующим требованиям по обеспечению санитарно-эпидемиологического благополучия населения. По сообщению Роспотребнадзора [3] в 2013 году доброкачественной питьевой водой было обеспечено 62,1 % населения, большинство которых проживает в городах. При этом количество проб питьевой воды, превышающие норму по санитарно-химическим показателям, составило 16,4 %, по микробиологическим – 4,2 %, по паразитологическим – 0,1 %. В итоге в 8,3 раза выросла заболеваемость туляремией, в 2,5 раза – брюшным тифом, в 3,3 раза – энтеровирусными инфекциями, в 5,7% – гепатитом А. Одновременно увеличилось число проб воды, превышающих гигиенические нормативы по алюминию, железу (включая хлорное железо), кальцию, никелю, свинцу и другим металлам. Таким образом, низкое качество питьевой воды, уже прошедшей очистку и обеззараживание, всегда угрожает здоровью.

В настоящее время одним из наиболее широко распространенных профилактических мероприятий, сыгравших огромную роль в предупреждении водных эпидемий, является хлорирование воды [9]. Именно оно спасло больше людских жизней, чем антибиотики, инсулин или пересадка сердца. В России хлорирование воды впервые использовали в 1908 году в связи с эпидемией холеры. Но механизм бактерицидного действия хлора до сих пор не установлен. Полагают, что взаимодействуя с водой, он образует хлорноватистую кислоту, обладающую небольшими размерами молекул и электрической нейтральностью, в силу чего повреждаются цитоплазматическая мембрана, цитоплазмы, белки, ядерный аппарат и ферменты дыхательной цепи бактерий. Достоинствами хлорирования воды являются небольшой расход хлора, простота технологической схемы водоподготовки, наличие метода контроля за ходом обеззараживания, а также возможность применения гиперхлорирования (обеззараживание мутных, цветных, загрязненных и инфицированных вод) при отсутствии водоочистных сооружений, неблагоприятной эпидемиологической ситуации и в полевых условиях. Других веществ, удовлетворяющих этим требованиям, пока не найдено, хотя сильным токсичным действием по отношению к микроорганизмам обладают мышьяковистые и цианистые соединения, формальдегид, фенолы, низшие спирты и нафтеновые кислоты. В то же время практика хлорирования воды имеет значительные недостатки: а) токсичность хлора и его реагентов; б) сложность подбора их дозы; в) вероятность передозировки в критических ситуациях и технических сбоях; г) необходимость длительного контакта хлора с водой; д) выборочное действие хлора только на вегетативные клетки микроорганизмов (для уничтожения вирусов требуются очень большие дозы и длительный контакт; е) образование опасных для здоровья человека тригалометанов (бромдихлорметан, дибромхлорметан, бромформ, хлороформ), которые способны вызвать онкогенные и мутагенные эффекты; ж) снижение активности хлора при избытке в воде тяжелых металлов (образуются хлориды) и органических веществ (образуются инсектициды); з) изменение физико-химических и органолептических свойств воды.

Считается, что путем хлорирования воды из нее удаляется 90–95 % микроорганизмов, а остающиеся одиночные клетки безвредны. Периодические же вспышки водных инфекций опровергают этот вывод – вода из общественной системы водоснабжения на самом деле заражена. Процесс хлорирования сохраняет бактериям, в том числе кишечной палочке, жизнеспособность, но не культурабельность. Среди не культивируемых видов находятся

Bacteroides, *Cyanobacteria*, *Actinobacteria* и *Planctomycetes*.. К тому же, сравнительно недавно выяснилось, что большая часть последовательностей рибосомных меток ДНК относится к неизвестной филогенетической группе бактерий [10-12]. Даже высказывается мнение, что микробиологические показатели качества питьевой воды (коли-титр из водопровода не менее 300 см^3 , из колодцев – не менее 100 см^3 , коли-индекс или количество кишечных палочек в 1 дм^3 должен быть не более 3, в колодцах – не более 10) уже недостаточны для оценки микробиологической безопасности питьевой воды. Помимо не культивируемых бактерий полного удаления микроорганизмов из воды достичь не удастся и по другим причинам. Во-первых, водоочистка и водоподготовка не везде одинаковы по комбинациям различных методов и технологий и первичному составу природной воды. Во-вторых, в регионах неодинаков износ систем водоснабжения. В-третьих, регионы России сильно отличаются геологическими и гидробиологическими характеристиками и антропогенной активностью вблизи поверхностных вод и водоносных слоев. В-четвертых, обходится вниманием, что видовое разнообразие и метаболическая лабильность позволяет микрофлоре адаптироваться и существовать практически во всех наземных экосистемах. В воду она поступает из разных источников (бытовые стоки, сточные воды боен, мясокомбинатов, ветлечебниц, предприятий по обработке животного сырья, перегон через реки домашнего скота, загрязнение воды дикими животными и др.), но преимущественно из почвы, где кроме сапрофитов могут находиться и патогенные виды. Следовательно, при хлорировании воды чаще остаются не единичные клетки, а значительная доля "микробиального планктона".

Встречаясь с хлором на всех этапах водоочистки, некоторая часть бактериальных видов приобретают хлороустойчивость, которая многократно возрастает, если они организованы в биопленку, где между бактериями происходит обмен генами резистентности [8]. Имеются сообщения о тесной связи адаптивной устойчивостью к хлору с гормезисом, когда умеренные или малые дозы стимулируют биологические показатели [12]. Наряду с видами, способными к быстрому привыканию к биоциду, в природе существуют виды и формы микроорганизмов с заведомой резистентностью к хлору и его соединениям. К ним относятся *Pseudomonas aeruginosa*, *Legionella pneumophilla*, *Enteroviruses*, *Rotaviruses*, *Giardia lamblia* и др. У *Echerichia coli*, *Staphylococcus ureus*, *S. epidermidis*. развитие хлороустойчивости происходит за счет приобретения плазмид (отдельные от хромосом небольшие молекулы ДНК). Хлороустойчивыми являются: а) цистоподобные покоящиеся клетки (ЦПК) некультивируемых форм (НФ) споронеобразующих бактерий, включая патогенных сальмонелл, холерного вибриона, шигелл, возбудителя псевдотуберкулеза и т.д. [9]; б) специализированные анабиотические формы – экзо- и эндоспоры бактерий, конидии плесневых грибов, споры актиномицетов, бластоспоры дрожжевых грибов, акинеты цианобактерий, яйца нематод, цисты простейших и др.; в) L-формы бактерий, в которые спонтанно конвертируются практически все бактериальные виды под влиянием агентов, блокирующих синтез клеточной стенки (фермент лизоцим, пенициллин, NaCl, соли Mg, Li и пр. [5].

НФ широко распространены в воде, почве, организме человека и животных [4, 9]. Они характеризуются особым генетически регулируемым состоянием, переходя в него под влиянием хлорирования воды и различных факторов окружающей среды. Сохраняя жизнеспособность и вирулентность, эти формы в течение нескольких лет поддерживают эндемическое состояние любого водоема. Однако не развиваются на искусственных питательных средах. Их ЦПК покрыты толстой клеточной стенкой, имеют плотные включения и мелкозернистую цитоплазму с рибосомами низкой плотности. L- формы бактерий, ЦПК и специализированные анабиотические формы, перенесшие процесс хлорирования воды, попадают в водопроводную систему. Здесь имеются условия для их реанимации (тепло, влажность, органические и минеральные вещества, аминокислоты, белки, жирные и гуминовые кислоты, сахара и пр.) и реверсии в исходные виды. Из-за жизнедеятельности «проснувшихся» микроорганизмов на внутренней поверхности труб образуются толстые слои биообрастаний (биопленка), которые вызывают коррозию, износ и выход из строя водопроводов. Ликвидировать биообрастания весьма трудно, так как дальнейшему их развитию способствует

сама дезинфекция воды хлором и его реагентами. Кроме того, обрывки биоопленки могут попасть с водой в организм человека, в результате чего реанимируются условно- патогенные и патогенные бактерии и грибы, что может привести к внезапной вспышке водных инфекций или иных заболеваний.

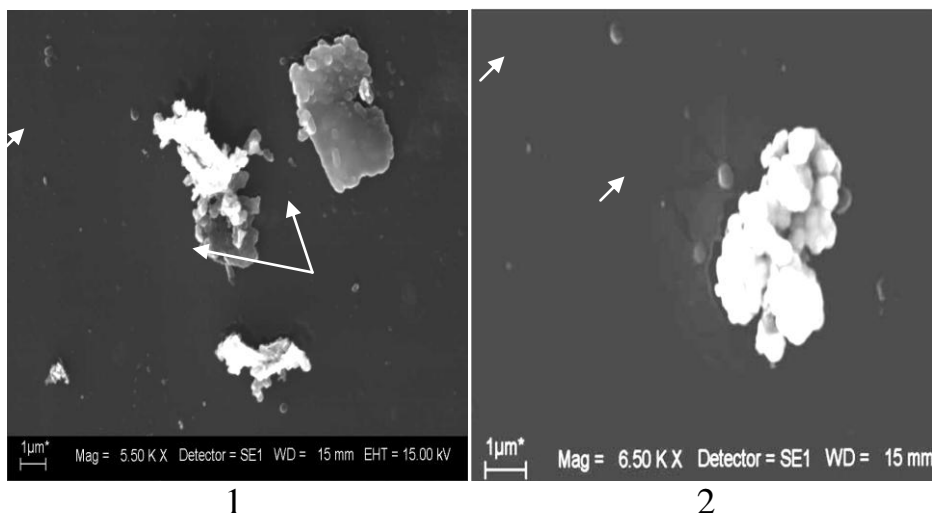


Рис. Сканирующая электронная микроскопия: 1 – короткой стрелкой отмечены элементарные тельца (ЭТ), длинной стрелкой – их конгломераты и фрагменты биоопленки в воде р. Амур (x 5500); 2 – ЭТ и их конгломерат в питьевой водопроводной воде г. Благовещенска (x 6500).

Помимо почвы и загрязненных поверхностных и подземных вод имеется еще не менее важный источник микроорганизмов. Имеются в виду техногенные отходы горнорудной и золотодобывающей промышленности, черной и цветной металлургии. В их отходах накапливаются огромные запасы тяжелых металлов (ТМ), которые создают экологические и медико-биологические проблемы [2]. Вдобавок отходы заселяют микроорганизмы, выполняющие, в первую очередь, геохимические функции: разрушают горные породы, образуют новые минералы, рассеивают химические элементы в депонирующих средах биосферы, аккумулируют их в клетках и пр. Например, представители рода *Pseudomonas* депонируют в клетке Pb, Cd, Cu, Au, Ni, Zn, а плесени рода *Aspergillus* концентрируют в 30 000 раз больше Cu, чем в окружающей среде. Если Hg, Cd, Ag и U в основном сорбируются на поверхности клеток бактерий и грибов или могут частично проникать внутрь клетки, то ионы Cu, Zn, Ni, Co и Mn транспортироваться внутрь клетки [1]. В период таяния снега и дождей многие ТМ (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb и др.) растворяются и вместе с вегетативными клетками, L-формами, ЦПК или конидиями (спорами) вымываются из техногенных отвалов в реки, бессточные либо с замедленным стоком водоемы и подземные воды. Совокупно через воду они попадают в организм человека, где ТМ перераспределяются и накапливаются в жидких средах, органах и тканях, нарушая их функции. Присутствие ТМ в водопроводной питьевой воде зависит также от многих других факторов, формирующих химический состав природной воды (горные породы, растительность, хозяйственная деятельность людей, атмосферные аэрозоли, пыль, климат, рельеф, вулканические газы, гидрологический режим), использование устаревших технологий и оборудования, износа систем водоснабжения и пр. Особо подчеркнем, что удалить из воды ТМ не в состоянии даже многоступенчатая система фильтрации – она может уменьшить лишь их избыточное количество. Об этом свидетельствует присутствие в питьевой воде из-под крана и колонок г. Благовещенска (мг/л) Fe (0,17), Cu (0,003), Co (0,0018), Mn (0,029), Ni (0,05), Cr (0,001), Pb (0,004), Zn (0,007) и Hg (0,0001) [6]. Скорее всего, недоочистка питьевой воды от ТМ вызвана тем, что многие из них образуют в воде комплексы с органическими веществами, в частности гидроксильными, карбоксильными, фосфатными, амино- и сульфгидрильными группами микроорганизмов. Присоединяясь к ним, металлы не только разрушают все клеточные структуры, но и накапливаются в них. Проведенные нами исследования показали [7], что из хвостов шлихообогатительной установки

Софийского прииска (Хабаровский край) ТМ могут переноситься фрагментами клеток и конидиями плесневых грибов. Будучи избыточно насыщенными металлами, они в состоянии преодолевать систему фильтрации воды с размером ячеек фильтра 1, 0 мкм, даже меньше. Дополнительное внесение ТМ этими объектами (не исключено также вегетативными клетками и спорами бактерий) в водопроводную систему, особенно при ее размещении вблизи полигонов добычи твердых полезных ископаемых, лишь усугубляет ситуацию: будут ускоряться формирование биообрастаний и реверсия микробных форм. В отдаленных же и труднодоступных таежных поселках, где водопроводные системы отсутствуют и воду для питья берут из колодцев, одновременно с подобными событиями уменьшится и эффективность гиперхлорирования, поскольку ТМ закономерно связывают хлор.

Таким образом, обобщая все изложенное, можно заключить, что существующая в настоящее время технология очистки и обеззараживания воды в водопроводных системах, обеспечивающих потребителей водой в требуемых количествах, нуждается в дальнейшей оптимизации.

Литература

1. Багаева Т.В, Ионова Н.Э., Надеева Г.В. Микробиологическая ремедиация природных систем от тяжелых металлов: учеб.-метод. пособие. Казань. 2013. 56 с.
2. Бурдин В.Н., Гребенникова В.В., Лебедев В.И., Бурдин Н.В. Экологические проблемы старых техногенных отвалов золотодобычи // Современные наукоемкие технологии. 2010. № 9. С. 57-65.
3. Государственный доклад «О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Российской Федерации в 2013 году». М., 2014. 191 с.
4. Дорошенко Е. В. Биоразнообразие покоящихся форм микроорганизмов: автореф. дис.... канд. биол. наук. М., 2002. 23 с.
5. Елисеева И.В., Бабич Е.М., Волянский Ю.Л. и др. О роли латентных, трудно культивируемых и некультивируемых персистентных бактерий в патологии человека // Анналы Мечнівського Інституту. 2006. № 1. С. 12-46.
6. Катола В.М. Токсичные металлы в окружающей среде Благовещенска // Экол. и пром. России. 2010. № 3. С. 27- 29.
7. Катола В.М. Об одной из проблем водоочистки // Бюл. физиол. и патол. дыхания.. 2015. Вып.57. С. 105-109.
8. Мокиенко А. В., Гоженко А. И., Петренко Н. Ф. и др. Вода и водно - обусловленные инфекции // Одесса: АРТ – В. 2008. Т 2. 288 с.
9. Мулюкин А.Л. Покоящиеся формы не спорообразующих бактерий: свойства, разнообразие, диагностика: автореф. дис....д-ра биол. наук. М., 2010. 48 с.
10. Alleron L., Mertel N., Lacombe C. et al. Long-term survival of *Legionella pneumophila* in the viable but nonculturable state after monochloramine treatment // Curr. Microbiol. 2008. V. 57, N 5. P. 497- 502.
11. Gao M. S., Wilks S. A., Azevedo N. F et. al. Validation of SYTO 9/ propidium iodide uptake for rapid detection of viable but nonculturable *Legionella pneumophila* // Microb. Ecol. 2009. V. 58, N 1. P. 56 - 62.
12. Poitelon J.-B., Joyeux M., Welte B. et al. Assessment of phylogenetic diversity of bacterial microflora in drinking water using serial analysis of ribosomal sequence tag // Water Res. 2009. Vol. 43, №. 17. P. 4197 - 4206.

О ЗДОРОВЬЕ И ПРАКТИЧЕСКИ ЗДОРОВОМ ЧЕЛОВЕКЕ

В.М. Катола

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск

Горнорудная промышленность по объёму выбросов твёрдых, жидких и газообразных загрязняющих веществ занимает четвертое место после химической и металлургической промышленности и сельскохозяйственного производства. Но, несмотря на опасность для здоровья и продолжительности жизни человека, на горнодобывающих предприятиях Сибири, Дальнего Востока и Крайнего Севера условия и характер труда продолжают ухудшаться [2, 7]. Далеко ходить за примером не приходится. В отдаленных и труднодоступных местах, где проводится золотодобыча, на рабочих постоянно действует неоднородный комплекс стрессовых факторов: 1) загрязнение воздушной среды, ветер, осадки, колебания температуры; 2) крайне неблагоприятная обстановка в рабочей зоне (постоянная сырость, грязь, токсичные пары, газы, шум от тяжелой техники и приборов, вибрация, травмы и т. д.); 3) минеральная и органическая пыль, содержащая тяжелые металлы; 4) микроорганизмы с биологическими свойствами, которые модифицированы технологическим процессом и его последствиями. Это удручающее свидетельство того, что экономические интересы хозяйствования не всегда гарантируют полное сохранение, укрепление, диагностику и восстановление индивидуального и коллективного здоровья человека. Отчасти это объясняется тем, что в силу многомерности и постоянного развития этой главной ценности жизни единого ее определения нет: каждый человек оценивает свою жизнь по-разному, поэтому для генеральной совокупности людей определенной категории в каждой стране имеется своя оценка здоровья. Длительное время считалось и считается до сих пор, что отсутствие болезни и есть здоровье. Однако болезнь – это реакция организма человека на средовые воздействия как природного, так и социального характера. Здоровью же свойственны наследственные и физиологические возможности, нормальное психическое состояние и пр. В преамбуле Устава Всемирной Организации Здравоохранения официально предложено оценивать здоровье как состояние полного физического, духовного и социального благополучия. С таким определением согласны далеко не все. Во-первых, оно идеализировано. Во-вторых, не включает приспособление человека к жизненной среде, меру его социальной активности и пр. В-третьих, если исходить из этого определения, то найти здорового человека практически невозможно. В связи с тем, что провести четкую грань между нормальным, здоровым состоянием и болезнью сложно, в настоящее время широко распространен медицинский термин – «практически здоровый» человек. В виду имеется отсутствие признаков манифестации патологического процесса в организме, а если имеются какие-либо изменения, то они не оказывают влияния на самочувствие и работоспособность.

Практически здоровыми могут быть люди, перенесшие инфаркт миокарда, страдающие гипертонией, пороками сердца и т. д. При соблюдении определенного режима они могут продуктивно работать без вреда для своего здоровья. Однако по данным функционально-метаболических исследований в условиях природных и техногенных воздействий у 80% практически здоровых людей имеются ранние признаки оксидантного стресса, у 6% – истощение функционального резерва фагоцитов и лишь 14% являются действительно здоровыми [5].

Организм человека представляет собою сложную, открытую для окружающей среды биологическую систему, где ее компоненты различных уровней организации (от генов до сообществ) влияют на сохранение здоровья. Одним из таких структурных компонентов является микробиом – совокупность бактерий, вирусов, грибов и архей. Это популярное теперь название заменило привычное «нормальная микрофлора». Популяции микробиома колонизируют кожные покровы, полость рта, дыхательные пути, кишечник и мочеполовую систему человека, специфичны для каждого отдельного индивида и весят 1,5-3 кг. Только в

одном пищеварительном тракте насчитывается до сотни триллионов бактерий, влияющих на анатомическое, физиологическое и иммунологическое развитие человека, а свыше 10 тысяч микробных видов приобщают к геному человека еще восемь миллионов своих уникальных генов. Но истинное значение симбиоза организма человека с микробиомом и влияние последнего на здоровье полностью не выяснено, поскольку человеческий организм состоит лишь на 10% из собственных клеток, тогда как остальные 90% принадлежат бактериям [10].

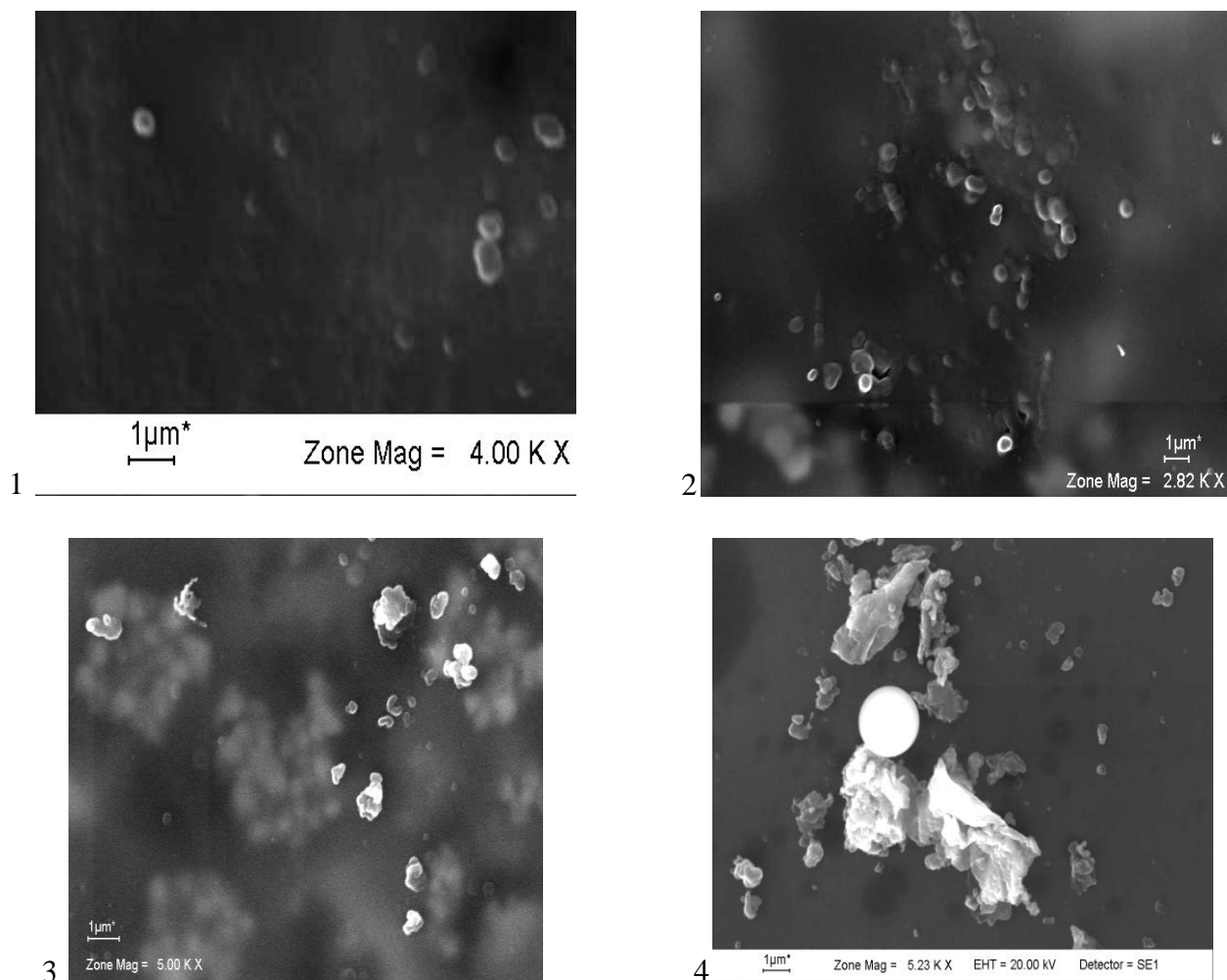
Так, великий французский микробиолог и химик Луи Пастер еще в 1873 году объявил, что кровь млекопитающих стерильна и это мнение до сих пор остается незыблемым. Между тем, имеется много сообщений об обнаружении бактерий в крови здоровых лиц при физических нагрузках, переохлаждении и перегревании, бессоннице и др. У 30% здоровых людей в эритроцитах идентифицированы стафилококки, *Chlamydia pneumonia*, *Bacillus licheniformis*, генетический материал *Pseudomonadaceae*, при туберкулезе и саркоидозе – *Mycobacterium*, при болезни Крона – *Pseudomonas* и *Mycobacterium*. В экспериментах на животных R.D. Berg [8] впервые показал, что бактерии проникают в мезентеральные лимфатические узлы, печень, селезенку, почки, лимфо- и кровоток через неповрежденную слизистую оболочку желудочно-кишечного тракта. Это явление он назвал транслокацией. Она наблюдается при стрессе, травмах, ожогах, шоках, ранениях, усилении кишечной проницаемости. Взгляды на роль транслокации расходились по мере накопления научных сведений: одни авторы считают ее патологией с высоким риском развития заболеваний [1, 9], другие – защитным механизмом [6].

Исходя из выше изложенного, было решено «дообследовать» практически здоровых людей. С этой целью с помощью электронной микроскопии исследовали плазму крови группы жителей Благовещенска (постоянные доноры крови, призывники, военнослужащие, транспортники, студенты и медицинские работники) обоего пола в возрасте от 18 до 58 лет. Они различались между собою укладом и образом жизни, родом занятий и пр. Для сравнения исследовали плазму крови бульдозериста и оператора промывочного прибора, длительно работающих на прииске по добыче золота. До забора крови и приготовления плазмы все респонденты прошли полное медицинское обследование и были признаны практически здоровыми.

В результате проведенного скрининга в 78,87% случаев в плазме крови обнаружены плотные, сферической и овальной формы гомогенные образования (тельца, структуры) с четкими ровными контурами, диаметром 0,15 – 0,32 мкм, без каких-либо минеральных включений на поверхности или внутри (рис. 1, 2). Причем, в полях зрения их количество и частота заметно варьировали. Так, в плазме, полученной от 20 горожан (29,85%) они были единичными (преимущественно у лиц 18- 20 лет), в плазме, взятой от 32 лиц (47,8%) исчислялись десятками вплоть до сотни и только в плазме 15 человек (22,39%) отсутствовали. Аналогичные изменения выявлены в плазме крови у бульдозериста и оператора промывочного прибора (рис. 3, 4). Кроме того, в плазме одного из них находились пластинчатые, волокнистые и игольчатые биокристаллы. Особого внимания заслуживают циркулирующие в плазме большинства респондентов тельца, которые делились пополам, в нескольких плоскостях или, что реже, почкованием. Различные варианты деления этих образований указывают на то, что они: а) жизнеспособны, по крайней мере, часть из них; б) неуязвимы для физиологических, гуморальных и клеточных защитных механизмов организма.

Визуализированные в плазме крови субмикроскопические образования по морфологии, размерам, электронной плотности и способах деления в большей степени соответствуют элементарным тельцам (ЭТ) L-форм бактерий [3]. ЭТ имеют трехслойную мембрану, рибосомы и геном. Им присущи замедленный метаболизм, устойчивость к антибиотикам, температуре +90°C (в течение 1- 2 часов), к длительному (до 10 лет) высушиванию и ультразвуку. Они могут увеличиваться в размерах и проходить через бактериальные фильтры, но не культивируются на стандартных питательных средах и не выявляются биохимическими методами. По мнению исследователей именно в виде ЭТ бактерии могут годами выживать (персистировать) в органах и тканях человека, не вызывая выраженных морфофункциональных изменений. Однако симбионтное равновесие с иммунологическим гомеостазом хозяина недолговечно. С развитием

иммунной незащищенности организма при внешней и внутренней агрессии происходит манифестация персистентной инфекции в местах локализации. Восстановленные в исходную (родительскую) форму персистанты проникают в кровь и близлежащие органы, повреждая их клетки и клетки иммунной системы. Отсюда следует, что циркуляция ЭТ в крови значительной части практически здоровых респондентов является признаком неблагоприятного состояния их организма.



Сканирующая электронная микроскопия: 1- 2 – элементарные тельца (ЭТ) в плазме крови доноров (x 4000 и 2820 соответственно); 3 – ЭТ (обозначены стрелками), клетка и фрагменты клеток крови в плазме бульдозериста (x 5230); 4 – ЭТ и биокристаллы (обозначены короткой стрелкой) в плазме крови оператора промывочного прибора (x 5000). Длинные стрелки указывают на деление ЭТ.

Не вдаваясь в подробности, в общих чертах попытаемся доказать возможные причины проникновение ЭТ в кровь. Предполагается, что экзогенные и эндогенные факторы разной интенсивности, длительно воздействуя на организм человека, непременно провоцируют его конфликт с микробиомом с нарушением кооперативных, взаимовыгодных отношений. Прежде всего, изменяют количество, состав и свойства кишечной микробиоты, формируя дисбактериоз (дисбиоз). Созданная новая микробная общность приобретает патогенный потенциал, подавляет защитный микробиологический барьер желудочно-кишечного тракта и инициирует супрессию клеточного иммунитета. В итоге постепенно, поэтапно, в той или иной мере нарушаются иммунологические и не иммунологические защитные механизмы слизистой кишечной стенки, где собрано до 80% всех иммунокомпетентных клеток организма и 25% иммунологически активной ткани [4]. Вследствие расстройств транслокационного и иммунного барьеров повышается проницаемость кишечной стенки для крупных молекул, бактерий, вирусов, грибов, солей тяжелых металлов, алкоголя и др. Кроме того, блокируется продукция иммуноглобулинов, нейтрализующих большинство инфекционных патогенов и любых других

молекул, которые специфично связываются с антителами. Тем самым обеспечивается прорыв защитных механизмов мезентериальных лимфатических узлов, печени и селезенки и переход ЭТ (чаще L-форм грамотрицательных энтеробактерий) из экологической ниши во внутреннюю среду. Это может привести к органному поражению и появлению некоторых лабораторно-иммунологических тестов (уменьшения числа, функции и взаимодействия лимфоцитов, фагоцитов и др.).

Но в наших случаях транслокация ЭТ в кровь (бессимптомная бактериемия) имеет важную особенность. Развиваясь на фоне дисбиоза (наиболее признанный путь), дефектов одного либо нескольких механизмов иммунного ответа, она не сопровождается инфекционным симптомокомплексом (рецидивирующие хронические синусит, отит, бронхит, поражения желудочно-кишечного тракта, изменения в иммунограмме) и утратой трудоспособности.

И все же мы расцениваем транслокацию как признак слабого здоровья, наличие вяло текущей патологии с клиническими проявлениями в недалеком будущем. Здоровыми респондентами с широким диапазоном толерантности к стрессорам можно считать тех, в плазме крови которых ЭТ отсутствуют. Они составляют лишь 22,39%. К сожалению, у большей части «практически здоровых» респондентов (78,87%) в плазме крови циркулируют ЭТ. Такие люди представляет собою группу риска, наиболее уязвимую к влиянию внешних и внутренних факторов, заболеваниям и требующую регулярного медицинского контроля. Таким образом, применение электронной микроскопии плазмы во врачебной практике позволяет увидеть невидимое и его конкретизировать.

Литература

1. Апарцин К.А., Лишманов Ю.Б., Галеев Ю.М. и др. Бактериальная транслокация при релапаротомии в условиях распространенного перитонита // Бюллетень СО РАМН. 2009. № 2 (136). С.95-100
2. Бухтияров И.В., Чеботарёв А.Г. Проблемы медицины труда на горнодобывающих предприятиях Сибири и Крайнего Севера // Горная Промышленность. 2013. №5 (110), стр.77-80.
3. Елисеева И.В., Бабич Е.М., Волянский Ю.Л. и др. О роли латентных, трудно культивируемых и некультивируемых персистентных бактерий в патологии человека // Анналы Мечнівського Інституту. 2006. № 1. 12–46.
4. Костюкевич О.И. Влияние кишечной микрофлоры на здоровье человека. От патогенеза к современным методам коррекции дисбиоза // РМЖ гастроэнтерология, 2011.Т. 19, № 5. С. 304–308.
5. Лесовская М. И. Насколько здоров практически здоровый человек? // Вестник Красноярского государственного педагогического университета им. В.П. Астафьева. 2006. № 2. С. 1-7.
6. Никитенко В.М., Ткаченко Е.И., Стадников А.Л. и др. Транслокация бактерий из желудочно-кишечного тракта – естественный защитный механизм // Эксперимент. и клин. гастроэнтерол. – 2004. – №1. – С. 48.
7. Чеботарёв А.Г. Современные условия труда на горнодобывающих предприятиях и пути их нормализации // Горная промышленность – 2012. № 3(103), с. 24–27.
8. Berg R.D. Bacterial translocation from the Gastrointestinal Tract // Jikken Dobutsu, 1985. Vol. 34, № 1. P. 1-16
9. Gautreaux M.D., Deitch Y.Ф., Berg R.D. lymphocytes in host defense against bacterial translocation from the gastrointestinal tract / //Infection and immunity. 1994. Vol. 62, № 7. P. 2874–2884.
10. Kalfin E. M..D. Is There Normal Blood Flora? // The Internet Journal of Microbiology. 2007.Vol. 3, № 1. P. 1.

АНТИБИОТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГРИБОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

В.М. Катола

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск

Нитчатые бактерии, грибы и спорообразующие бактерии синтезируют биологически активные первичные метаболиты (углеводы, белки, липиды, лизин, гликаны, витамины, фенилаланин и др.), необходимые для роста, развития и адаптации к условиям жизни, и вторичные метаболиты или идиолиты (антибиотики, микотоксины, фенолы, триспоровые моно-, ди- и трициклические кислоты, дегидроаминокислоты, гидроксиминокислоты, гиббереллины, гризеофульвин, алкалоиды, пигменты и др.). Роль вторичных метаболитов в жизни клетки окончательно не выяснена, но имеется немало фактов, указывающих на их участие в метаболизме, транспорте ионов, в адаптации и выживании продуцента в экстремальных условиях. Как правило, вторичные метаболиты представляют собою низкомолекулярные вещества. Они характерны для репродуктивной фазы развития грибов, специфичны для каждого их штамма, вида, рода или семейства. Чтобы выжить в экологических нишах, грибы в процессе эволюции сформировали механизмы подавления конкурирующих бактерий, грибов, вирусов и водорослей. Одним из таких механизмов стал синтез разнообразных по составу и механизму действия антибиотических веществ [1, 2, 4], которые продуцируют не только клетки микроорганизмов, но и клетки растений и животных, включая человека. Так, представители родов *Escherichia*, *Proteus*, *Micrococcus*, *Streptococcus*, *Diplococcus*, *Chromobacterium* продуцируют дипломидин, продигозин, колиформин. Бактерии рода *Bacillus* образуют грамицидины, субтилин, полимиксины. В почвах, воде, на поверхности растительных остатков и других биотопах плесневые грибы синтезируют 772 антибиотика. Их вырабатывают также съедобные и ядовитые грибы *Thelephoraceae*, *Clavariaceae*, *Hydnaceae*, *Polyporaceae*, *Agaricaceae*. Биосинтез антибиотика происходит в результате совместного действия 10-30 различных ферментов, кодируемых соответствующим количеством генов.

Первым антимикробным препаратом, случайно выделенным в 1928 г. микробиологом А. Флемингом в культуре плесневых штамма грибов *Penicillium notatum* был антибиотик пенициллин. Его синтезируют *Penicillium chrysogenum*, *P. nidricans*, *P. turbatum*, *P. corylophilum*, а также *Aspergillus flavus*, *A. nidulans*. Мишенью для пенициллина и других антибиотиков являются клеточная стенка, цитоплазматическая мембрана, рибосомы и нуклеоид микроорганизмов. В качестве ответной реакции микробы легко вырабатывают защитные механизмы: 1) блокирует действие антибиотика, модифицируя молекулу-мишень; 2) продуцируют ферменты, инактивирующие антибиотик; 3) развивают системы выброса антибиотика из клетки. Для борьбы с антибиотикорезистентностью применяют новые антибиотические препараты, однако, это непременно приводит к появлению новых устойчивых форм микроорганизмов. Сейчас активно вмешиваются в биосинтетический процесс, всесторонне изучаются тончайшие механизмы биопродукции антибиотиков, в то же время не прекращаются поиски промышленных продуцентов, в первую очередь в почвах, где находится большинство продуцентов. В их число входят даже такие, которые не удается идентифицировать с помощью современной техники. Несмотря на многообразие продуцентов антибиотиков, почти неизвестно, способны ли вырабатывать антибиотические вещества плесневые грибы, обитающие на территориях, загрязненных предприятиями горнодобывающей, металлургической, машиностроительной и другими отраслями промышленности. Обычно в таких биотопах накапливаются большие количества тяжелых металлов (ТМ) [3, 8]. Правда, в зависимости от состава, содержания, экспозиции, температуры ионы ТМ соединяются с нуклеотидами, белками, коферментами и другими классами веществ, участвующих в метаболизме плесеней. В итоге изменяются кинетика их роста, размножения и морфогенез, структура их сообщества, доминирование штаммов, резистентных к металлам

(ограничение поступления металлов в клетку путем изменения клеточной проницаемости, активного их выброса из клетки, внутриклеточного и внеклеточного связывания, конверсии в менее токсичную форму) и пр. В невысоких концентрациях ионы ТМ стимулируют биохимические реакции, необходимые для энергии и построения клетки, при их избытке наступает ее гибель. Наибольшей токсичностью обладают ртуть, серебро, медь, кадмий, свинец, кобальт, никель, хром, цинк, марганец, железо и др. В работе [6] показано, что штаммы грибов рода *Penicillium*, изолированных из промышленных техногенных отходов, различаются относительным количественно-качественным содержанием микроэлементов. Например, у штаммов, обособленных из одних отходов золотодобычи, суммарный уровень Au, Ag, Cu, Ni, Co, Cr, Zn, Pb, Cd, Sb, Rb, Sr и Cs составлял 27,2 мкг/г, штаммы из других отходов золотодобычи были гораздо беднее микроэлементами. У штаммов, изолированных из пыли, образованной в процессе переработки медно-никелевых руд, Cd, Sb, Sr и Cs не обнаружены, тогда как суммарная концентрация остальных элементов достигала 46,42 мкг/г. Одновременно у них отмечено высокое сродство к Cu, Ni и Sb, что обусловлено адаптацией к химическому составу руд. У контрольных фенотипов *P. chrysogenum* концентрация элементов равнялась 5,37 и 4,18 мкг/г. Таким образом, штаммы *Penicillium*, изолированных из указанных техногенных систем, в десятки и сотни раз больше накапливают микроэлементы, чем контрольные штаммы.

Учитывая, что многие аспекты действия техногенных отходов горнорудной и золотодобывающей промышленности на биологический потенциал микроорганизмов, в частности плесневых грибов, изучен далеко не в полной мере, решено было исследовать продукцию пенициллина штаммами грибов рода *Penicillium*, изолированных из террикона ручной сортировки руд (ТРСП) Кировского рудника (Амурская область), медно-никелевой пыли (МНП), осевшей на оборудование при дезинтеграции руд в Надеждинском металлургическом заводе (г. Норильск) и хвостов шлихообогатительной установки (ШОУ) Софиского прииска (Хабаровский край). С этой целью выделенные уже в чистые культуры штаммы *P. canescens*, *P. chrysogenum* и *P. citreo-viride* заново инкубировали в жидкой питательной среде Чапека (источник азота NaNO_3 , исходная pH 7,0) в течение 10 суток при температуре 24...+29° С. Во время роста плесеней среду не оптимизировали, не продували стерильным воздухом и не добавляли предшественника, что обычно требуется в биотехнологии полноценной ферментации антибиотика. После удаления всего мицелия в послеинкубационном растворе методом серийных разведений определяли концентрацию пенициллина по его тормозящему влиянию на индикаторную культуру *Staphylococcus aureus* P 209 [5, 7].

Как видно из таблицы, продукция пенициллина у разных видов плесневых грибов, выделенных из техногенных отходов, различается количественно. Она более характерна для фенотипов *P. canescens* и *P. citreo-viride*, которые обладают различной способностью синтезировать и выделять пенициллин. Причем, без какой-либо четкой связи с уровнем тяжелых металлов в месте их обитания. Известно, что выделенные из естественных источников микроорганизмы неодинаково реагируют на питательную среду (ее состав, кислотность и др.). Поэтому не исключено, что при изменении условий культивирования *P. citreo-viride* и *P. canescens* (глубинное выращивание в ферментерах, управляемый биосинтез, добавление в среду специфических предшественников, индукция мутагенеза и пр.) могут возрасти их биосинтетические свойства, необходимые для промышленного масштаба. Достаточно напомнить, что первые выделенные из естественных субстратов штаммы *Penicillium* образовывали не более 20 единиц (12 мкг) антибиотика на 1 мл культуральной воды, первые промышленные штаммы – не выше 50 единиц (30 мкг) на 1 мл культуральной жидкости. Сейчас в промышленных условиях получают культуральные жидкости с концентрацией пенициллина свыше 15000 ед/мл, а отдельные штаммы могут синтезировать до 25 тыс. ед/мл.

Таким образом, несмотря на высокие концентрации тяжелых металлов указанные выше техногенные отходы следовало бы детально исследовать, чтобы окончательно решить, могут ли обитающие в них плесени либо другие микроорганизмы быть продуцентами антибиотических веществ и использоваться в биотехнологии.

Таблица. Уровень пенициллина (мкг/мл) в культуральной среде 10- суточных грибов рода *Penicillium*, выделенных из горнорудных отходов

Разведение товарного пенициллина (мкг/мл)			3,9	1,95	0,97	0,48	0,24	0,015
Разведение культурального раствора			1:256	1:512	1:1024	1:2048	1:8192	1:65536
Рост индикаторного штамма <i>St. aureus</i>			—	—	—	—	—	+
Биотоп	Штаммы грибов	№ № штаммов	Ферментация пенициллина грибами					
ТРСР	<i>P. canescens</i>	1	—	—	—	30, 72	+	+
		2	—	7,68	+	+	+	+
Хвосты ШОУ	<i>P. citreo-viride</i>	1	—	—	—	—	122,9	+
	<i>P. chrysogenum</i>	1	—	—	15,36	+	+	+
	<i>P. canescens</i>	1	—	—	—	30,72	+	+
		2	—	7,68	+	+	+	+
		3	3,84	+	+	+	+	+
		4	—	7,68	+	+	+	+
		5	3,84	+	+	+	+	+
		6	—	—	—	—	—	—
МНП	<i>P. canescens</i>	1	—	—	15,36	+	+	+
		2	—	—	15,36	+	+	+

Условные обозначения: ТРСР – террикон ручной сортировки руд; ШОУ – шлихообогажительная установка; МНП – медно- никелевая пыль; — отсутствие роста тест- культуры, + рост тест-культуры.

Литература

1. Алмагамбетов К. Х. Биотехнология микроорганизмов. Астана, 2008. 244 с.
2. Антипова Т. В. Штаммы-реликты грибов рода *Penicillium* как продуценты вторичных метаболитов: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Пушино, 2009. 22 с.
3. Багаева Т.В, Ионова Н.Э., Надеева Г.В. Микробиологическая ремедиация природных систем от тяжелых металлов: учеб.-метод. пособие. Казань. 2013. 56 с.
4. Гнеушева Н.Е., Павловская Н.Е. Яковлева И.В. Биологическая активность грибов рода *Trichoderma* и их промышленное применение // Вестник Орловского государственного аграрного университета. 2010, том 24, № 3. С. 36–38.
5. Егоров Н.С. Основы учения об антибиотиках. М.: Наука, 2004. С. 168.
6. Катола В.М. Содержание микроэлементов у грибов рода *PENICILLIUM*, выделенных из различных источников // Физиол. и патол. дыхания. 2004. Выпуск 19. С. 79-83.
7. Навашин С.М., Фомина И.Л. Справочник по антибиотикам.- М.: Медицина, 1974. 415 с.
8. Теплая Г.А. Тяжелые металлы как фактор загрязнения окружающей среды (обзор литературы) // Астраханский вестник экологического образования. 2013. № 1 (23). С. 182– 192

ДОСТОЯНИЕ МИРОВОЙ ГЕОЛОГИИ И ПОДЗЕМНЫЙ ЯДЕРНЫЙ МОГИЛЬНИК

В.Н. Комлев

Горный институт Кольского НЦ РАН, г. Апатиты

Аннотация. Рассмотрен пример применения архивных геологических материалов для выбора места захоронения радиоактивных отходов. Выбор предполагает оперативную и упрощенную оценку геологических условий площадок. За основной выбран критерий гидравлической проницаемости пород. По данным разведочных скважин глубиной около 2 км, с учетом исследований Кольской сверхглубокой скважины (12 км), обозначена конкретная площадка «SAMPO-Pechenga-I» в пределах Печенгской вулканогенно-осадочной структуры.

Ключевые слова. Кольская сверхглубокая скважина, разведочные скважины, радиоактивные отходы, захоронение, гидравлическая проницаемость пород, Печенгская вулканогенно-осадочная структура.

Abstract. There is considered an example of using archival geological materials to choose the site for a burial place of radioactive waste. The choice assumes an operational and simplified evaluation of geological site conditions. The criterion of hydraulic permeability has been chosen to be the main one. According to the data of test trial boreholes of approximately 2 km deep, taken into account investigations of the Kola Superdeep Borehole (12km), there has been specified the site «SAMPO-Pechenga-I» within the Pechenga volcanic-sedimentary structure.

Key words: The Kola Superdeep Borehole, trial boreholes, radioactive waste, burial, hydraulic permeability rocks, The Pechenga volcanic-sedimentary structure.

Посвящается Георгию Ивановичу Елисееву –
первому руководителю группы ядерной геофизики
на руднике «Каула-Котсельваара» комбината «Печенганикель»

Существует важная горно-геологическая задача (при геологическом приоритете) по изоляции в земных недрах радиоактивных отходов (РАО). Она мало где в мире безупречно решена. К сожалению, и ФГУП «Национальный оператор по обращению с радиоактивными отходами» (ФГУП «НО РАО») испытывает, мягко говоря, трудности при обосновании мест подземного размещения/захоронения РАО [1,2]. В связи с этим атомной отрасли (как минимум, отечественной) нужна обширная помощь геологов при обсуждении проблемы и выборе сильных решений, основанная на их знаниях и опыте, а также на ресурсах геологической отрасли России. Нужны в интересах Росатома новые (но первоначально - исключительно камеральные) оперативные «массовые поиски». На этот раз не урана, а наилучших инженерно-геологических условий по архивным/фондовым материалам. Хотя бы по некоторым ядерным регионам: Кольский полуостров, Урал, Красноярский край, Дальний Восток. А также в интересах Казахстана по его территории.

Хотя наилучшие условия в общем случае оцениваются комплексно (например, по 51 критерию в работе [3]), основным и весьма плодотворным при «массовых поисках» является критерий гидравлической проницаемости пород [4]. Предварительные итоги таких поисков по Мурманской области приведены в [5,6]. Идя далее по такому пути, развивая и апробируя его до конечного результата, впервые (вообще и для региона в частности) в данной работе предложен вариант конкретной площадки (авторское название «SAMPO-Pechenga-I») для РАО (прежде всего, ВАО – высокой активности).

Сошлемся на пример локального хорошего качества горного массива вблизи знаменитой Кольской сверхглубокой скважины в пределах Печенгского рудного поля (СГ-3, [7], раздел «Характеристика гидрогеологических условий», таблица 4.2.2, приложение № 65). Разведочные скважины 3360 и 3344 заложены на расстоянии, примерно, 1 км одна от другой. На глубинах 300 – 1000м вмещающие их породы вне рудных тел устойчиво имеют коэффициент фильтрации (поинтервальное/детальное опробование уникальным оборудованием, институт ВСЕГИНГЕО) большей частью на один-два порядка меньше границы допустимых значений для приповерхностного и подземного размещения РАО (0, 001 м/сут, [3]), которая инструментально на практике надежно выбраковывает различного генезиса зоны активного водообмена. Условный блок 1км*1км*1км – штатный проектный объем, позволяющий разместить основные сооружения подземного могильника (РАО-модули в виде горных выработок или скважин большого диаметра). Залегающие чуть выше породы являются относительным водопором

(зона глубин 150-200м). Скважина 3360 вскрыла руду лишь на глубине порядка 1км. Отстоящая от нее на 700м СГ-3 (в том же комплексе пород) до этой глубины не показала даже признаков никеля. Следовательно, обозначенный скважинами 3344 и 3360 блок безрудных пород высокого качества имеет потенцию прирастать (по крайней мере, в сторону СГ-3).

Вблизи скважин 3360 и 3344 есть и другие разведочные скважины с керновым опробованием пустых пород, но гидрогеологическое их поинтервальное опробование специалистами ВСЕГИНГЕО не входило в задачи разведки на медно-никелевые руды. Гидрогеологические исследования собственными силами Мурманской ГРЭ по упрощенным методикам также показали неплохие интегральные результаты по соседним скважинам в целом, хотя и не отбраковывали верхние (естественно весьма обводненные) их участки (скв. 3218 и 3221). Неплохая гидрогеология и по породам, вскрытым другими скважинами изученного участка (скв. 3228, 3240, 3223, 3313, 3337).

Фактически мы имеем хорошо разведанную, с керновым материалом, вблизи геологической СГ-3 и г. Заполярный готовую площадку (уникальный исследовательский полигон на базе разных скважин) для дальнейших работ по могильнику. Она уже сейчас обеспечивает надежные знания о «эксплуатационном блоке» глубиной до 1км и его «фундаменте» до 12км. Загрузка любого объекта РАО 1 и 2 категории (ВАО) может состояться не ранее 30-50 лет. Якобы мешающая добыча полезных ископаемых на этой и других площадках северной части Печенгской структуры к тому времени прекратится из-за полного и достоверного истощения рудных запасов. Нигде таких условий нет и не будет.

Да, уникальный подземный могильник федерального/мирового класса нужно пристраивать к достойному природно-техническому наследию. Но не к Красноярскому горно-химическому комбинату, а к Кольской сверхглубокой скважине. Умели люди раньше выбирать места. Хотя И.В. Сталин и верно выбрал Красноярск, но при ином понимании государственной безопасности. Для геологической/вечной изоляции РАО площадка СГ-3 подходит лучше.

Возможно, приведенный пример является идеальным. Думается, близкие ему есть и на других участках Печенгской структуры (обратите внимание на порядок чисел в номерах скважин, свидетельствующий об объемах выполненной геологоразведки). Об этом же свидетельствуют два экспертных заключения по гидрогеологическим условиям Печенгской осадочно-вулканогенной структуры в контексте перспектив захоронения РАО, подготовленные в 1999г. главным гидрогеологом Мурманской ГРЭ Г.С. Мелиховой по моей просьбе на основании анализа многих материалов гидрогеологических исследований при поисково-разведочных работах в регионе на медно-никелевые руды, поисково-разведочных работ на воду, гидрогеологических наблюдений в подземных выработках и карьерах при добыче руд, государственной отчетности по водному хозяйству, а также на основании личного обследования рудника «Северный» совместно с начальником Мурмангеолкома Н.И. Бичуком, некоторыми главными специалистами рудника и комбината «Печенганикель». Г.С. Мелиховой использованы также вспомогательные материалы газовой съемки и другие. Кроме того, по многолетним данным геологоразведочных работ различного назначения потенциал северо-западной части Мурманской области относительно проблемы захоронения РАО площадками Печенгской структуры не исчерпывается.

Есть ли какое-либо подобие идеальному примеру от Печенги в геологических материалах ФГУП «НО РАО» по потенциальному Красноярскому могильнику и другим? А также в предложениях извне Росатома? Скважины участков «Енисейский», «Губа Башмачная», «Дальние Зеленцы» и зарубежных - «в студию» для сравнения!

Литература

1. Комлева Е.В., Самаров В.Н., Непомнящий В.З. Системы захоронения радиоактивных отходов. «Геология, полезные ископаемые и проблемы геоэкологии Башкортостана, Урала и сопредельных территорий»: Материалы и доклады / 11-я Межрегиональная научно-практическая конференция,

посвященная 65-летию Института геологии УНЦ РАН, Уфа, 17–19 мая 2016 г. – Уфа: ДизайнПресс, 2016. – С. 226-229.

2. Комлева Е.В., Самаров В.Н., Непомнящий В.З. Комбинированная система захоронения ядерных отходов. «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека». Материалы и доклады / V Международная конференция, Томск, 2016 г. (в печати).

3. Melnikov N.N., Konukhin V.P., Komlev V.N. et al. Improvement of the Safety of Radioactive Waste Management in the North West Region of Russia. Disposal of Radioactive Waste. TACIS Project. NUCRUS 95410. Task 3.Report.- Apatity -Orlean, Russian Federation - France, 1998.-270p.

4. Комлев В.Н., Комлева Е.В. Критерий гидравлической проницаемости пород при подземной изоляции ядерных материалов (анализ шведско-финско-российского опыта). Материалы межд. симпозиума «Геохимия ландшафтов, палеоэкология человека и этногенез», 6-11 сентября 1999 г. – Улан-Удэ, 1999. – С. 47.

5. Комлев В.Н., Бичук Н.И., Зайцев В.Г. и др.(2000). Социально-экономические предпосылки нетрадиционного участия сырьевых отраслей в ядерных программах//. Ресурсы регионов России.- № 3.- С. 2-10 и Вестник Удмуртского университета. Проблемы теории и практики экономической науки. - №9. - С. 169-194.

6. Komlev V.N. Native Nuclear Programmes, Generation's Responsibility, Regional Geological Experience and Site Selection for Underground Disposal of Potentially Super-Dangerous Materials // Industrial Minerals: Deposits and New Developments in Fennoscandia. Petrozavodsk, 1999. P. 150-153 и Информационный бюллетень «Живая Арктика». – 1999, №1. – С. 34-43.

7. Филимонов Ю.И. Отчет о результатах предварительной разведки месторождения Верхнее, восточного фланга и глубоких горизонтов месторождения Спутник с подсчетом запасов по состоянию на 01.01.1992г. – Мурманская геологоразведочная экспедиция, Печенгская геологоразведочная партия, 1992г.

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЛИВАДИЙСКОГО ХРЕБТА В ЦЕЛЯХ ПЕШЕХОДНОГО ТУРИЗМА

А.Э. Леусов, А.В. Малюгин

Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток

В условиях экономического кризиса, растущего курса доллара, осуществлять поездки с целью спортивного туризма за границу становится все затратнее. Одним из вариантов решения проблемы является осуществление туристической деятельности в России, и в частности в Приморском крае.

Спортивный туризм (СТ) - это вид спорта, связанный с соревнованиями на маршрутах и дистанциях, включающими преодоление категорированных препятствий в природной среде и на искусственном рельефе. Соревнования заключаются в выявлении сильнейших команд (туристских групп) при прохождении туристских маршрутов и дистанций, включающих участки категорированных по сложности препятствий: траверсы, вершины, пороги, каньоны, пещеры и пр. [4]

Ливадийский хребет расположен на юге Приморья и вытянут на 30 км. Гребень хребта имеет высоту более 1000 м над ур. моря и включает ряд вершин, наиболее выдающимися из которых являются гора Ливадийская (1333 м), г. Литовка (1279 м) и Лысый Дед (1120 м) [5].

Ливадийский хребет относится к особо охраняемым территориям Приморского края [2].

Ландшафтная привлекательность Ливадийского хребта, наличие здесь редких растительных видов, близость к надежным транспортным коммуникациям делают его привлекательным для туризма. С вершин хребта открывается обзор на 50-70 км (рис 1). Чистая вода горных ручьев, водопады, удобные для стоянок площадки на террасах ущелий и в долинах, многовидовая южноприморская растительность делают Ливадийскую горную местность прекрасным объектом круглогодичного туризма для всех возрастных категорий [1].



Рисунок 1 - Вид с вершины горы Ливадийской (Фото А.В. Малюгина)

По Ливадийскому хребту имеется несколько предоставленных МКК ПК маршрутов, на рис. 2 представлен один из них.



Рисунок 2 - Эталонный маршрут [3]

Для Ливадийского хребта прохождение маршрута наиболее целесообразно в начале-середине мая. При этом в начале мая больше вероятность наличия снега на вершинах.

Прохождение маршрута в другой сезон связано с различными препятствиями. Зимой нужна лучшая подготовка в плане снаряжения, хотя идти должно быть легче, т.к. препятствия и неровности рельефа скрыты под снегом. Летом же необходимы большие запасы воды, т.к. в связи с высокой температурой расход воды увеличивается, а мест откуда ее можно взять становится меньше по сравнению с другими сезонами.

Возможен вариант посещения вершин из списка Приморского Барса каждой отдельно, походом выходного дня (рис 3). Такой вариант менее требователен в плане подготовки и снаряжения, более доступен для людей и с учетом того, что для каждой вершины нужно примерно по 2 дня, суммарно выходят те же 6 дней. Но отличие спортивного маршрута именно в его комплексности и спортивной составляющей. Кроме того, он подкрепляется документально и за его прохождение возможно присвоение спортивных разрядов.

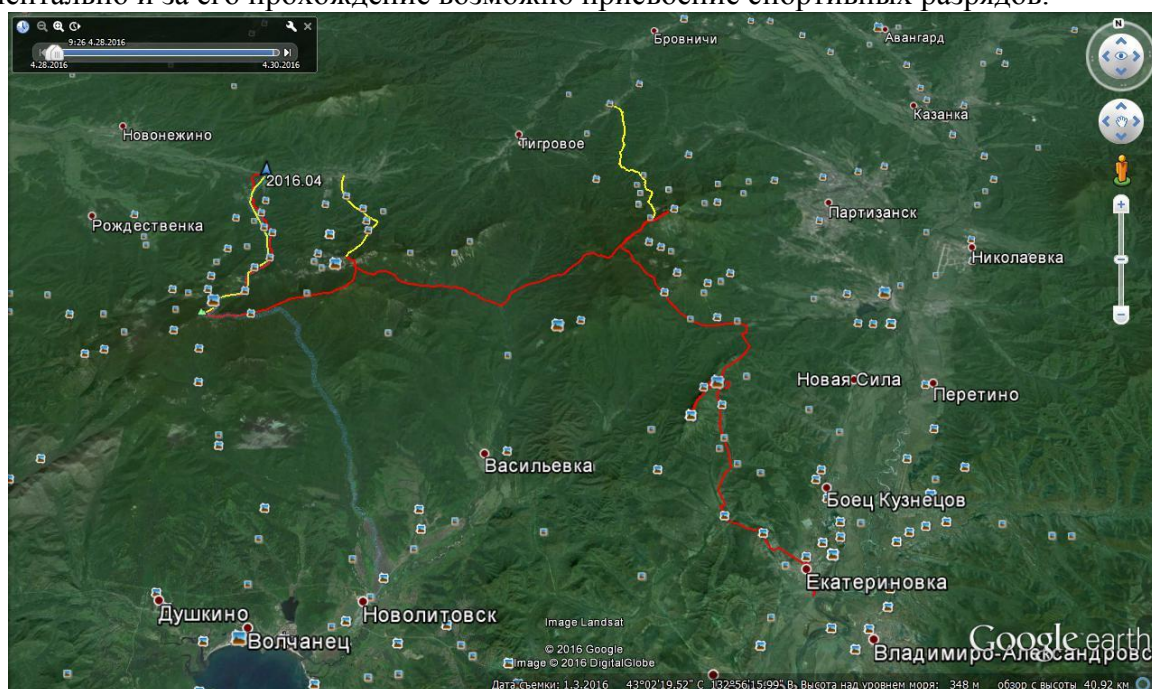


Рисунок 3 - Варианты прохождения маршрута. Желтым указаны маршруты к каждой вершине отдельно, красным - комплексный маршрут.

Таким образом,

1. Несмотря на все плюсы спортивного туризма, прохождение такими маршрутами затратно в плане подготовки, закупки снаряжения и прочего.
2. Походы выходного дня более доступны для людей.
3. На данном этапе освоенности и оборудованности Ливадийского хребта, его использование в целях спортивного пешеходного туризма нецелесообразно.

Литература

1. Косолапов, А.Б. Рекреационные ресурсы Приморского края / А. Б. Косолапов. – Владивосток: изд-во Дальневосточной академии экономики и управления, 1997. – 154 с.
2. Майоров, И.С. Проблемы дифференциации стратегии и тактики природоохранной деятельности в разных экологических зонах на морских побережьях Дальнего Востока России / И.С. Майоров // Вестник КрасГАУ. – 2014. - №3 – С. 82-89
3. Перечень классифицированных пешеходных маршрутов по Приморскому краю [Электронный ресурс] // Туризм Приморского края: походы, маршруты, мероприятия, фотографии. – Режим доступа: [http://turizm.primkray.ru/sites/default/files/images/1kc-4\(1\).jpg](http://turizm.primkray.ru/sites/default/files/images/1kc-4(1).jpg)
4. Федотов, Ю. Н. Спортивно-оздоровительный туризм. Учебник / Ю.Н. Федотов, И.Е. Востоков. – М.: изд-во Советский спорт, 2008. – 464 с.
5. Шкотовский район. Сер. Приморье: природа и ресурсы / Сост. П.Ф. Бровко, Ю.И. Берсенева, В.В. Колягин, В.С. Петренко и др.; Отв. ред. П.Ф. Бровко. – Владивосток: изд-во Дальневост. ун-та, 2005. – 186 с.

ИЗМЕНЕНИЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОЧВООБРАЗУЮЩЕГО ГОРИЗОНТА АЛЛЮВИАЛЬНЫХ ПОЧВ В ХОДЕ ИХ ЭВОЛЮЦИИ

А.В. Мартынов

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск

Процессы образования, трансформации, разрушения и перемещения почвенных минералов относятся к числу важнейших процессов, формирующих почвенный профиль, и их изучение необходимо при решении генетических проблем почвоведения. Столь высокое значение почвенных минералов в процессах почвообразования связано с тем, что они определяют: основные сорбционные свойства минеральных почвенных горизонтов, обуславливая катионный и анионный обмен; способность к фиксации минеральных и органических компонентов; водно-физические и физико-механические свойства почв - водоудерживающую способность, липкость, пластичность, способность к структурообразованию и другие; активность почвенных микроорганизмов, поскольку многие представители микробиоты способны сорбироваться на поверхности глинистых минералов, а продукты их жизнедеятельности вступают с минералами в химические реакции; также почвенные минералы оказывают воздействие на происходящие в почвах процессы гумификации и минерализации растительных остатков [1].

С возрастом минералогический состав любых почв претерпевает значительные изменения и цель данной работы определить, как изменяется минералогический состав почвообразующих горизонтов аллювиальных почв в ходе их современной эволюции, в пределах поймы среднего течения р. Амур.

В качестве объекта исследования были выбраны аллювиальные автоморфные почвы на разных стадиях развития, сформированные в пределах пойменного массива, расположенного в среднем течении р. Амур, между селами Куприяново и Калинино, в районе р. Рыбная (Рис. 1). Образцы отбирались из почвообразующего горизонта, который из-за упрощенного строения аллювиальных почв залегает преимущественно под гумусово-аккумулятивным горизонтом. Исключение составляет остаточно-аллювиальный брунзем, где образец отбирался из структурного горизонта, являющегося эволюционным продолжением почвообразующего горизонта аллювиальных почв. Минералогический состав определялся в лаборатории минералогии и микроморфологии почв Почвенного института им В.В. Докучаева, в четырех фракциях: ил (<1 мкм), мелкая пыль (1-5 мкм), средняя пыль (5-10 мкм) и крупная пыль (>10 мкм). Ответственный исполнитель к.б.н. Варламов Е.Б.

Выделение фракций для определения минералогического состава проводилось по методике Н.И. Горбунова [2]. Ориентированные препараты фракций ила, тонкой и средней пыли исследованы рентгендифрактометрическим методом на аппаратуре фирмы Карл Цейсе Иенна (Германия). Режим работы универсального дифрактометра марки XZG-4A: напряжение на трубке 30кВ, анодный ток 20 мА, скорость вращения гониометра 20 в мин., излучение медное, фильтрованное никелем. Управление съемкой велось программой Дифрактометр-Авто разработчик ООО «Ирис» версия 2016. Расшифровка дифрактограмм произведена с помощью программы WinScaler. Рентгендифрактограммы получены для воздушно-сухих образцов, насыщенных этиленгликолем и прокаленных при температуре 550 °С в течение двух часов. Диагностика минералов проведена по общепринятым руководствам [3].

Полуколичественное содержание основных минеральных фаз во фракции менее 1 мкм определено по методике Biscaye [4]. Полуколичественное содержание основных минеральных фаз во фракции 1-5 мкм и 5-10 мкм определялось по методике Cook et al [5].

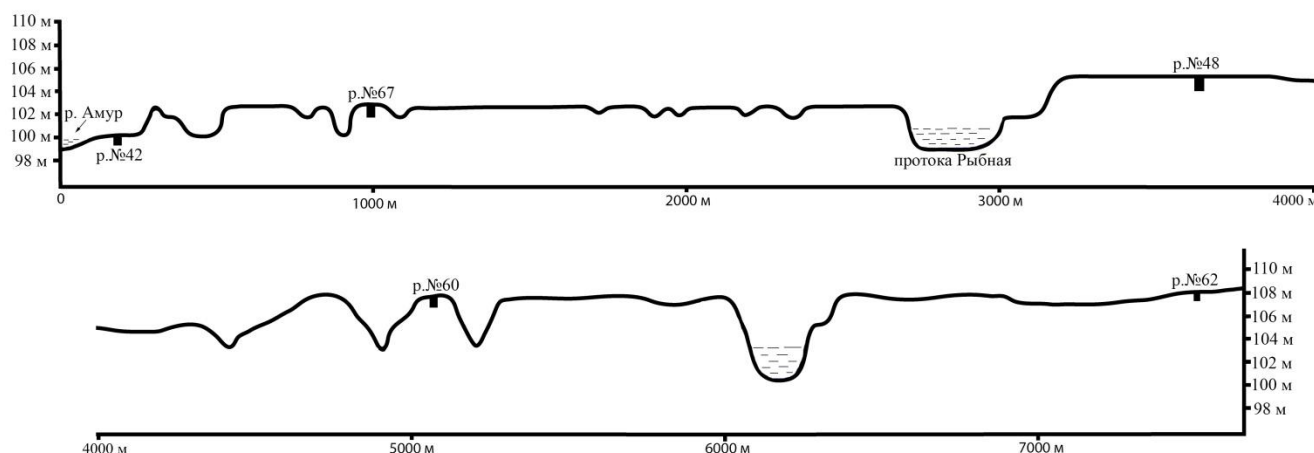


Рис. 1 – Схема расположения почвенных профилей на профиле, проведенном через пойму в среднем течении р. Амур

Разрез №42. Аллювиальная слоистая почва. Представляет собой начальную стадию развития аллювиальных почв. Сформирована на границе бечёвника и берегового вала среднего течения р. Амур возле протоки Рыбной. N 49.24.146 E 129.12.253.

Почвообразующий горизонт аллювиальной слоистой почвы содержит всего 0,49 % фракции ила. Состав фракции поликомпонентный и представлен гидрослюдами триоктаэдрического типа, хлорит-вермикулитами, слюда-сметитами с низким (менее 50%) содержанием смектитовых пакетов, хлоритом, каолинитом. Во фракции присутствуют каркасные минералы, такие как кварц микронной размерности, калиевые полевые шпаты, плагиоклазы. Фракция тонкой пыли (1-5 мкм) составляет 0,59%. В её составе преобладают каркасные минералы кварц (18,96%) плагиоклазы (19,22%), калиевые полевые шпаты (15,23%). Среди слоистых минералов выделяются по количеству слюды (31,13%), хлорит (8,15%), каолинит (5,15%) и амфибол в небольшом количестве (2,17%). Фракция средней пыли отсутствует. Крупная пыль составляет 98,93%. Основными её компонентами являются кварц, калиевые полевые шпаты, плагиоклазы.

Разрез №67. Аллювиальная серогумусовая почва. Расположена в центральной части прирусловой поймы среднего течения р. Амур в 400 метрах на юго-запад от устья р. Рыбная, на вершине старого берегового вала. N 49. 24. 36,5. E 129. 12. 12,30. Несмотря на хорошо сформированный гумусово-аккумулятивный горизонт, почва характеризуется песчаным гранулометрическим составом и слабо отличается от аллювиальной слоистой почвы.

Почвообразующий горизонт содержит 8,08% илистого вещества. Фракция полиминеральная: присутствуют магнезиально-железистые хлориты, сильно гидратированные гидрослюды триоктаэдрического типа, каолинит с небольшой примесью каолинит-сметита с низким содержанием смектитовых пакетов. Из каркасных минералов – кварц, полевые шпаты. Фракция тонкой пыли составляет 29,94%. В минеральном составе фракции преобладают кварц (29,94%) и слюды (18, 89%). Здесь также повышенное количество плагиоклазов и хлоритов. Содержание каолинита равно 5,07%. Количество фракции средней пыли составляет 8,67%. Во фракции доминируют кварц (25,75 %) и плагиоклазы (25,75%). Далее по убывающей следуют калиевые полевые шпаты (15,92%), слюды биотитового типа (14,87%), хлорит (7,40%), каолинит (5,82%), и амфибол (3,06%). Крупная пыль составляет 73,15% и состоит из кварца, калиевых полевых шпатов, плагиоклазов.

Разрез №48. Аллювиальная серогумусовая почва. Сформирована на стыке прирусловой и центральной части поймы на пологой поверхности между р. Рыбной и болотистым понижением. N 49.25.407. E 129.10.497. Морфологически идентична разрезу №67, но гранулометрический состав супесчаный.

Горизонт С содержит 8,84% фракции менее 1 мкм. Её состав представлен в основном слюдами триоктаэдрического типа. В значительно меньшем количестве присутствуют

смешаннослойные образования в виде слюды смектитового типа с низким содержанием смектитовых пакетов, а также каолинит-смектиты. Присутствуют кварц, калиевые полевые шпаты, плагиоклаз. Фракция тонкой пыли составляет 9,04%. Во фракции доминирует (40,39%) слюда - биотитового типа с примесью мусковита. Среди каркасных минералов 21,49% составляет кварц, 12,90% калиевые полевые шпаты и 12,52% плагиоклазы. Количество хлорита и каолинита колеблется в пределах 5%, а амфиболов всего 2,95%. Состав фракции средней пыли, количество которой равно 9,94%, представлен слюдами биотитового типа (34,18%), пылеватым кварцем (23,75%), плагиоклазами (15,03%) и калиевыми полевыми шпатами (15,03%). В незначительных количествах присутствуют хлорит (4,65) и каолинит (3,62%). Крупная пыль составляет 72,19%. Основными компонентами фракции являются кварц, калиевые полевые шпаты, плагиоклазы.

Разрез №60. Аллювиальная серогумусовая почва. Разрез заложен на вершине древней пойменной гряды на центральной пойме р. Амур в 900 метрах на север от моста через р. Рыбную. N 49. 26. 08,9 E 129. 08. 34,1. Почва отличается суглинистым гранулометрическим составом, хорошо развитым гумусово-аккумулятивным горизонтом и наличием призматической структуры.

В почвообразующем горизонте содержится 19,14% илистой фракции. Фракция состоит из слоистых силикатов, среди которых диагностированы хлорит, гидрослюда триоктаэдрического типа и серия смешаннослойных образований нескольких типов (слюда-смектиты, хлорит-вермикулиты, каолинит-смектиты). Из каркасных минералов диагностированы кварц, калиевые полевые шпаты, плагиоклазы микронной размерности. Фракция тонкой пыли составляет 12,53%. В ней, в порядке убывания преобладают слюды биотитового типа с небольшой примесью мусковита (36,67%), кварца (19,44), калиевых полевых шпатов (13,7%) и плагиоклазов (13,77%). В небольшом количестве присутствуют хлорит, амфиболы и вермикулит. Минералогический состав фракции средней пыли, достигающей 8,33% представлен кварцем (27,57%), слюдами триоктаэдрического типа (24,13%), плагиоклазами (23,50%), калиевыми полевыми шпатами (15,17%). Присутствует небольшая примесь каолинита и хлорита. Крупная пыль составляет 60,00% и состоит в основном из кварца, калиевых полевых шпатов и плагиоклазов.

Разрез №62. Остаточно-аллювиальный брунезем. Разрез заложен на равнине за пределами притеррасной части современной поймы р. Амур в 3 км на север от моста через р. Рыбная. N 49. 27. 31,9 E 129. 08. 52,6. На данный момент эта территория вышла из пойменного режима и на ней формируются зональные почвы.

Структурный горизонт брунезема остаточно-аллювиального содержит наибольшее количество илистой фракции - 23,95%. Во фракции доминируют смешаннослойные образования с высоким содержанием смектитовых пакетов: слюда-смектиты, хлорит-смектиты, каолинит-смектиты. Присутствуют гидрослюды триоктаэдрического типа с примесью диоктаэдрических разностей, хлорит. Из каркасных минералов диагностированы кварц, калиевые полевые шпаты, плагиоклазы. Фракция тонкой пыли составляет 16,08%. По составу минералов фракция отличается высокими количествами кварца (26,24%) и слюд (38,60%). Содержание хлорита и каолинита колеблется в пределах 3%. Минералогический состав фракции средней пыли, количество которой составляет 12,48%, представлен кварцем (34,15%), слюдами триоктаэдрического типа (22,85%) и плагиоклазами (21,66%). Небольшая примесь слоистых силикатов в виде каолинита и хлорита. Фракция крупной пыли составляет 47,55%. Состоит из каркасных минералов - кварца, калиевых полевых шпатов, плагиоклаза. Примесь слоистых силикатов незначительна.

Сравнительный анализ минералогического состава почвообразующих горизонтов аллювиальных почв и структурного горизонта брунезема показывает, что в ходе эволюции интразональных почв в зональные почвы, содержание илистой фракции увеличивается на 23%, мелкой пыли на 16%, средней пыли на 12%, а фракции крупной пыли снижается на 50%. Уменьшение фракции крупной пыли происходит за счет разложения плагиоклазов и калиевых полевых шпатов. Увеличение тонких фракций, в первую очередь, связано с накоплением слюд.

Несмотря на значительное увеличение тонких фракций, отношения между минералами в каждой фракции, во всех типах почв, в большинстве случаев неповторимы и не проявляют никаких закономерностей. Следовательно, первостепенное значение имеет исходный минералогический состав аллювия, из которого сформировалась почва. Процессы почвообразования не приводят к какому либо усреднению или упорядочиванию минералогического состава. Исключение составляют глинистые минералы – хлорит и каолинит, содержание которых во фракциях ила, мелкой и средней пыли, с возрастом почв, преимущественно снижается, но снижение это незначительно и максимум может составлять 30%.

Литература

1. Скрыбина О.А. Минералогический состав почв и почвообразующих пород. – М.: Изд-во., ФГОУ ВПО «Пермская ГСХА», 2011. – 117 с.
2. Горбунов Н.И. Методы минералогического и микроморфологического изучения почв. – М.: Из-во., Наука, 1971. – 175 с.
3. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. – М.: Из-во., Мир, 1965. – 599 с.
4. Biscaye P.E. Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clays in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans // *Geol. Soc. Am. Bull.* – 1965 – v.76. – P. 803-832
5. Cook H.E., Johnson P.D., Matti J.C., Lemmels I. Methods of sample preparation and X-ray diffraction data analysis X-ray mineralogy laboratory. Deep see drilling project. University of California, Riverside // DSDP. Initial Reports. – V. 4. Appendix III. – 1975. – P. 999-1007.

СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ В СНЕГОВОМ ПОКРОВЕ г. БЛАГОВЕЩЕНСКА

В.И. Радомская¹, Д.В. Юсупов², Л.М. Павлова¹, А.Г. Сергеева¹

¹ Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск

В общем комплексе эколого-геохимических проблем остро стоит вопрос определения вклада различных источников в загрязнение окружающей среды. Наиболее достоверный способ оценки аэротехногенной составляющей поступления загрязняющих веществ в окружающую среду – исследование химического состава снегового покрова. Изучение химического состава атмосферных осадков г. Благовещенска ведется несколько лет [1-7]. В то же время детального исследования статистической структуры химического состава снеговых осадков до настоящего времени не проводилось. Поэтому целью данного исследования было определение характера, природы и источников загрязнения воздушной среды г. Благовещенска с использованием факторного анализа.

Отбор 33 проб снега на территории города и фоновой пробы был произведен в марте 2012 г. В качестве фоновой выбрана территория, расположенная в 40 км к северу от города. Исследования проб были проведены в сертификационном испытательном центре ИПТМ РАН. Содержание элементов в пробах определяли масс-спектральным (X-7, *Thermo Elemental*, США) и атомно-эмиссионным (ICAP-61, *Thermo Jarrell Ash*, США) методами анализа.

На основе количества элемента во взвеси и жидкой фазе в каждой пробе снега рассчитывали нагрузку, создаваемую каждым из исследуемых элементов [8]. Статистической обработке подвергали уровни поступления элементов за весь период сохранения снежного покрова (мг/м²). Анализ проводили методом главных компонент. Для определения числа факторов использовали критерии Кэттелла и Кайзера, а для упрощения решения применили варимакс-вращение. Все расчеты выполнялись в пакете Statistica 7.0. Карты-схемы распределения факторов построены в программе SURFER 10 методом интерполяции естественной окрестности (Natural Neighbor) и оформлены с помощью программы Corel Draw.

Результаты факторного анализа представлены в табл. 1. По каждому фактору даны вклад в общую дисперсию σ^2 , % и оценки факторных нагрузок, характеризующих степень связи фактора с исходными компонентами. Для компонентов твердой фазы снеговой воды первый фактор составляет 56% факторной дисперсии, на долю второго фактора приходится 22% дисперсии. Фактор III несет в себе незначительную долю (13%) информации.

Факторные нагрузки были рассмотрены нами как коэффициенты в уравнении линейной регрессии, допускающей пересчет геохимических полей в поля факторные. Принадлежность элемента к фактору определялась величиной факторной нагрузки: если для избранного фактора её значение по модулю больше либо равно 0,7, то этот элемент «принадлежит» указанному фактору. Для примера приведем уравнение для первого фактора. Фактор 1 = 0,893 P_{Mg} + 0,840 P_{Al} + 0,836 P_P + 0,936 P_{Ca} + 0,959 P_{Mn} + 0,856 P_{Sr} + 0,944 P_{Fe} + 0,897 P_{Li} + 0,923 P_V + 0,981 P_{Co} + 0,956 P_U + 0,961 P_{Ni} + 0,865 P_{Se} + 0,903 P_{Mo} + 0,920 P_{Ba} + 0,818 P_W, где P_i – уровень поступления i элемента за весь период сохранения снежного покрова, множитель перед концентрацией – факторная нагрузка для данного элемента.

Результаты пересчетов по всем 3 факторам для твердого осадка снега приведены на рис. 1. Фактор I (рис. 1 а) характеризуется большими нагрузками значительной группы ингредиентов, среди которых максимальные значения имеют порообразующие элементы и микроэлементы. Как известно, первый фактор при интерпретации коэффициентов факторных нагрузок считается самым мощным. Этот фактор обобщает в себе действие любых реальных процессов, способствующих увеличению концентраций всех элементов в совокупности.

Таблица 1. Оценка факторных нагрузок при анализе уровня выпадения элементов в составе атмосферных осадков

Факторная нагрузка	Уровни поступления элементов в составе твердой фазы			Уровни поступления элементов в составе жидкой фазы			
	I	II	III	I	II	III	IV
+1 0,8	Mg, Al, P, Ca, Mn, Sr, Fe, Li, V, Co, U, Ni, Se, Mo, Ba, W	Na, K, Rb	Cd	Mg, S, Sr, Mo, W, Ca, U	Fe, Cu	Mn, Co	V, Se
0,6	S	Cu, Sb, Pb	S, Zn, Pb	Li, Ba	Na, P, K, Pb	Ni, Zn, Cd	Al
0,4	As, Rb,	Al, P, Zn	Cu, As, Sb	Se, Rb, As, Sb	Zn, As, Rb, Sb	K	Ca, Rb
0,2	K, Cu, Zn, Sb, Pb	Mg, S, Fe, U Li, As, Sr, W, Mo, Ba	Mg, Se, W, Mo	Na, K, Co		Na, Mg, S, Rb, Li, P	P, Mo, U, K, Co, Ni, As, Li, W
0	Na, Cd,	Mn,V, Co, Ni, Se,Cd, Ca,	Na, Al, P, Ca, K, V, Mn, Fe, Li, Co, U, Ni, Rb, Ba, Sr	Al, V, P, Ni, Cu	S, Se, Li, Cd, Mg, Ca, V, Co, Mo, U	Ca, V, Fe, Cu, Mo, Se, Sb	Cu, S, Mg
-0,2				Mn, Fe, Zn	Al, Ni, Mn, Sr, Ba, W	Sr, Ba, W, U, As	Na Zn, Sr, Cd, Sb, Fe, Ba
-0,4				Pb, Cd		Al, Pb	Mn, Pb
σ^2 , %	56	22	13	31	16	15	14

Примечание: I-VI – факторы, σ^2 – дисперсия

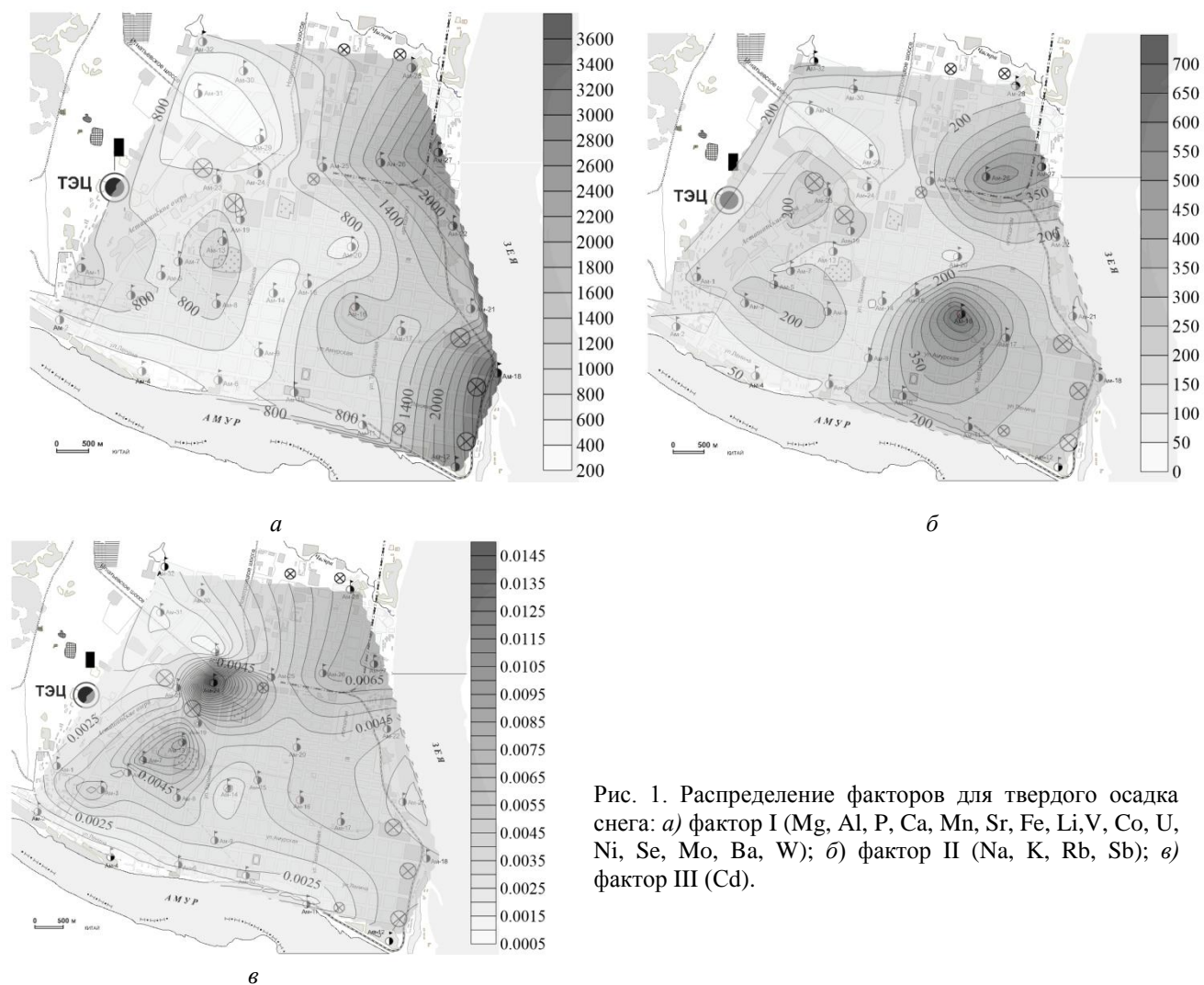


Рис. 1. Распределение факторов для твердого осадка снега: а) фактор I (Mg, Al, P, Ca, Mn, Sr, Fe, Li, V, Co, U, Ni, Se, Mo, Ba, W); б) фактор II (Na, K, Rb, Sb); в) фактор III (Cd).

Большие факторные нагрузки породообразующих элементов указывают на присутствие в атмосфере Благовещенска значительного количества пыли. Список ингредиентов фактора I представлен практически всеми важнейшими минералообразующими и примесными элементами. Это дает основание предполагать, что фактор I обусловлен влиянием терригенной пыли. Области с максимальными значениями данного фактора распространены вдоль реки Зея, где расположены промышленные предприятия и принадлежащие им котельные. Максимальные значения фактора I совпадают с областями повышенной пылевой нагрузки.

Фактор II представлен группой щелочных элементов – Na, K, Rb и Sb. Данный фактор картируется в виде локальных областей в точках, расположенных в селитебных зонах города (рис. 1 б). Поступление Sb в атмосферу города сложно истолковать однозначно. Кроме отходов цветной металлургии Sb характерна для выбросов при сжигании мусора, для некоторых отраслей производства стройматериалов [9]. Вероятно, основным источником выбросов щелочных металлов и Sb в данных точках являются строящиеся объекты.

Фактор III представлен взаимоотношением такого “опасного” (в экологическом смысле) элемента, как Cd, и сопутствующих ему, но с меньшими нагрузками, Pb, Zn, S, Sb. Наибольшая выраженность этого фактора строго приурочена к издательско-полиграфическому комплексу "Приамурье" (рис. 1 в), который для набора применяет шрифты на основе сплава Sb, Zn, Pb, Cd.

По данным анализа жидкой фазы снега выявили 4 фактора, объясняющие 76% общей дисперсии исходных переменных. Факторы, характеризующие значительную долю дисперсии, можно связать (на основе логического анализа) с источником или предполагаемым процессом.

Фактор I представлен высокими нагрузками таких элементов как Mg, S, Sr, Mo, W, Ca, U, меньшими нагрузками Li, Ba, Se, Rb, As, Sb - с одной стороны и Cd, Pb, имеющих отрицательную факторную нагрузку, - с другой стороны. На этот фактор приходится 31% суммарной дисперсии. Фактор I, по-видимому, характеризует общее техногенное загрязнение: от промышленных предприятий, ТЭЦ, завода «Амурский металлист», судостроительного и т.д. (рис. 2 а), имеющих свои котельные. Специфическая ассоциация загрязнителей, очевидно, обусловлена составом используемого органического топлива (угля) и наличием в нем определенных элементов-примесей. Известно, что при сжигании углей с газовой фазой могут уходить многие химические элементы, которые, как правило, приурочены к органической составляющей. Присутствие в ландшафтах щелочноземельных элементов характерно практически для всех городских территорий, что связано со строительными работами.

При сжигании органического топлива на ТЭЦ, котельных, при печном отоплении в частных домовладениях, которые занимают значительную часть территории города, образуются оксиды серы. Вымывание из атмосферы последних приводит к растворению пылевых соединений и накоплению ионов в снежном покрове.

Фактор II имеет высокие положительные нагрузки ($>0,7$) по Fe, Cu и Pb. На его долю приходится 16% суммарной дисперсии. Локальная область повышенных содержаний этих элементов приходится на точки Ам-24 и Ам-8 (рис. 2 б). Эти районы характеризуются интенсивным автомобильным движением, кроме того для точки Ам-24 также сильно влияние железнодорожного транспорта.

Для фактора III высокие факторные нагрузки соответствуют таким элементам, как Mn, Co, Zn, Ni. На этот фактор приходится 15 % суммарной дисперсии. Наличие ассоциации Mn, Co, Zn, Ni в загрязнении различных городов отмечается многими исследователями [10-11], что характеризует процессы, их обуславливающие, как свойственные всем городам, независимо от их техногенных и природных особенностей. Согласно [9] этот фактор обусловлен процессами термического преобразования вещества в техногенезе, сопровождаемыми поступлением в атмосферу так называемых аэрозолей конденсации. Аэрозоли конденсации, образующиеся при сжигании топлива, мусора, при плавке металлов, имеют малые размеры (0,01-2 мкм) и способны к воздушной миграции на большие расстояния от источника выбросов, что подтверждается распределением фактора III. На рис. 2 в четко видны два почти параллельных шлейфа от ТЭЦ и территории локализации частного сектора, использующего печное отопление.

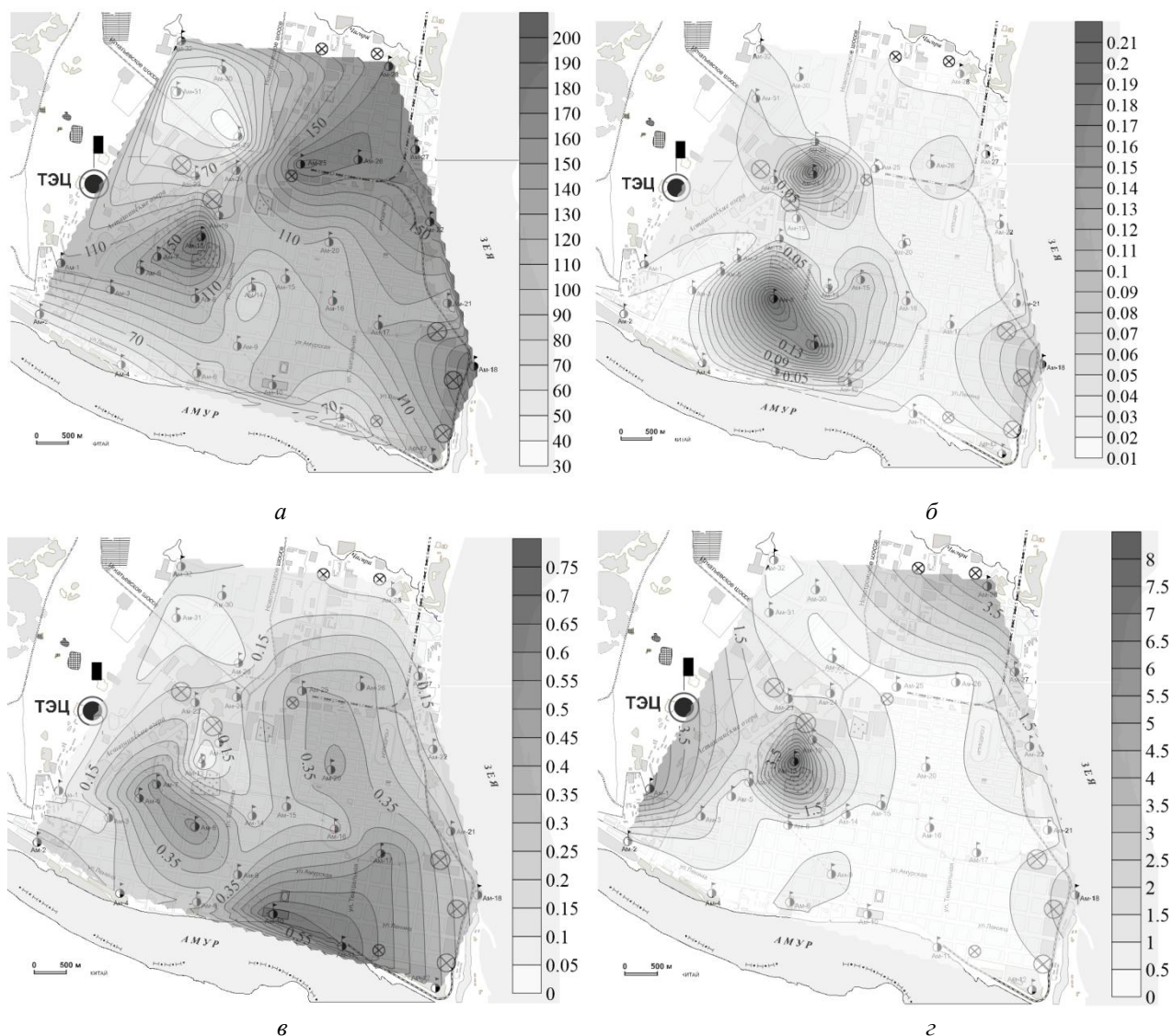


Рис. 2. Распределение факторов для жидкой фазы снега: а) фактор I (Mg, S, Sr, Mo, W, Ca, U); б) фактор II (Fe, Cu, Pb); в) фактор III (Mn, Co, Ni, Zn); г) фактор IV (V, Se, Al).

Высокие значения фактора III приурочены к пойме реки Амур. Фактор IV (рис. 2 г), на который приходится 14% суммарной дисперсии, представлен соотношением элементов, с одной стороны – это ассоциация V, Se, Al с положительными факторными нагрузками, с другой стороны – Mn, имеющий отрицательную нагрузку.

В данном факторе четко проявился индикатор сжигания мазута – V, важнейший индикатор сжигания угля – Se [5]. Локальная область высоких положительных значений данного фактора расположена в 1,5 км от ТЭЦ по розе ветров. Ранее [6] было установлено, что максимальные значения суммарного содержания основных ионов получены в точках, расположенных на расстоянии 1,5 км от ТЭЦ. Этот факт был объяснен вкладом ТЭЦ в антропогенное загрязнение атмосферы и атмосферных осадков. Повышенная минерализация снежного покрова в радиусе 1,5 км от ТЭЦ, вероятно, обусловлена выпадением самых крупных частиц золы уноса. Субмикронные частицы находятся в атмосфере в несколько раз дольше, чем частицы микронных размеров, и, соответственно, переносятся на большие расстояния от ТЭЦ.

Таким образом, с помощью факторного анализа выявлено пространственное распределение 7 совокупностей химических компонентов в жидкой и твердой фазах снега и определены основные источники атмосферного загрязнения города.

Литература

1. Бородина Н.А. Оценка загрязнения снежного покрова в г. Благовещенске // Естественные и технические науки. 2011. № 6. С. 135-139
2. Куимова Н.Г., Радомская В.И., Павлова Л.М., Жилин О.В., Радомский С.М., Березина О.В. Особенности химического и микробиологического состава снегового покрова г. Благовещенска // Экология и промышленность России. 2007. № 2. С. 30-33.
3. Куимова Н.Г., Радомская В.И., Павлова Л.М., Жилин О.В., Радомский С.М., Сергеева А.Г. Мониторинг аэротехногенного загрязнения городской среды // Экология урбанизированных территорий. 2008. № 1. С. 93-99.
4. Павлова Л.М., Радомская В.И., Юсупов Д.В., Лукичев А.А. Уран и торий в пылевых аэрозолях на трансграничной (Россия-Китай) урбанизированной территории // Экология урбанизированных территорий. 2014. №2. С. 102-108.
5. Павлова Л.М., Радомская В.И., Юсупов Д.В. Высокотоксичные элементы в снежном покрове на территории г. Благовещенска // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2015. № 1. С. 27-35.
6. Радомская В.И., Юсупов Д.В., Павлова Л.М. Макрокомпонентный состав снежного покрова г. Благовещенска // Вода: химия и экология. 2014. №8(74). С. 95-103.
7. Юсупов Д.В., Радомская В.И., Павлова Л.М., Трутнева Н.В., Ильенко С.С. Тяжелые металлы в пылевом аэрозоле северо-западной промышленной зоны г. Благовещенска (Амурская область) // Оптика атмосферы и океана. 2014. Т. 27, №10. С. 906-910.
8. Радомская В.И., Радомский С.М., Павлова Л.М., Кулик Е.Н. Биогеохимический отклик ландшафта на воздействие открытого способа разработки на примере Албынского золоторудного месторождения Приамурья // Экологическая химия. 2015. № 4. С. 207-218.
9. Тютюнник Ю.Г. Мартин-Фернандес Дж.-А., Даунис-И-Эстаделья Дж. Оценка загрязнения приземного слоя атмосферы городских территорий с применением современных методов математической статистики // География и природные ресурсы. 2007. №4. С.146-153.
10. Бородина Н.А. Влияние антропогенных факторов на содержание тяжелых металлов в почвах малопромышленных городов Приамурья//Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2012. №12. С. 29-33.
11. Радомская В.И. Оценка загрязнения почвенного покрова г. Благовещенск / В.И. Радомская, С.М. Радомский, Н.Г. Куимова // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. – 2008. – № 3. – С. 37-43.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ВЫВЕТРИВАНИЯ РУСЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ РЕК ЗЕЯ И СЕЛЕМДЖА

О.А. Сорокина

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск

Реки играют ключевую роль в процессах, происходящих на поверхности Земли. Они являются, как основным фактором эрозии, так и главным переносчиком терригенного материала, а аккумуляция последнего вносит значительный вклад в формирование верхней континентальной коры. При этом химический состав русловых отложений является источником информации не только о составе доминирующих пород в области размыва, но и степени и характере их выветривания. Для выявления особенностей процессов выветривания широко модули и показатели, разработанные для исследования осадочных пород, в частности, CIA (Chemical Index of Alteration), КМ (калиевый модуль), ГМ (гидролизатный модуль), и др. [2, 4, 5, 8, 9].

В целях лучшего восприятия материала при дальнейшем его представлении и рассмотрении аналитических данных долины рек Зея и Селемджа были условно разделены на участки в соответствии с особенностями геоморфологии и водного режима: «Средняя Зея», «Нижняя Зея» и «Нижняя Селемджа».

Величины геохимических модулей, отражающих степень выветривания пород, в речных отложениях исследованного района варьируют в достаточно широком диапазоне, но, при этом проявляют отчетливые тренды в пределах отдельных участков.

Значение индекса химического выветривания CIA [6, 7] для русловых отложений исследуемых рек колеблется в интервале от 48 до 66. На участке «Средняя Зея» величина этого индекса динамично увеличивается в направлении от плотины до устья р.Селемджа, что отражает увеличение в составе русловых отложений продуктов размыва пород, характеризующихся большей степенью химического выветривания. Ниже устья р. Селемджа происходит резкое уменьшение величины этого индекса и дальнейшее снижение в пределах участка «Нижняя Зея» (рис. 1). В русловых отложениях участка «Нижняя Селемджа» значение CIA, отчетливо снижается вплоть до впадения в р.Зея, что может означать увеличение в русле материала, образованного за счет химически слабо выветренных пород. Этот тренд практически идеально совпадает с трендом изменения величины CIA в пределах участка «Нижняя Зея» (рис. 2).

Величина калиевого модуля КМ (K_2O/Al_2O_3) [3], несущего в себе важную информацию о распределении калия и алюминия среди породообразующих минералов, в русловых отложениях исследуемых рек изменяется в интервале от 0.12 до 0.33. На участке «Средняя Зея» русловые отложения характеризуются низкими и снижающимися значениями КМ, которые составляют в среднем 0.14 при разбросе значений от 0.12 до 0.17, что, по-видимому, обусловлено значительной ролью плагиоклазов в этих отложениях (рис.1). В русловых отложениях участка «Нижняя Зея», после впадения р. Селемджа, происходит скачкообразное увеличение величины КМ, в среднем до 0.21 (рис.2), при разбросе значений от 0.18 до 0.31, при этом нисходящий тренд изменения значений сменяется восходящим. В русловых отложениях участка «Нижняя Селемджа» значения КМ закономерно увеличивается, что может быть объяснено увеличением роли хлоритов и гидрослюд. Эта тенденция наследуется и в русловых отложениях участка «Нижняя Зея» (рис.1).

Гидролизатный модуль (ГМ) [1] используется при изучении осадочных пород, позволяя разделять породы, содержащие продукты гидролиза от пород, в которых преобладает кремнезем. Чем выше величина ГМ в глинистых породах или песчаниках, тем более сильное выветривание претерпели исходные комплексы в областях размыва и тем выше зрелость осадочных пород.

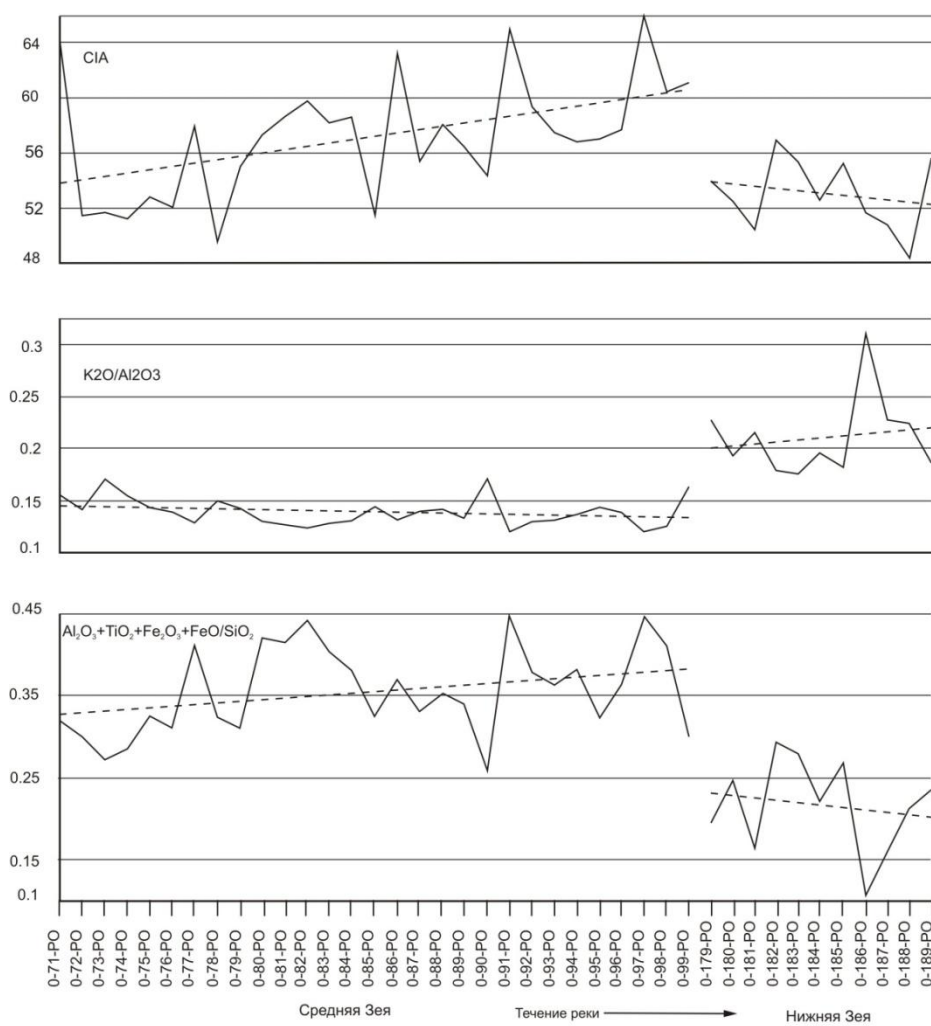


Рис.1 Диаграммы, иллюстрирующие изменения величин CIA, КМ, ГМ в русловых отложениях участков «Средняя Зeya» и «Нижняя Зeya». Точки опробования расположены сверху вниз по течению и соответствуют направлению слева направо на графике. Пунктиром показана линия тренда.

Сравнивая значения ГМ в изучаемых русловых отложениях (рис.1, рис. 2), отметим, что среднее значение ГМ в русловых отложениях участка «Средняя Зeya» до впадения р. Селемджа составляет 0.35 (от 0.25 до 0.45). По величине ГМ эти отложения можно охарактеризовать как смесь глинистых пород, кварцевых песчаников и алевролитов [1]. Обращает на себя внимание увеличение значения ГМ в русловых отложениях в пределах участка «Средняя Зeya» (сверху вниз), что, вероятно, указывает на увеличение зрелости исходных пород в областях размыва. В русловых отложениях участка «Нижняя Селемджа» проявлена обратная тенденция – величина ГМ отчетливо снижается, при том, что абсолютные значения этого показателя существенно меньше. Уменьшение значений ГМ наблюдается и в осадках участка «Нижняя Зeya» (рис.2).

В целом, приведенные материалы свидетельствуют о том, что тенденции изменения использованных геохимических индексов и модулей в русловых отложениях рек Зeya и Селемджа, отражающих степень химического выветривания первичных (материнских) пород в областях размыва, существенно различаются. Величины этих индексов и модулей указывают на то, что русловые отложения участка «Средняя Зeya» сформированы за счет пород, определенно преобразованных процессами химического выветривания. Напротив, источником русловых отложений участка «Нижняя Селемджа» являются породы в большей степени подвергшиеся физическому выветриванию, чем химическому. Представляется интересным обратить внимание на то, что тенденции изменения использованных геохимических индексов и модулей на участках «Средняя Зeya» и «Нижняя Зeya» прямо противоположны, но на участках «Нижняя Селемджа» и «Нижняя Зeya» совпадают. Это свидетельствует о том, что химический состав

русловых отложений нижнего течения р. Зей определяется главным образом составом отложений р. Селемджа.

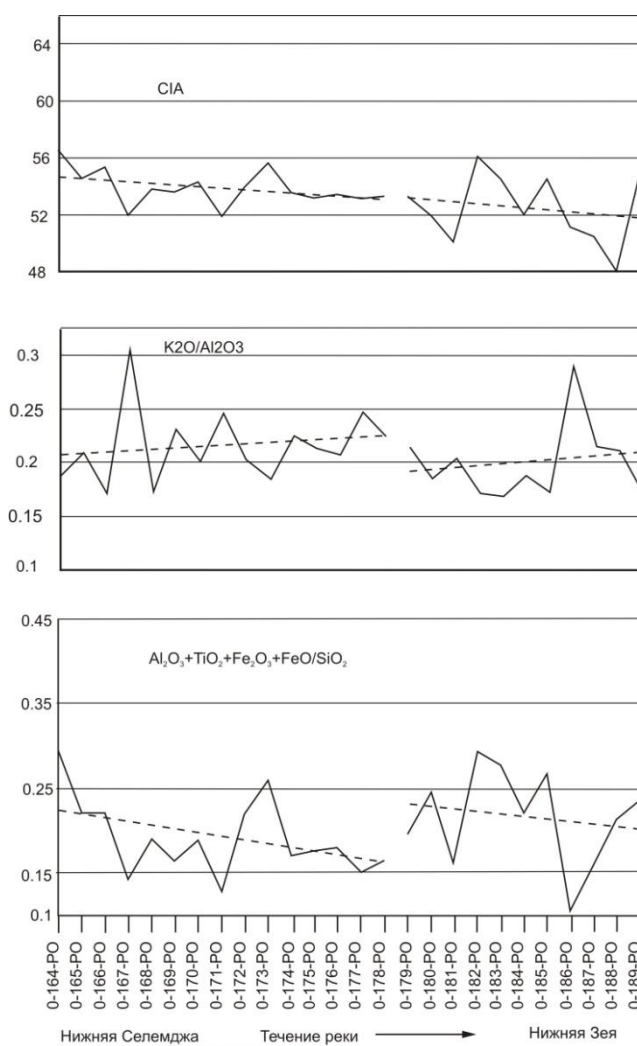


Рис. 2 Диаграммы, иллюстрирующие изменения величин CIA, КМ, ГМ в русловых отложениях участков «Нижняя Селемджа» и «Нижняя Зей». Точки опробования расположены сверху вниз по течению и соответствуют направлению слева направо на графике. Пунктиром показана линия тренда.

Литература

1. Интерпретация геохимических данных / Под ред. Е.В. Склярова. М: Интермет Инжиниринг, 2001. 288 с.
2. Маслов А.В., Шевченко В.П., Подковыров В.Н. и др. Особенности распределения элементов-примесей и редкоземельных элементов в современных донных осадках нижнего течения р.Северной Двины и Белого моря // Литология и полезные ископаемые. 2014.№ 6. С. 463-492.
3. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Основы литохимии. СПб.: Наука, 2000. 479 с.
4. Babechuk M.G., Widdowson M., Kamber B.S. Quantifying chemical weathering intensity and trace element release from two contrasting basalt profiles, Deccan Traps, India // Chemical Geology. 2014. V. 363. P. 56-75.
5. Chen Y., Li X., Han Z., et al. Chemical weathering intensity and element migration features of the Xiashu loess profile in Zhenjiang, Jiangsu Province // Journal of Geographical Sciences. 2008. V. 18. P. 341-352.
6. Nessbit H.W., Young G.M. Early Proterozoic climates and plate motion inferred from major element chemistry of lutites // Nature. V. 299. P. 715-717.
7. Visser J.N.J., Young G.M. Major element geochemistry and paleoclimatology of the Permo-Carboniferous glaciogene Dwyka Formation and post-glacial mudrocks in Southern Africa // Paleogeography, Paleoclimatology, Paleocology. 1990. V.81. P. 49-57.
8. Wu W., Zheng X., Xu S., et al. Trace element geochemistry of riverbed and suspended sediments in the upper Yangtze river // Journal of Geochemical Exploration. 2013. V. 124. P. 67-78.
9. Yang S.M., Pitawala A., Ishiga H. Geochemical characteristics of stream sediments, sediment fractions, soil, and basement rocks from the Mahaweli River and its catchment, Sri Lanka // Chemie der Erde. 2013. V 73. № 3. P.357– 371.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ СТАТУС МИКРОБНОГО СООБЩЕСТВА УРБАНИЗИРОВАННЫХ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

¹Сергеева А.Г., ²Котельникова И.М., ¹Шумилова Л.П.

¹ Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск

²Амурский филиал БСИ ДВО РАН, г. Благовещенск

Экологическая ситуация на территории города определяется соотношением природных и техногенных факторов [1]. Почвенный покров является депонирующей природной средой и его состояние наиболее полно отражает процессы функционирования биогеохимических циклов в урбозкосистемах. В оценке экологического состояния почв основными показателями степени экологического неблагополучия являются критерии физической деградации, химического и биологического загрязнений. Признаком биологической деградации почвы является снижение жизнедеятельности почвенных микроорганизмов, о котором можно судить по уменьшению уровня активной микробной биомассы, а также по дыханию почвы [2]. В городских условиях в почвах происходит накопление органического углерода (C_{org}) [1]. В почвах органический углерод входит в состав гумуса. Под воздействием атмотехногенного загрязнения битумно-асфальтовыми смесями, битуминозными веществами, сажей, нефтепродуктами и их производными в верхних горизонтах содержание органического углерода достигает 7-10 %, что в пересчете на гумус составляет 12,1-17, 2 % [1]. В связи с этим разделение гумусовых веществ и продуктов загрязнения органического типа в урбанизированных почвах методически до конца не решено [1].

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) – это органические экотоксиканты, которые внесены в списки приоритетных экотоксикантов Европейского сообщества и Агентства по охране окружающей среды США (ЕРА). Они представляют собой ароматические углеводороды с двумя или более конденсированными бензольными кольцами. ПАУ являются токсичными, мутагенными и канцерогенными для живых организмов, характеризуются высокой устойчивостью к деградации в окружающей среде [3]. Почвы выполняют роль «депо» по накоплению и трансформации ПАУ [4]. Деградация ПАУ в почвах в значительной мере происходит благодаря деятельности микроорганизмов – бактерий, грибов, водорослей. Для характеристики активности почвенных микроценозов используют показатели субстрат-индуцированного дыхания (СИД). Метод СИД применяют для определения суммарной микробной биомассы почв, в основном микромицетов и бактерий. Интенсивность дыхания связана с суммарной биологической активностью почв и может служить информативным показателем при загрязнении почв [5].

Целью выполненной работы являлась оценка экологического статуса микробных сообществ городских почв, загрязненных ПАУ. Было изучено количественное содержание и распределение ПАУ в сопряженных средах (снег-почва) в урбанизированной экосистеме, идентифицированы молекулярные виды ПАУ, определено содержание C_{org} , исследованы показатели СИД. Экологический статус микробного сообщества почв определен на основании микробного метаболического коэффициента (Q_R). Величину микробного метаболического коэффициента рассчитывали на основе СИД. Отбор проб проводили в разных районах города по радиальной сетке от основного источника загрязнения – Благовещенской ТЭЦ, расположенной на северо-западной окраине города. Все образцы природных сред для определения ПАУ, C_{org} , СИД отбирали в 2015 г.

В снежном покрове г. Благовещенска в 2015 г. суммарное содержание ПАУ варьировало от 0,29 мкг/кг снега до 17,95 мкг/кг (Рис. 1). На фоновой территории сумма ПАУ составляла 0,02-0,2 мкг/кг снега. Медиана суммарного содержания ПАУ в городских точках не превышала 4,37 мкг/кг снега. Точки с высоким содержанием ПАУ в снеге (около 10 мкг/кг и выше) находились к востоку и юго-востоку от основного источника загрязнения – ТЭЦ и

простирались вдоль основных автомагистралей и транспортных развязок (Рис. 1). Точки с высоким содержанием ПАУ в снеге сформировали две зоны – в северо-восточной и северо-западной части города. Это точки локализованы в местах с высокой интенсивностью автомобильного движения, вблизи железной дороги, рядом с ТЭЦ, малыми котельными и в районе домов с печным отоплением. Самые низкие значения сумм ПАУ в снеге (0,3-0,5 мкг/кг снега) были в учетных точках к северу от ТЭЦ на окраине города. В целом загрязнение ПАУ было выше в промышленной (северный промузел) и селитебно-транспортной (кольцевые транспортные развязки, автомагистрали) зонах города. В сравнении с данными 2010-2012 г.г., уменьшился вклад малых котельных в загрязнение воздуха, поэтому в юго-восточной части города выбросы ПАУ в атмосферу снизились, и, как следствие, снизилось содержание ПАУ в снежном покрове. В снеге идентифицировано 14 из 16 видов приоритетных ПАУ. Из низкомолекулярных видов (2-,3-ядерные ПАУ) идентифицированы нафталин, 2-метилнафталин, флуорен, фенантрен, антрацен; 4-ядерных – флуорантен, пирен, хризен, бенз(а)антрацен; 5-,6-ядерных – бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(а)пирен, дибенз(а,һ)антрацен, бенз(ɡ,һ,і)перилен. В снежном покрове фоновой территории идентифицированы только фенантрен, флуорантен и пирен. Эти молекулярные виды выявлены и в большинстве точек городской территории. Кроме этих видов почти во всех городских точках обнаружены флуорен, хризен, бенз(а) антрацен. Следует отметить что низкомолекулярные виды ПАУ (в большинстве точек это были фенантрен, антрацен, флуорен) составляли от 23,5 % до 100 % от суммы ПАУ, а в учетных точках с низким суммарным содержанием ПАУ от 50 % до 100 %. Четырехядерные ПАУ составляли от 24 % до 56 % во всех городских точках. Легкие виды ПАУ были основными молекулярными видами как на фоновой территории, так и в городе. Высокомолекулярные 5- и 6-ядерные виды ПАУ обнаружены только в 50 % точек на территории города и не выявлены на фоновой территории. В городских точках их содержание составляет от 0 % до 24 % от суммы ПАУ. Тяжелые виды ПАУ обнаружены в основном в точках с высоким суммарным содержанием ПАУ, локализованных в северо-западной части города.

Содержание ПАУ в образцах почв города Благовещенска в 2015 г. было от 0,012 мкг/г почвы до 4,7 мкг/г почвы. Медиана суммарного содержания ПАУ в почвах города составляла 0,319 мкг/г почвы, что, согласно классификации Maliszewska-Kordybach [6], относит почвы города к загрязненным ПАУ (свыше 0,2 мкг/г почвы). Зоны сильного загрязнения почв ПАУ (свыше 1,0 мкг/г почвы) сформировались на северо-востоке и в центральной части города (Рис. 2). Зона на северо-востоке включала учетные точки, расположенные в селитебно-транспортной зоне, источники загрязнения в которых были железнодорожный, автомобильный транспорт, малые котельные. Зона высокого загрязнения почв ПАУ в центральной части включала точки, расположенные как в селитебно-транспортной зоне, так и в рекреационной – в парке. В 7 точках суммарное содержание ПАУ было менее 0,1 мкг/г почвы (Рис. 2). Эти точки локализуются на западной и северной окраине города, а также в рекреационной зоне - городском парке. Следует отметить, что точки с низким суммарным содержанием ПАУ в почве имели низкие значения ПАУ в снеге, меньше медианного содержания.

В городских почвах было идентифицировано 12 молекулярных видов ПАУ. Из легких видов (2-, 3-х ядерных) во всех точках был обнаружен только фенантрен, в ряде точек встречались 2-метилнафталин и флуорен. В образцах почв учетных точек с низким суммарным содержанием ПАУ - менее 0,1 мкг/г почвы были обнаружены только легкие виды ПАУ. Более высокомолекулярные 4-, 5-, 6-ядерные ПАУ отсутствовали полностью. В образцах почв учетных точек с суммарным содержанием ПАУ более 0,2 мкг/г почвы (69 %) идентифицированы молекулярные виды всех 4-х, 5-и и 6-и ядерных приоритетных ПАУ.

В почве происходит деградация низкомолекулярных видов ПАУ и накопление высокомолекулярных видов (Рис. 3). Значение медианы содержания 2-, 3-ядерных видов ПАУ в снеге составляет 45,8 %, а в почве только 24,1 %. В то же время медиана содержания 5-, 6-ядерных ПАУ в снеге составляет только 6,6%, а в почве уже 31,2%. Эта же тенденция была отмечена нами ранее при исследовании содержания ПАУ в почве в начале и конце теплого периода в 2012 году [7].

Продукты загрязнения органического типа в урбанизированных почвах входят в состав органического углерода. Содержание $C_{орг}$ в почве города Благовещенска составляло от 1,13 % до 18,8 % от массы сухой почвы (Рис. 4). В фоновой почве органический углерод составлял 2,1 %, в образцах городских почв в 22 % учетных точек - менее 4 %. Однако в точках 13, 23, 25 содержание органического углерода достигало 8 - 18 %. Эти точки формировали зону высокого содержания органического углерода, которая в своих границах совпадала с зоной высокого содержания ПАУ в почвах города (Рис. 2, Рис. 4). Таким образом, ПАУ вносят вклад в общее содержание органического углерода, поскольку могут связываться и прочно удерживаться почвенными коллоидами.

Для характеристики активности почвенных микроценозов исследовали показатели СИД учетных точек, в которых ранее измеряли концентрацию ПАУ. В почвах г. Благовещенска интенсивность дыхания была наиболее высока в зонах с низким содержанием ПАУ и органического углерода, в зонах с высоким содержанием ПАУ активность почвенного дыхания была снижена (Рис. 5). Возможно, это происходит из-за накопления в почве высокомолекулярных видов ПАУ, деградация которых требует наличие специфических ферментов. Более низкомолекулярные виды подвергаются деградации легче.

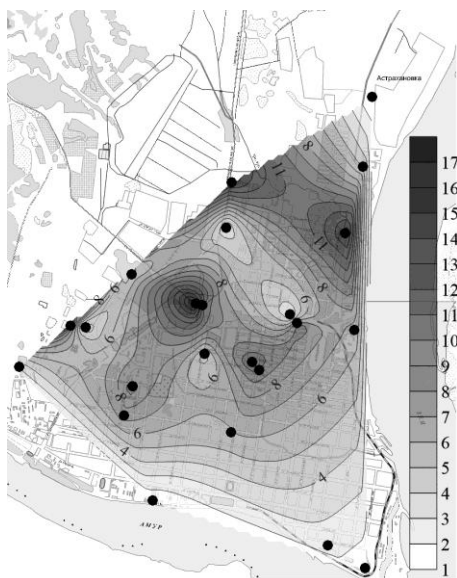


Рис. 1. Суммарное содержание ПАУ в снежном покрове г. Благовещенска (мкг ПАУ/кг снега)

А

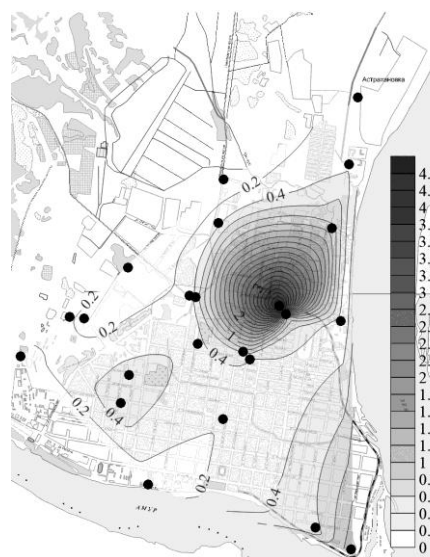


Рис. 2. Содержание ПАУ в почвах г. Благовещенска (мкг ПАУ /г почвы)

Б

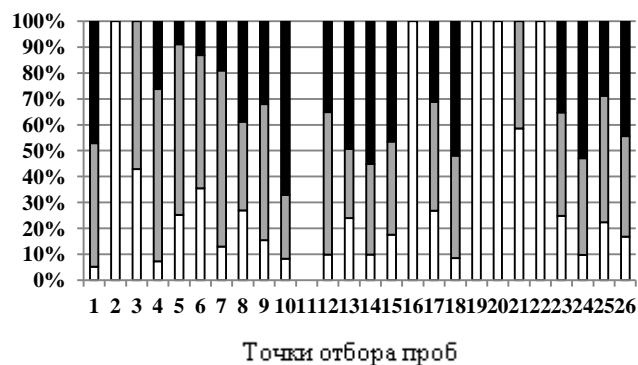
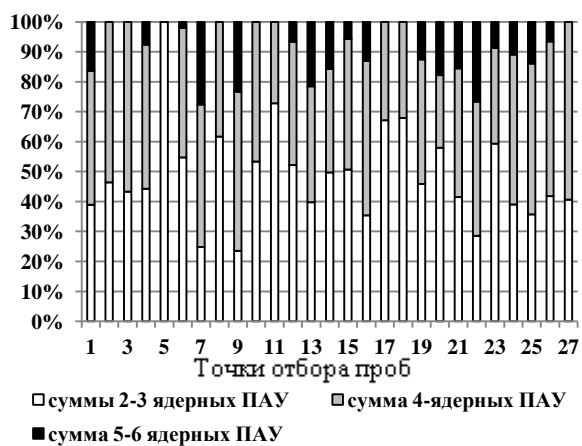


Рис. 3. Содержание молекулярных видов ПАУ (в % от суммы ПАУ, ось Y) в снежном покрове (а) и почве (б)

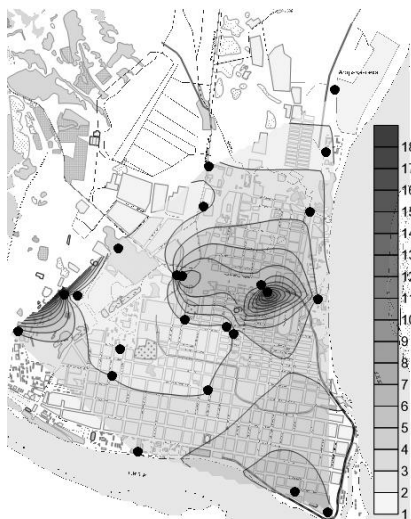


Рис. 4. Содержание органического углерода в почве города Благовещенска, % сухой массы почвы

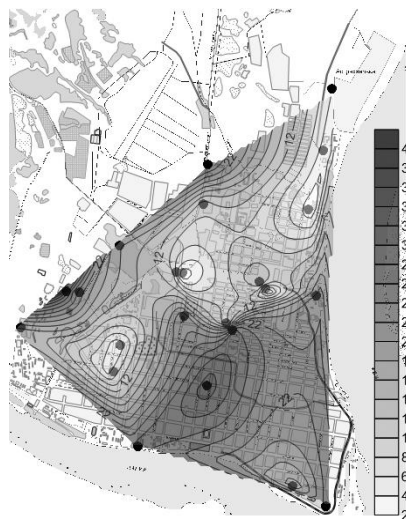


Рис. 5. Показатели субстрат-индуцированного дыхания, $\text{мкг CO}_2/\text{г почвы/ч}$

Экологический статус микробного сообщества почв показывает коэффициент Q_R , который позволяет судить об устойчивости микробных сообществ, в том числе к загрязнению. Q_R – это отношение базального дыхания к СИД. Чем выше значения Q_R , тем менее устойчива система почвенного микробного сообщества. Значения Q_R , близкие к единице и выше, свидетельствует о том, что почва испытывает неблагоприятное воздействие [5]. В почвах фоновой территории величина Q_R составляет 0,18, что соответствует почвам естественных ценозов. В почве большинства исследуемых точек на территории г. Благовещенска (более 70 %) значения Q_R варьировали от 0,03 до 0,28, еще в 11 % точек значения данного показателя не превышали 0,5. Отсутствие в большинстве точек отбора значительных колебаний величин микробного метаболического коэффициента свидетельствует об устойчивом протекании микробных процессов, связанных с трансформацией углерода. Всего в 15 % от общего числа точек показатель Q_R достигал единицы. Локализация этих точек совпадала с границами зон высокого загрязнения ПАУ снежного покрова и почвы, где преобладали высокомолекулярные виды ПАУ. В данных зонах городской территории микробные сообщества неустойчивы к воздействию неблагоприятных факторов: устойчивость микробного сообщества в среднем снижена в 7 раз по сравнению с остальными точками отбора. Это свидетельствует о деградации биологических свойств почвы.

Таким образом, по показателю микробного метаболического коэффициента в целом микробное сообщество почв г. Благовещенска относительно устойчиво к воздействию неблагоприятных факторов. В почвах, загрязненных ПАУ, устойчивость микробного сообщества снижена.

Литература

1. Экологические функции городских почв// отв.ред. А.С. Курбатова, В.Н. Башкин. М.: Смоленск. Маджента, 2004. 232 с.
2. Протасов В.Ф., Молчанова А.В. Экология, здоровье и природопользование в России/Под. Ред. В.Ф. Протасова. М.: Финансы и статистика, 1995. 528 с.
3. Майстренко В.Н., Ключев Н.А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009. 323 с.
4. Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Ленинград: Гидрометеиздат. 1988. 224 с.
5. Ананьева Н.Д. Микробиологические аспекты самоочищения и устойчивости почв / Н.Д. Ананьева; Отв. ред. Д.Г. Звягинцев. М.: Наука, 2003. 323 с.
6. Maliszewska-Kordybach B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination // Applied Geochemistry. 1996. Vol. 11, I.1-2. P. 121-127.
7. И.М. Котельникова, А.Г. Сергеева, Л.М. Павлова Полициклические ароматические углеводороды в природных средах г. Благовещенска: распространение, источники, поиск деструкторов // Вопросы геологии и комплексного освоения природных ресурсов Восточной Азии: сборник докладов Третьей Всерос. науч. конф., Благовещенск, 15-17 сентября 2014 г. Благовещенск: ИГиП ДВО РАН, 2014, Т.2, С. 139-142.

ПРИРОДНЫЕ СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МИЦЕЛИАЛЬНЫХ ГРИБОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ РАЗНЫХ МЕСТ ОБИТАНИЯ

Л.П. Шумилова, В.И. Радомская, Л.М. Павлова

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск

Микроорганизмы – это самые массовые обитатели планеты, их общая биомасса больше биомассы всех других живых существ вместе взятых [12]. Не последнее место среди микроорганизмов занимают почвенные микроскопические грибы, метаболизм которых весьма лабилен и позволяет им существовать практически в любых земных условиях.

Резкое увеличение техногенной нагрузки и значительное расширение площадей, загрязненных различными химическими соединениями в концентрациях, превышающих предельно допустимые, стали причиной изучения влияния высоких концентраций тяжелых металлов на экогеохимическое поведение микромицетов. Катионы многих металлов физиологически необходимы микроорганизмам в процессе роста, но в небольших концентрациях, в то время как воздействие высоких концентраций вызывает остановку роста [2]. Механизмы ответа микроорганизмов на высокие концентрации тяжелых металлов до сих пор изучены недостаточно. Существует несколько способов детоксикации тяжелых металлов клетками: изменение валентного состояния иона металла при помощи экстрацеллюлярных метаболитов (органических кислот, антибиотиков и др.) [9], биосорбция и комплексообразование клеточными стенками, пигментами, полисахаридами [10], внутриклеточное поглощение и осаждение и/или отчуждение [8].

Согласно литературным данным клеточная стенка грибов обладает как катионообменными, так и анионообменными свойствами из-за присутствия на ее поверхности и в структуре различных химических соединений. В этом случае для сорбционных характеристик микромицетов большое значение имеет наличие карбоксильных групп, а также наличие гидроксильных фенольных групп. Было установлено, что в структуре клеточных оболочек содержание –COOH-групп в образцах *Penicillium canescens* Sopp, выделенного из Райчихинского угольного месторождения Амурской области, составило 3,22, а –ОН-групп – 27,93 мг-экв/г [11]. Было показано, что клеточная стенка грибов содержит аминокислоты с pK_a – 3,5-4,0 и катионообменные группы с pK_a – 8,5- 9,0. Это позволяет клеточной стенке грибов, в зависимости от внешних условий, быть природным катионо- или анионообменником [3].

Кроме того, выявляемые закономерности процессов сорбции тяжелых металлов природными биосорбентами могут найти применение для поиска и селекции штаммов микроорганизмов, наиболее эффективных в очистке промышленных отходов, сточных и природных вод, в извлечении полезных компонентов из технологических растворов, так как различия в степени извлечения металлов грибами, выделенными из разных природных мест их обитания, обусловлены не только физиолого-биохимическими особенностями, но и генетическими адаптациями грибов. Поэтому целью данной работы явилось исследование природных сорбционных свойств микромицетов, выделенных из почв с разной техногенной нагрузкой.

Материалы и методы

Использовали 8 штаммов трех видов микроскопических грибов из коллекции лаборатории биогеохимии ИГиП ДВО РАН: *Cladosporium cladosporioides* (Fresen.) G.A. de Vries (3 штамма); *Talaromyces funiculosus* (Thom) Samson, N. Yilmaz, Frisyad et Seifert (3 штамма) и *Trichoderma aureoviride* Rifai (2 штамма). Штаммы грибов выделены с природных (природный штамм) и техногенно нарушенных местообитаний: почвы города Благовещенска (город) и почвы поля золоторудного месторождения (Албын). Данные виды грибов встречаются повсеместно и во всех исследованных сообществах отмечены как доминирующие или частые [4; 5; 6].

Наращивание биомассы грибов проводили в жидкой среде Чапека (г): глюкоза – 20,0; NaNO_3 – 2,0; K_2HPO_4 – 1,0; $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ – 0,5; KCL – 0,5; $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ – 0,1; вода

дистиллированная – 1000 мл. На 7 сутки биомассу фильтровали, промывали дистиллированной водой.

Для модельных экспериментов готовили рабочий раствор, содержащий соли металлов: Zn, Hg, Cr, Mn, Pb, Cd, Cu, Ni, Co в концентрации 0,5 мг/л. Объем экспериментального раствора – 11 мл, pH среды – 3,2. Контакт биомассы с растворами металлов составлял 6 суток при периодическом перемешивании.

Остаточное содержание элементов в растворе после биосорбции определяли масс-спектральным (X-7, *Thermo Elemental*, США) и атомно-эмиссионным (ICAP-61, *Thermo Jarrell Ash*, США) с индуктивно связанной плазмой методами с использованием стандартных образцов в сертификационном Испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН.

Рассчитывали степень извлечения металла из раствора (%), а также сорбционную емкость (С, мг/г) по формуле: $C = (C_{\text{исх.}} - C_i) \cdot V / m$, где $C_{\text{исх.}}$ – концентрация металлов в исходном растворе; C_i – концентрация металлов после сорбции; V – объем раствора, мл; m – масса сорбента (микромицета) в пересчете на абсолютно сухой вес, мг.

Результаты

В результате лабораторных экспериментов установлено, что степень извлечения металлов биомассой исследуемых видов грибов неодинакова и варьирует в широких пределах как между родами, так и в пределах вида между разными штаммами (табл.). Степень извлечения цинка микромицетами разных родов колеблется от 6 до 93%, кадмия – от 8 до 93%. Хром и медь сорбировались биомассой разных видов грибов также хорошо, но в более узком диапазоне: 30-85% и 40-94%, соответственно. Наилучшая степень извлечения грибной биомассой отмечена для высокотоксичных металлов: ртути – 82-98% и свинца – 88-99%, тогда как сорбция никеля, кобальта и марганца была наименьшей, в среднем от 4 до 50%.

Таблица - Характеристика экспериментальных растворов и биомассы микромицетов - числитель – процент извлечения металлов, %; знаменатель - сорбционная емкость микромицетов, мг/г

Металлы	<i>Cladosporium</i> природный	<i>Cladosporium</i> город	<i>Cladosporium</i> Албын	<i>Talaromyces</i> природный	<i>Talaromyces</i> город	<i>Talaromyces</i> Албын	<i>Trichoderma</i> природный	<i>Trichoderma</i> Албын
Cu	93/177,7	94/202,6	91/103,6	45/227,9	68/ 299,5	41/282,8	84/237,8	93/131
Zn	59/126	93/223,9	52/66,3	0/0	6/29,5	0/0	66/208,9	87/191,9
Cd	47/96,1	93/213,2	62/75,8	8/40,8	22/113,9	9/65,5	37/110,6	74/156
Pb	99/221,6	98/247,7	98/130	93/543,3	94/477,2	88/712,3	98/321,5	93/214,4
Cr	73/119,5	86/157,5	77/75,2	30/130,4	30/113,9	30/182,3	51/123,3	58/98,8
Mn	17/34,6	50/111,5	17/20,3	0/0	8/34,4	0/0	10/27,9	0/0
Co	26/47,2	44/87,6	22/23,1	4/19,3	13/52	6/37,7	18/48,3	43/78,6
Ni	33/106,9	39/146,1	26/50,4	6/53,3	19/143,4	7/81,7	18/86,5	21/71,1
Hg	98/110,4	95/118,5	96/106,8	84/246,3	82/206,5	70/281,3	94/154,2	88/101,3
Грибная биомасса (m) в пересчете на абсолютно сухой вес, мг	25,4	22,6	42,8	9,7	11,2	7	17,3	24,6

По уменьшению интенсивности сорбции металлов биомассой грибов можно построить следующий ряд: *Cladosporium* (город) → *Trichoderma* (Албын) → *Cladosporium* (природный) → *Cladosporium* (Албын) → *Trichoderma* (природный) → *Talaromyces* (город) → *Talaromyces* (Албын) → *Talaromyces* (природный), из которого видно, что грибы рода *Cladosporium* отличаются наибольшей степенью извлечения металлов. Особенно это характерно для городского штамма. Биомасса природного штамма этого рода гриба максимально концентрировала только ртуть (98%) и свинец (99%).

Активность микробной сорбции зависит от множества факторов: температура, pH среды, возраста клеток, форм нахождения металлов в растворе и т.д. Также известно, что резистентные ко многим антропогенным воздействиям микромицеты характеризуются высоким адаптационным потенциалом и хорошей регенерирующей способностью за счет наличия в их клеточных структурах различных функциональных групп, способных к образованию разнообразных химических связей с тяжелыми металлами. Например, меланины – темные пигменты клеточной стенки грибов, представляют собой высокомолекулярные соединения фенольной природы, характеризующиеся наличием высокостабильных парамагнитных центров и системой сопряженных связей в молекулах за счет разнообразия множества функциональных групп (карбоксильных, фенольных, хиноновых, метоксильных, сложнэфирных) [1; 7]. Присутствие меланинов в клеточных оболочках является важным фактором защиты грибной клетки от неблагоприятных условий окружающей среды. Одновременно с этим они могут накапливать значительное количество металлов, поскольку имеют большое количество сайтов для связывания. Вероятно, поэтому темноокрашенные грибы рода *Cladosporium*, выделенные из разных экотопов, в целом показали лучшую сорбционную способность среди других рассматриваемых видов.

Также достаточно высокую сорбционную способность (от 21 до 93% извлечения по исследуемому ряду металлов) показал штамм вида *Trichoderma aureoviride*, найденный на территории золоторудного месторождения Албын, что может быть обусловлено генетической адаптацией к химическому субстрату места обитания грибов.

Способность к извлечению металлов из растворов у грибов рода *Talaromyces* в целом очень низкая – после проведенной сорбции в рабочих растворах осталось значительное количество металлов. Только один штамм этого вида, выделенный из урбанизированной почвы, оказался более активным в извлечении отдельных металлов (Cu, Cd, Pb, Ni, Hg) из раствора (табл.).

Различия в сорбционных возможностях микромицетов выявлены не только между видами разных родов, но и между штаммами в пределах одного вида. Так разница в извлечении металлов разными штаммами *C. cladosporioides* достигала 8 раз, *T. aureoviride* – 2,6 раза, *T. funiculosus* – 2,2 раза, при этом наибольшей сорбционной емкостью биомассы обладали штаммы грибов, выделенные с техногенных территорий – городских почв и почв с месторождения Албын (табл.). Величина адсорбции (или сорбционная емкость) характеризует структуру (пористость), физико-химические свойства поверхности сорбента и сорбируемого вещества. При высокой степени извлечения металлов из раствора мицелий штаммов *C. cladosporioides* и *T. funiculosus*, выделенных из урбанизированных территории, характеризуется достаточно высокой степенью сорбционной емкости. Наиболее высокие значения этого показателя у городского штамма *C. cladosporioides* отмечены по цинку, кадмию, марганцу, кобальту и никелю. Максимальная сорбционная емкость по меди выявлена у городского штамма *T. funiculosus*, но по свинцу, хрому и ртути – у штамма этого же вида с месторождения Албын (табл.). Вероятно, проявляются генетические адаптации грибов, обусловленные экохимическими характеристиками места их обитания.

Таким образом, изученная способность мицелиальных грибов к сорбции металлов из водных растворов показала, что в целом штаммы микроскопических грибов, выделенные из местообитаний с высокой антропогенной нагрузкой (урбанизированные почвы) обладали более высокими сорбционными свойствами в отношении ряда токсичных тяжелых металлов. При сравнении представителей разных родов обнаружено, что более высокими сорбционными свойствами обладали микромицеты pp. *Cladosporium* и *Talaromyces*.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-06-00151.

Литература

1. Грачева Н.В. Химическая модификация природных полимеров меланинов гриба *Inonotus obliquus* (Чага) с целью получения высокоактивных антиоксидантов. Автореф. дис. кандидата технических наук: 02.00.06 / Волгоградский гос. технич. ун-т. Волгоград, 2014. 128 с.
2. Морозкина Е.В., Слуцкая Э. С., Фёдорова Т.В. и др. Экстремофильные микроорганизмы: биохимическая адаптация и биотехнологическое применение (обзор) // Прикладная биохимия и микробиология. 2010. том 46. № 1. С. 5-20.
3. Феофилова Е.П. Клеточная стенка грибов: современные представления о составе и биологической функции // Микробиология. 2010. Т. 79. № 6. С. 723-733.
4. Шумилова Л.П., Куимова Н.Г., Терехова В.А., Александрова А.В. Разнообразие и структура комплексов микроскопических грибов в почвах города Благовещенска // Микология и фитопатология. 2014. № 4. С. 240-247.
5. Шумилова Л.П. Биоразнообразие микромицетов в горных буротаежных почвах севера Амурской области // Чтения памяти академика К.В. Симакова: Всероссийская научная конференция, 24-25 нояб. 2015 г., Магадан: [матер. докл.]. Магадан: ООО «Типография», 2015. С. 169-171.
6. Шумилова Л.П. Анаморфные грибы в отвалах законсервированного хвостохранилища // Экология родного края: проблемы и пути решения: Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием, 28-29 апр. 2016., Киров: [сб. докл.]. Киров: ООО «Радуга- ПРЕСС», 2016. Кн. 1. С. 173-175.
7. Fogarty R., Tobin J. Fungal melanins and their interactions with metals // Enzyme and Microb. Technol. 1996. V. 19. № 4. P. 311-317.
8. Gadd G.M. Metals and microorganisms: a problems of definition // FEMS Microbiol. Lett. 1992. V 100. P. 197-204.
9. Grass, G., Grobe, C., Nies, D.H. Regulation of the *cnr* cobalt and nickel resistance determinant from *Ralstonia* sp. Strain CH34 // J. Bacteriol. 2000. V.182. № 5. 1390-1398.
10. Nies D.H. Microbial heavy-metal resistance // Appl. Microbiol. Biotechnol. 1999. Vol. 51. № 6. P. 730-750.
11. Pavlova L.M., Radomskaya V.I. Biomineralization of precious metals // Biogenic-Abiogenic Interactions in Natural and Antropogenic Systems. – Olga Frank Kamenetskaya, Elena Panova, Dmitry Vlasov (Editors) / Lecture Notes in Earth System Sciences. 2016. Springer. P. 15-27.
12. Pedersen K. Exploration of deep intraterrestrial microbial life: current perspectives // FEMS Microbiology Letters. 2000. № 185, P. 9-16.

SPECIES COMPOSITION AND STAND STRUCTURE IN CONIFEROUS FORESTS IN NORTHERN JAPAN RELATED SOIL SUBSTRATE

Tatsuyuki Seino

Ikawa Forest, Agriculture and Forestry Research Center, Faculty of Life and Environmental Sciences,
University of Tsukuba

1. Introduction

Conifers in northern hemisphere were dominated in subalpine zone by climatic condition. In addition, conifers were also dominated on specific soil substrate such as serpentine, volcanic ash, lava flow, and rocky areas [1]. In terms of mechanism of species dominance, soil substrate is one of the important factors to regulate species composition and stand structure under same climate condition [2, 3]. The aim of this study is to describe the effect of soil substrate on species composition and stand structure of coniferous forest in northern Japan under same climatic condition, and to report a case in the northern coniferous forest of Japan.

2. Study sites and methods

The study was carried out in the Teshio Experimental Forest of Hokkaido University. Soil substrate of the Teshio Forest is different within the forest, mixed distribution of sedimentary and serpentine substrate were observed [4]. The mean annual air temperature was 5.2°C, and the mean annual precipitation was 1673 mm at the weather station of the Kamiotoineppu [4]. Two research plots of 0.04 ha (20-m □ 20-m) were established on sedimentary (altitude approx. 90 m) and serpentine (altitude approx. 150 m) slopes of the Teshio Forest in 1995. The plots were divided into contiguous four 10-m □ 10-m subplots. All living trees taller larger than 2.0 m were identified, and measured trunk girth at 1.3 m from the ground, to calculate diameter at breast height (DBH, cm), and tree height (*H*, m).

3. Result and Discussion

Table 1 shows species composition and stand structure of the sedimentary substrate site. 10 species were observed in the plot. *Picea jezoensis* (Siebold et Zucc.) Carrière and *Abies sachalinensis* (F.Schmidt) Mast. were dominated with 75.3% relative basal area (RBA). Table 2 shows species composition and stand structure of the serpentine substrate site. 7 species were observed in the serpentine plot. *Picea glehnii* (F.Schmidt) Mast. and *A. sachalinensis* (F.Schmidt) Mast. were dominated with 78.8% RBA. *P. jezoensis* was not observed in the serpentine site.

Table 1. Species composition, showing number of trunks (N, 0.04 ha⁻¹), maximum DBH (cm) recorded (Dmax), maximum H (m) recorded (Hmax), basal area (BA, m² ha⁻¹), and relative basal area to the total (RBA, %) of the sedimentary site.

Species name	N	Dmax	Hmax	BA	RBA
<i>Picea jezoensis</i> (Siebold et Zucc.) Carrière	8	71.0	30.6	41.7	50.8
<i>Abies sachalinensis</i> (F.Schmidt) Mast.	8	50.5	28.8	20.1	24.5
<i>Quercus crispula</i> Blume	2	81.8	14.9	13.2	16.0
<i>Acer pictum</i> Thunb.	3	33.8	11.0	3.91	4.8
<i>Tilia japonica</i> (Miq.) Simonk.	5	27.3	19.3	2.48	0.6
<i>Sorbus commixta</i> Hedl.	5	14.3	5.8	0.17	0.6
<i>Toxicodendron trichocarpum</i> (Miq.) Kuntze	5	5.5	6.9	0.10	0.2
<i>Kalopanax septemlobus</i> (Thunb.) Koidz.	3	5.1	8.1	0.12	0.1
<i>Padus ssiiori</i> (F.Schmidt) C.K.Schneid.	1	3.7	5.4	0.03	> 0.1
<i>Chengiopanax sciadophylloides</i> (Franch. et Sav.) C.B.Shang et J.Y.Huang	1	2.2	3.8	0.01	> 0.1

Table 2. Species composition, showing number of trunks (N, 0.04 ha⁻¹), maximum DBH (cm) recorded (Dmax), maximum H (m) recorded (Hmax), basal area (BA, m² ha⁻¹), and relative basal area to the total (RBA, %) of the serpentine site.

Species name	N	Dmax	Hmax	BA	RBA
<i>Picea glehnii</i> (F.Schmidt) Mast.	5	40.9	20.6	16.2	45.8
<i>Abies sachalinensis</i> (F.Schmidt) Mast.	26	47.8	17.9	11.7	33.0
<i>Sorbus commixta</i> Hedl.	10	23.0	13.7	4.3	12.2
<i>Chengiopanax sciadophylloides</i> (Franch. et Sav.) C.B.Shang et J.Y.Huang	5	20.0	12.0	1.7	4.8
<i>Magnolia obovata</i> Thunb.	4	16.9	13.1	1.5	4.1
<i>Acer pictum</i> Thunb.	2	3.0	2.9	0.1	0.1
<i>Euonymus oxyphyllus</i> Miq. var. <i>oxyphyllus</i>	1	2.0	2.7	0.1	0.1

Fig. 1. Shows D-H relationship of sedimentary and serpentine site plots. Conifers dominated upper layers in both sites. Conifers in the sedimentary site shows continuous regeneration. On the other hand, regeneration of *P. glehnii* in serpentine site is intermittent pattern. Maximum tree height estimated from 95 percentile of upper limit of height data were 27.7 m at sedimentary site, and 16.9 m at serpentine site respectively.

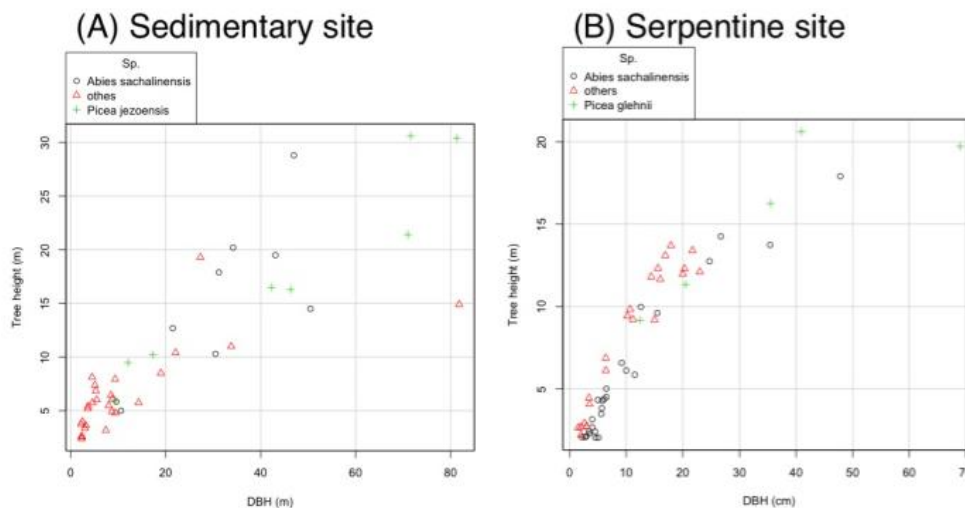


Fig. 1. D-H curves of (A) sedimentary and (B) serpentine site.

Differences in species composition and stand structure were confirmed. *P. glehnii* is well-known as dominated on serpentine site [5, 6]. Change of species composition such as difference of the dominant spruce *P. jezoensis* versus *P. glehnii* is key species to regulate the stand structure.

References

1. Franklin, J. F. *et al.* Subalpine coniferous forests of Central Honshu, Japan. *Ecol. Monogr.* **49**, 311–334 (1979).
2. Aiba, S. & Kitayama, K. Structure, competition and species diversity in an altitude-substrate matrix of rain forest tree communities on Mount Kinabalu, Borneo. *Plant Ecol.* **140**, 139–157 (1999)
3. Vitousek, P. M., Aplet, G., Turner, D. & Lockwood, J. J. The Mauna Loa environmental matrix: foliar and soil nutrients. *Oecologia* **89**, 372–382 (1992).
4. Tatewaki, M. & Igarashi, T. Forest vegetation in the Teshio and the Nakagwa District Experiment Forests of Hokkaido University, Porv. Teshio, N. Hokkaido, Japan. *Res. Bull. Hokkaido Univ. For.* **28**, 1–192 (1971).
5. Tatewaki, M. Phytosociological study on the *Picea glehnii* forest. *Res. Bull. Hokkaido Univ. For.* **13**, 1–181 (1943).
6. Matsuda, K. Regeneration and growth in the *Picea glehnii* forest. *Res. Bull. Hokkaido Univ. For.* **46**, 595–717 (1989).

APPLICATION OF LOGISTIC REGRESSION FOR MAPPING POTENTIAL DISTRIBUTION OF *DIPTEROCARPUS* IN EAST KALIMANTAN, INDONESIA

Kota Aoyagi¹, Satoshi Tsuyuki^{1,*} and Mui-How Phua³

¹ Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo, Japan

² Faculty of Science and Natural Resources, Sabah University of Malaysia, Malaysia

*Corresponding author, email: tsuyuki@fr.a.u-tokyo.ac.jp

Introduction

Borneo is the center of diversity for many plant families including the important commercial timber tree family, the Dipterocarpaceae, with at least 267 species (Ashton 1982). This key stone family is a target of commercial practice logging and threatened by conversion of forest to other land uses. Therefore, the need to know the current distribution of dipterocarps is of upmost importance. To evaluate distribution of *dipterocarpus* in the landscape scale, macroscopic approach should be applied. Probabilistic or predictive mapping using GIS has variously been used to identify areas for conservation in landscape level, such as for conservation of owl through identification of its breeding site (Isaac et al. 2008). In this paper, we applied the logistic regression approach for evaluating the habitat suitability of *dipterocarpus* using GIS. Also using *dipterocarpus* as example, we demonstrated how herbarium specimen can be instrumental in mapping the distribution of the important tree family.

Materials and Methods

Study Area

Our study area, East Kalimantan Province, is located at the eastern part of Borneo Island. According to the statistical report of Provincial Development and Planning Agency 2010, total population of East Kalimantan was about 3,164,800. Annual rainfall is 1,500-4,500 mm and temperature fluctuates from 21 to 34°C. There are at least 267 dipterocarps in Borneo and more than 90% can be found in East Kalimantan (Ashton 1982).

Dipterocarpus data

Dipterocarpus data were collected from August 1, 2011 to September 17, 2011 at the Herbarium Wanariset, Balikpapan and the Herbarium LIPI, Bogor. Most important information was the collection point of specimens. Recent collection points have coordinates using GPS, but older specimens only contained locality name or description. So, we carefully examined the name and description of locality to ensure the collection points can be digitized with 1-minute resolution. As a result, only 49 specimens were used in the analysis.

GIS Data

Dipterocarp species have been shown to have habitat associations with both topography and edaphic factors in a number of studies (Kettle, 2010). In this study, four basic environmental factors were chosen as dependent variables; elevation, slope, soil type and rainfall. These factors were fundamental habitat factors of tree species including *dipterocarpus*. To estimate natural habitat of *dipterocarpus*, anthropogenic factors were not considered in this study.

For the factor of elevation, we used Shuttle Radar Topography Mission (SRTM; DTED-1, NASA), which was sampled at 3-arc second (approx. 90m). Elevation was reclassified into 3 classes; 0-200m, 200-400m and over 400m. Subsequently, slope was calculated from the SRTM data and reclassified into 3 classes; 0-4 degrees, 5-8 degrees and 9-12 degrees. Soil type and annual rainfall were obtained from Provincial Development and Planning Agency of East Kalimantan, Indonesia. There were 13 classes included in the soil type map, and they were reclassified to 2 classes. Annual rainfall was reclassified into 3 classes; under 2,500mm, 2,500-3,500mm and over 3,500mm.

All the factors were resampled to a pixel resolution of 1.8km (approx. 1 minute resolution) to compensate uncertainty in the location of *dipterocarpus* from herbarium's specimen.

Logistic regression analysis

Logistic regression analysis is often used to determine factors of occurrence of certain event and the resulted model predicts probability of occurrence of an event. Dependent variable is described binary, such as presence (1) / absence (0) (Syartinilia and Tsuyuki 2008). The probability of *dipterocarpus* occurrence at pixel i , P_i , is written as follows,

$$P_i = \frac{1}{1 + \exp [-(\beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_{ji})]} \quad (1)$$

where, P_i : probability of *dipterocarpus* occurrence at pixel i , β_0 : constant,

x_{ji} : habitat factors at pixel i , β_j : coefficients for x_j , k : number of variables.

In order to carry out the logistic regression analysis, presence data and absence data of *dipterocarpus* are needed. We used the collection point of *dipterocarpus* specimen from herbarium as presence data. Herbarium specimen is the evidence that *dipterocarpus* tree existed at the collection point. Absence data is the evidence that the tree cannot grow in a particular place. However, it is difficult to acquire such data because even if there is no *dipterocarpus* tree found at a particular place, it is difficult to be certain whether 'the absence' is actually attributed to unsuitable habitat or anthropogenic activities that have removed the trees. Therefore, we can only determine 'pseudo-absence' data from randomly generated point data in East Kalimantan by setting the absent conditions based on the environmental factors except slope. Finally, 130 points were selected as pseud-absence data.

We carried out logistic regression analysis with the presence and pseudo-absence data to estimate the probability of occurrence of *dipterocarpus*. The occurrence probability value ranged between from 0 to 1; unsuitable and most suitable for *dipterocarpus*. Therefore, the occurrence probability was also the habitat suitability model for *dipterocarpus*.

Results and Discussions

Habitat suitability modeling using logistic regression

From the result of logistic regression analysis, we decided to estimate the occurrence probability of *dipterocarpus* (P_i) with all the variables as follows,

$$P_i = \frac{1}{1 + \exp [-3.88 - 1.92x_{elv} - 0.88x_{slp} + 4.95x_s]} \quad (2)$$

where, x_{elv} : elevation, x_{slp} : slope, x_s : soil type, x_{rf} : rainfall.

Habitat suitability model of *dipterocarpus*

Habitat suitability model of *dipterocarpus* was generated by assigning the coefficient values on the environmental factors using TNTmips (MicroImages, USA). Fig. 1 shows the occurrence probability of *dipterocarpus* obtained by applying the equation (2). Dark green and dark brown colors indicate the highest and lowest occurrence probability of *dipterocarpus*, respectively. Among the four environmental factors, rainfall and soil type were found the main factors that influenced the occurrence of *dipterocarpus* in East

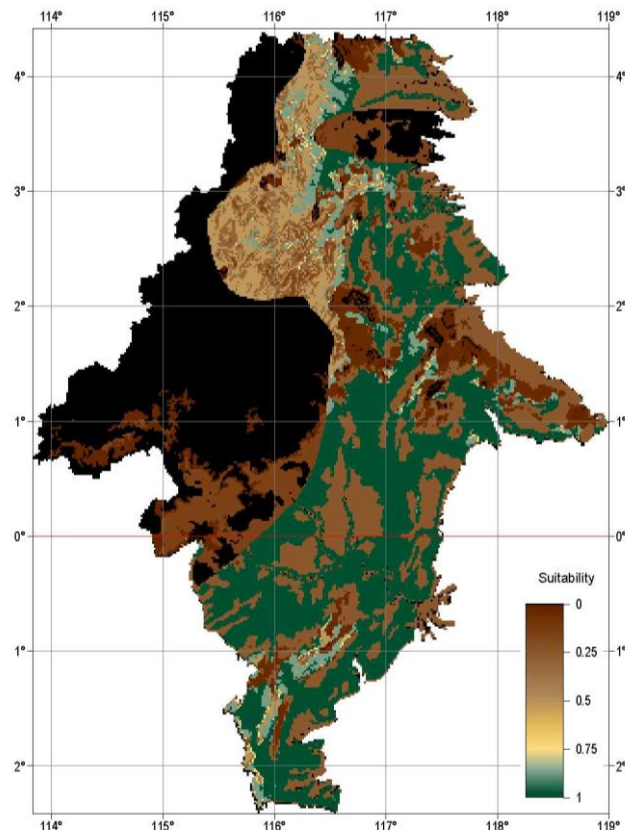


Fig. 1. Habitat suitability model of *dipterocarpus*

Kalimantan. Dipterocarps are mostly concentrated in aseasonally wet lowland evergreen forest (Ashton 1995). With a randomly collected specimen data used as presence data (n=49), *dipterocarpus* was found in wet area but less than 3,500mm of annual rainfall. The western part of East Kalimantan (dark brown in Fig. 1) was the wettest area. Dipterocarps are found on well-drained soils (Ashton 1995). Soil type was also an important factor that influenced the occurrence of *dipterocarpus*. Occurrence probability of *dipterocarpus* was almost ignorable at poor soils of podsol and cambisol.

Dipterocarps are often found at altitudes below 800m (Ashton 1995). Only some ten dipterocarp species or less than 4% of all dipterocarp species in Borneo are confined to montane and submontane environments (Ashton 2004). Elevation was also a significant factor to the occurrence of *dipterocarpus*. As the reason why slope was only marginally important in the logistic model, a possible explanation is because of the smoothing effect of resampling of the SRTM elevation data from 90m to 1.8 km. Slope calculated from the resampled elevation data may not be the nearest representation of the actual slope of the land surface.

Conclusion

Dipterocarpaceae is an important timber family that is fast disappearing due to over-harvesting. We demonstrated the use of herbarium species occurrence data in GIS for evaluating the occurrence of *dipterocarpus*, one of the genera in Dipterocarpaceae. We predicted the potential distribution of *dipterocarpus* in East Kalimantan. This approach is potentially useful to forest planners because it can greatly reduce the need of field work in forest management and conservation planning of Dipterocarpaceae as well as other important tree families.

Acknowledgement

This study was funded by Asia-Pacific Network for Global Change Research (ARCP2010-02CMY-Phua). We are grateful to herbarium staffs of Samboja and Cibinong for their advice and support.

References

- Ashton PS. (1982) Dipterocarpaceae. Flora Malesiana Series I 9: 237-552.
- Ashton PS. (1995) Biogeography and Ecology. In: Tree Flora of Sabah and Sarawak (Soepadmo E, Wong KM, eds). Sabah Forestry Department, Forest Research Institute of Malaysia and Sarawak Forestry Department, Kuala Lumpur, pp 43–51.
- Ashton PS. (2004) Dipterocarpaceae. In: Tree Flora of Sabah and Sarawak 5 (Soepadmo E, Saw LG, Chung RCK, eds.). Sabah Forestry Department, Forest Research Institute of Malaysia and Sarawak Forestry Department, Kuala Lumpur, pp 63-388.
- Isaac B, Cooke R, Simmons D, Hogan F. (2008) Predictive Mapping of Powerful Owl (*Ninox strenua*) Breeding Sites Using Geographical Information Systems (GIS) in Urban Melbourne, Australia. Landsc. Urb. Plann. 84: 212-218.
- Kettle Chris J. (2010) Ecological Considerations for Using Dipterocarps for Restoration of Lowland Rainforest in Southeast Asia. Biodivers. Conserv. 19: 1137-1151.
- Syartinilia, Tsuyuki S. (2008) GIS-based Modeling *Javan Hawk-Eagle* Distribution Using Logistic and Autologistic Regression Models. Biol. Conserv. 114: 756-769.

МЕТОДИКИ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ, ЭКОНОМИКА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

МОДИФИКАЦИЯ ВЕРХОВОГО ТОРФА С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ЕСТЕСТВЕННОЙ СПОСОБНОСТИ К СОРБЦИИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Гиренко И.В.¹, Савченко И.Ф.¹, Савченко Т.А.¹, Гиренко А.В.²

¹ Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск

² ФГБГОУ ВО БГПУ, г. Благовещенск

В практике широко применяют физическую адсорбцию, обусловленную Ван-дер-Ваальсовыми силами, при которой соединения не подвергаются химическому изменению. Величина адсорбции зависит от удельной площади пор адсорбентов. Например активные угли имеют широкий диапазон удельной поверхности от 300 до 1600 м²/г. Это значит, что качество адсорбентов зависит от сырья и способа его переработки. В этой связи понятен интерес к природному сырью для производства сорбентов, так как от их свойств зависит в частности здоровье населения. Например, очистка питьевой воды до потребительских кондиций может быть осуществлена благодаря фильтрации через активный уголь. Поэтому можно выделить две основных тенденции в проблеме очистки стоков и выбросов:

- разработка технологий специальных эффективных адсорбентов узкого диапазона применения;
- поиск, изучение возможности применения материалов растительного происхождения в естественном состоянии или с незначительными издержками для улучшения их адсорбционных свойств в целях очистки стоков.

В регионах Верхнего Приамурья таким сырьем для применения в натуральном и модифицированном виде являются моховые покровы болот, сфагновый очес и слаборазложившийся сфагновый торф. Самым распространенным и доступным ресурсом является сфагновый очес, образованный в основном произрастающими на болотах тремя видами сфагновых мхов: сфагнумом бурым, сфагнумом магелланским, сфагнумом ленским.

В естественном состоянии эти мхи обладают большой пористостью, что обеспечивает им высокую влагоемкость до 40 г воды на 1г сухого вещества. Образованный этими мхами торф со степенью разложения 5-10% сохраняет эти способности.

Другая группа перспективных растений представлена зелеными мхами родов дрепанокладус, каллиергон и политрихум. Они в покрове верховых болот занимают до 30% поверхности. Влагоемкость их несколько ниже - 15-20-ти кратная к абсолютно сухой массе. Торф из этих мхов также влагоемок.

Третья группа растений, имеющих высокие сорбционные свойства – это грибы, лишайники, водоросли. Всем известна способность грибов поглощать из атмосферы аэрозоли тяжелых металлов, поэтому существует запрет собирать грибы вдоль дорог с интенсивным движением автомобильного транспорта.

Все перечисленные растительные ресурсы могут применяться для обеззараживания территории и акватории разливов нефтепродуктов в виде набивок для фильтров из сфагнумов и других мхов и слаборазложившегося (до 5-10 %) верхового торфа. Перспективным направлением в производстве эффективных адсорбентов должно стать модифицирование мхов, очеса из них и слаборазложившегося верхового торфа. Это направление в технологии обосновывается наличием в составе этого сырья таких веществ, как полисахарид сфагнол (аналог хитина), лихенин, маннаны и хитин. Несмотря на относительно малое содержание этих полисахаридов в биомассе мхов, грибов, лишайников их активация может вызывать синергетический эффект и при незначительных затратах увеличить адсорбционную способность до приемлемой на практике.

Для модификации нами взяты образцы сфагнового и зеленого мхов, лишайника (ягеля) из сфагнового очеса верхового болота, расположенного на левобережье залива Дуткан Зейского водохранилища. Две пробы *Sphagnum fuscum* и по одной *Polytrichum commune* и *Cladonia species*. Исходя из предположения о наличии хитиноподобных веществ во мхах и лишайниках [1], их обработку проводили по общей схеме получения хитинов [2], которая включала деминерализацию щелочью (NaOH), депротеинирование (HCl, NaOH), обезжиривание (детергенты и C₂H₅OH), удаление пигментов. Схема технологического процесса приведена на рис. 1.

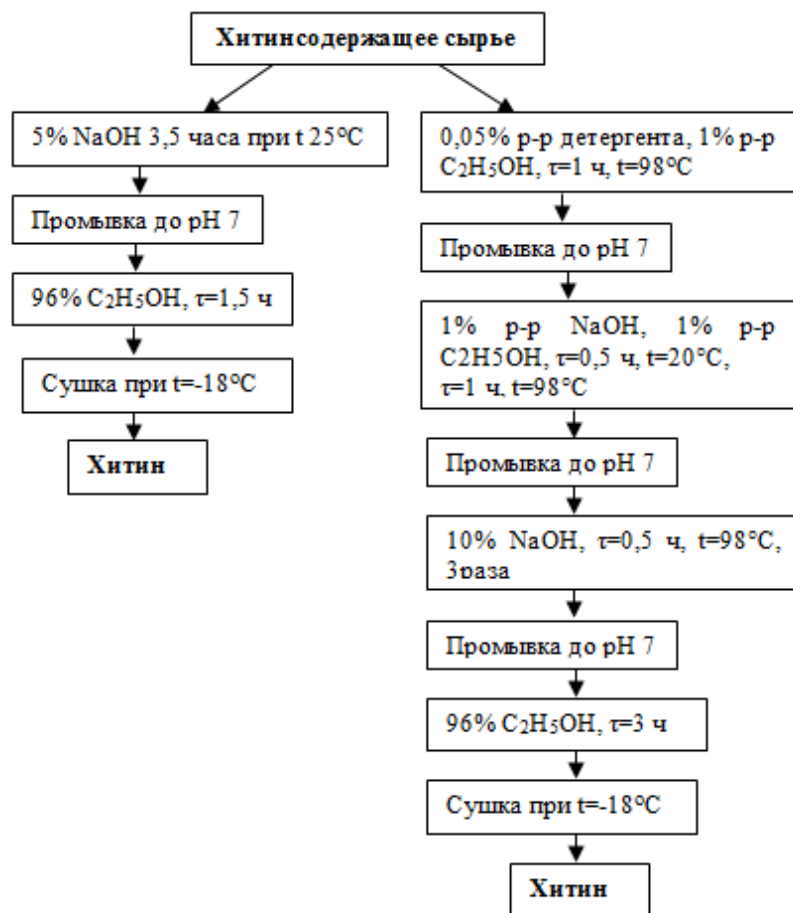
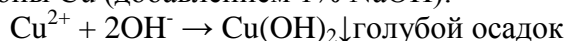


Рис. 1. Этапы процесса получения хитина.

Л.Ф. Горовой и В.Н. Косяков в [3] рекомендуют изучать сорбцию тяжелых металлов на элементах подгруппы меди (Cu, Ag, Au). При этом обращают внимание на увеличение сорбционной способности катионов серебра и золота в сравнении с медью, т.е. эффективность сорбции зависит от ионного радиуса сорбата.

Для определения сорбционной способности исследуемых образцов брали навески в 1г и помещали в пластиковые стаканы, заливали водным раствором CuSO₄ (V=25мл; C=0,01; 0,05; 0,1 моль/л; pH=5, t=21 °C) и оставляли для установления химического равновесия в течение 5 суток. Наличие катионов Cu в растворах после сорбции определяли качественной реакцией на катионы Cu (добавлением 1% NaOH):



При концентрации раствора CuSO₄ 0,01 моль/л небольшой осадок был только в пробе 3 (лишайник), при 0,05 моль/л CuSO₄ – осадок в пробе 3, при увеличении концентрации CuSO₄ до 0,1 моль/л осадок появляется во всех пробах. По объему получившегося осадка была установлена следующая последовательность: зеленый мох исходный (необработанный) □ проба 3 (лишайник) □ проба 2 (сфагнум) □ проба 4 (зеленый мох). Очевидно, что образцы 2 и 4 обладают большей сорбционной способностью. Этот показатель близок к результату [5].

Учитывая перспективы развития в Приамурье цветной металлургии, нефтехимии, топливной энергетики производство адсорбентов из растительности верховых болот будет востребовано. Востребованы будут и разработки технологий повышения качества таких адсорбентов.

Верхнее Приамурье располагает обширными и доступными ресурсами этого уникального сырья для производства фильтров очистки промышленных и бытовых стоков от тяжелых металлов. Нами рекомендуется использовать для заготовки такого сырья 40 месторождений верховых болот, расположенных вдоль БАМа, 12 месторождений торфа на Транссибирской ЖД. Схема их географического размещения показана на рисунке 2.

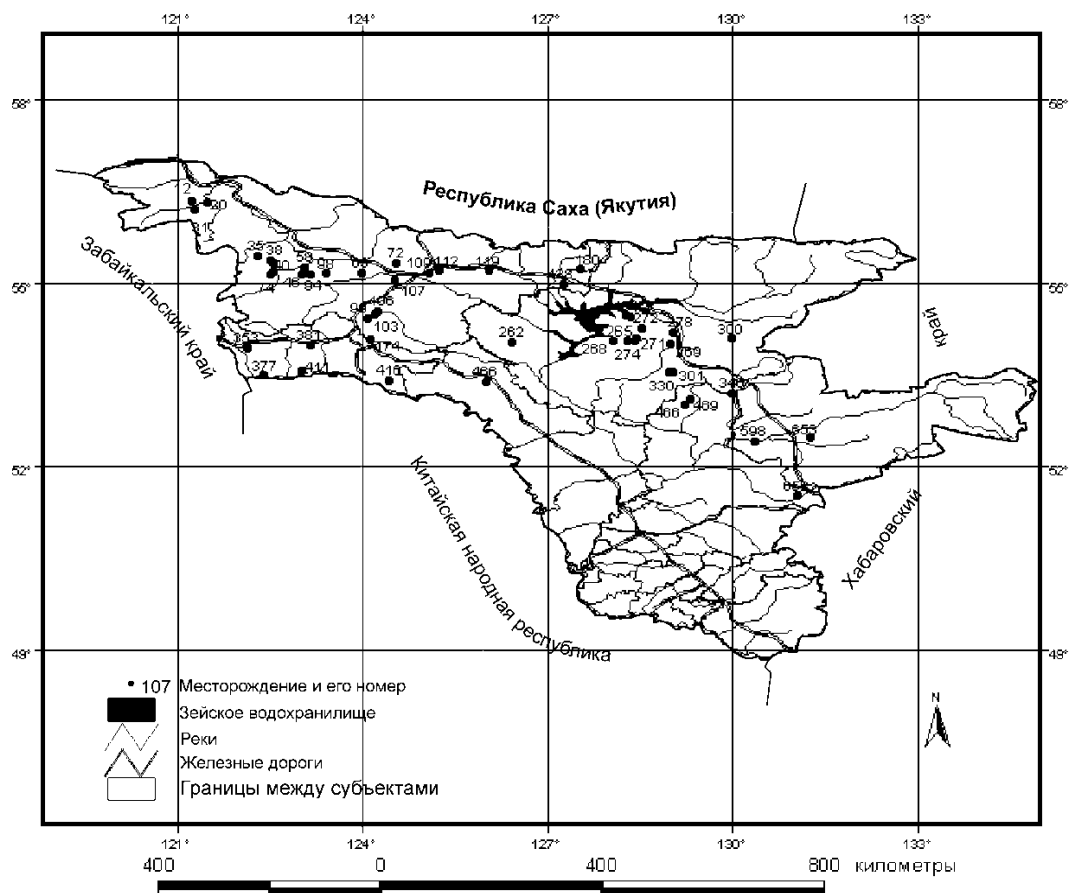


Рис. 2. Географическое размещение верховых болот, содержащих ресурсы растительного сырья.

Заготовку сырья на болотных массивах можно вести по способу, предложенному [4].

Литература

1. Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение / Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. – М.: Наука, 2002. – 368 с.
2. Юдина Н.В., Писарева С.И., Зверева А.В. и др. Полисахариды из торфов и мхов. // Химия растительного сырья. 1999. № 4. С. 97-100.
3. Пат. 2043995 Российская Федерация, МПК⁷ C12P19/04, C08B37/08. Способ получения глюкан-хитозанового комплекса / А.Я. Тесленко [и др]; Санкт-Петербург. ВНИИ пищевых ароматизаторов, кислот и красителей.
4. Савченко И.Ф., Гиренко И.В., Способ разработки глубоководных торфяников Приамурья без предварительного осушения //Горный журнал. 2013. № 2. С. 57-59.

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ЦЕОЛИТОВ ВАНГИНСКОГО И КУЛИКОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ АМУРСКОЙ ОБЛАСТИ

В. А. Демчук, Б. Б. Калиниченко

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск

Изучение и использование цеолитов активно развиваются уже многие годы. Интерес к цеолитам был вызван главным образом их способностью пропускать молекулы определенного размера. Создание синтетических цеолитов привело к их массовому применению в качестве молекулярных сит и носителей катализа [1]. Однако не снизился и интерес к природным цеолитам, поскольку это сырье является дешевым и доступным. Среди сравнительно новых применений цеолитов можно отметить его использование для изготовления пористых теплоизолирующих материалов [2], получение износостойких композиций для изготовления деталей машин в нефтяной промышленности и т.д. В последние годы интерес вызывает применение цеолитов в качестве матричных материалов для иммобилизации радиоактивных веществ.

Традиционно цеолит использовали в виде порошка, но в последнее время появился интерес к получению макроскопических цеолитовых заготовок в виде дисков, таблеток, цилиндров и более сложных форм. Методы спекания цеолитов разнообразны. В одних случаях спекание проводится с использованием плазменных технологий, в других используется нецеолитовое связующее, в качестве которого выступают кремнезем, глинозем и глины. При спекании цеолитов весьма важным становится вопрос о термической устойчивости цеолитов, которой и посвящена настоящая статья.

В Амурской области находятся несколько крупных месторождений цеолитов. Наиболее разведанными месторождениями являются Куликовское и Вангинское. Их химический и минералогический состав исследованы, например, в работе [3]. Целью данной работы является изучение термостойкости цеолитов этих месторождений.

Особенность сырьевых материалов этих месторождений – высокое соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 5$, что указывает на их стойкость к агрессивным средам и стабильность при повышенных температурах [1]. Однако технологические особенности руд изучены не полностью.

Природные цеолиты весьма разнообразны по составу даже в пределах одного месторождения, поэтому стоит вопрос о способах очистки и обогащения природных цеолитов. Для получения цеолитовых концентратов нами использовался близкий по технической сущности метод, подобный описанному в работе [4]. Схема обогащения (рис. 1) включала следующие операции: измельчение, разделение на классы крупности, обесшламливание, ультразвуковую обработку, магнитную сепарацию.

Исходный продукт засыпали в шаровую мельницу для измельчения и после разделения по классам крупности обесшламливали водой. Из пробы отмывали шламовые частицы размером менее 0,05 мм. Обесшламленный продукт подвергали ультразвуковому воздействию в водной среде. Отмученный осадок высушивали при температуре 150 °С и направляли на магнитную сепарацию, где происходило разделение на магнитную и немагнитную фракции. Немагнитная фракция представляла собой цеолитовый концентрат. Структурные свойства природного сырья изучали методами рентгеновской дифракции. Для исследования использовали $\text{CuK}\alpha$ -излучение с Ni-фильтром. На рисунке 2 представлены дифрактограммы цеолита Вангинского месторождения до и после обогащения. На дифрактограммах исходного сырья идентифицируются пики клиноптилолита, а также ряд максимумов в области углов 2θ , равных 30...40°, что указывает на присутствие глинистых материалов структуры каолинитов. Отсутствие этих максимумов после обогащения (рис. 2) подтверждает данное предположение.

При использовании сорбционных и каталитических свойств природных цеолитов существенную роль играет их термостойкость. Это связано с необходимостью сохранять

устойчивость в условиях, необходимых для процессов регенерации и активации. Цеолиты, разрушающиеся при температурах, не превышающих 300 – 400 °С, не могут использоваться в многоцикловых режимах, что ограничивает их возможности. Установлена закономерность: чем больше в цеолите соотношение $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$, тем выше его термическая стабильность. Однако попытки найти корреляцию между стабильностью и содержанием кремнезема не привели к положительным результатам. Вероятно, это связано с одновременным влиянием других факторов – особенностей структуры, обменных катионов, паров воды, а также других особенностей, характерных для данного месторождения.



Рис. 1. Схема обогащения цеолитсодержащего сырья

Для исследования термостойкости структуры цеолитов Вангинского и Куликовского месторождений обогащенное сырье нагревали в муфельной печи до заданной температуры с интервалом 100 °С и выдерживали в течение 15 мин. Разрушение структуры фиксировали по исчезновению пиков, характерных для цеолитов данного месторождения. Результаты рентгенофазового анализа (РФА) при разных температурах представлены на рисунке 3, 4.

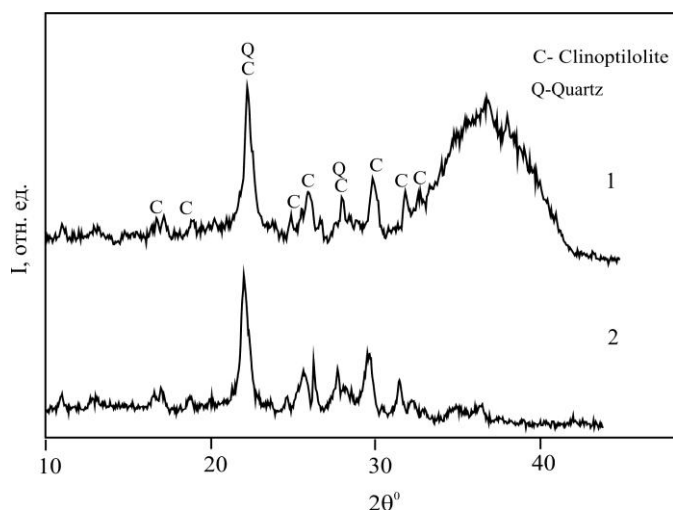


Рис. 2. Рентгенограммы цеолитовой пробы Вангинского месторождения Амурской области: 1 – до обогащения; 2 – после обогащения

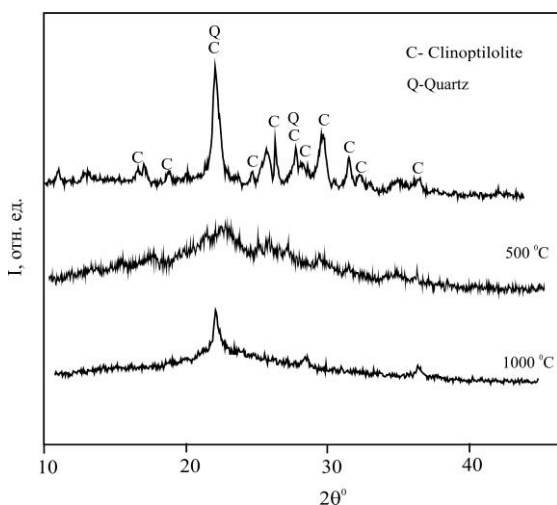


Рис. 3. Рентгенограммы температурной зависимости структуры цеолитов Вангинского месторождения Амурской области. Температура термообработки указана на рентгенограммах

По данным РФА, исследуемые образцы различны как по составу, так и по термическим свойствам. На рентгенограммах образцов Куликовского месторождения кроме морденита просматриваются дифракционные максимумы кварца и доломита. Кроме того, образцы рассматриваемых месторождений имеют различную термостойкость. Так, для Вангинского месторождения исчезновение пиков, характерных для клиноптилолита, наблюдается уже при 500 °С. Дальнейшее повышение температуры до 1000 °С приводит к выделению фазы кварца в форме α -кristобалита. В то же время результаты РФА образцов Куликовского месторождения показывают присутствие структуры морденита даже при 1000 °С.

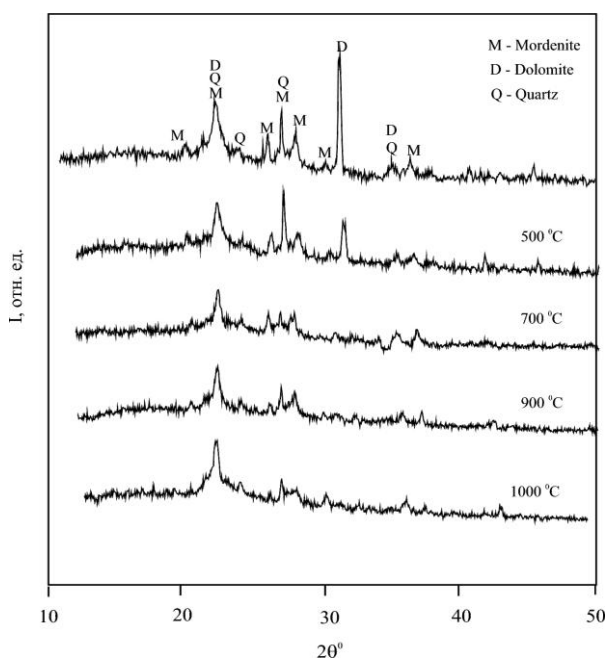


Рис. 4. Рентгенограммы температурной зависимости структуры цеолитов Куликовского месторождения Амурской области. Температура термообработки указана на рентгенограммах

Таким образом, рентгенофазовый анализ устойчивости структуры цеолитов при нагревании показал, что сырье Куликовского месторождения является перспективным материалом для производства сорбентов и катализаторов, работающих в условиях высоких температур, а также для получения макроскопических цеолитовых заготовок, используя технологию спекания.

Схема обогащения, представленная в данной работе, является эффективным методом для получения цеолитового концентрата.

Литература

1. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. Кн.1 / под ред. Дж. Рабо. М.: Мир, 1980. 508 с.
2. Казанцева Л. К. Особенности изготовления пеностекла из цеолитщелочной шихты // Стекло и керамика, 2013. № 8. С. 3-7.
3. Рогулина Л. И., Юрков В. В. Особенности минерального состава цеолитов Амурской области // Литосфера, 2006. № 1. С. 149 – 157.
4. Пат. RU 2455073 C1, МПК B03B 7/00. Способ обогащения цеолитсодержащего сырья / А. Н. Хатькова, К. К. Размахнин, заявл. 08.11.2010; опубл. 10.07.2012 // Бюл. 2012. № 19.

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ ИЗ КАОЛИНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Т.Ю. Еранская, В.С. Римкевич

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск

Известно, что получать оксиды алюминия из каолиновых концентратов возможно. Но большинство существующих технологий экономически не целесообразны из-за большого расходования электроэнергии, длительности технологического процесса и вредного воздействия на экологию.

Известна технология получения гидроокиси алюминия из каолиновых концентратов путем химического взаимодействия со щелочью при длительном вращении в специальных реакторах. Этот процесс может занимать от нескольких часов до нескольких суток.

В нашей технологии процесс длительного перемешивания заменен на обработку ультразвуком, который в химических реакциях играет роль катализатора, ускоряющего сам процесс взаимодействия реагентов и способствующего более полному разложению сложных соединений. Способ основан на теории ультразвукового воздействия на вещество в жидкости [1]. Эксперимент проводился в специальной лабораторной установке (рис. 1), где под действием ультразвука происходит разложение каолинита в растворе щелочи, например, в растворе едкого натра (1).



Рис. 1. Ультразвуковая установка



Под действием ультразвука происходит более быстрое разделение молекулы каолинита на ионы силикатной и алюминатной составляющих и взаимодействие ионов $(\text{Al}_2\text{O}_3)^+$ со щелочью. Полученный раствор представляет собой алюмосиликат натрия (1).

Эксперименты проводились с калином Чалганского месторождения, с содержанием Al_2O_3 37%, при различных мощностях установки от 30 до 100%, за время обработки от 15 до 90 мин., с навесками от 20 до 60 г, в 10-ти и 20-ти процентном растворе едкого натра. Параметры ограничены возможностями аппарата.

Эффективное время ультразвукового воздействия составляет не более получаса в 20-ти процентном растворе NaOH . pH раствора – не менее 11. Температура смеси за счет ультразвукового воздействия около 95°C . Что также способствует ускоренному взаимодействию.

Процесс получения $\text{Al}(\text{OH})_3$ из раствора проводился несколькими методами. Один из них – непосредственное осаждение гидроксида из раствора (2), дает незначительный выход готового продукта – 8...11% от расчетного.



Наибольший результат получен при использовании метода разложения раствора кислотой [2]. Использовалась азотная кислота. В реакции принимает участие только алюминатная часть раствора, силикатная – остается в растворе и может идти на дальнейшую переработку.

В алюмосиликатный раствор (рис. 2а) малыми порциями добавляется азотная кислота (3), вследствие чего происходит осаждение гелеобразного осадка (рис. 2б). Это аморфный гидроксид алюминия. Его количество зависит от концентрации кислоты, от щелочности и температуры раствора.



Полученную гелеобразную массу отделяли от жидкости и высушивали при температуре 60-90°C до постоянного веса. В процессе сушки эта масса превращается в псевдо кристаллическую (рис 3в). После промывки от остатков реагентов она представляет собой гидроокись алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ (рис. 3).

В зависимости от условий, в которых происходят этапы данного эксперимента (температуры, концентрации раствора и кислоты), в отдельных пробах получен результат, составляющий около 25% от расчетного. В соответствии с данными [3], выход гидроокиси алюминия без применения ультразвука – не более 20%.

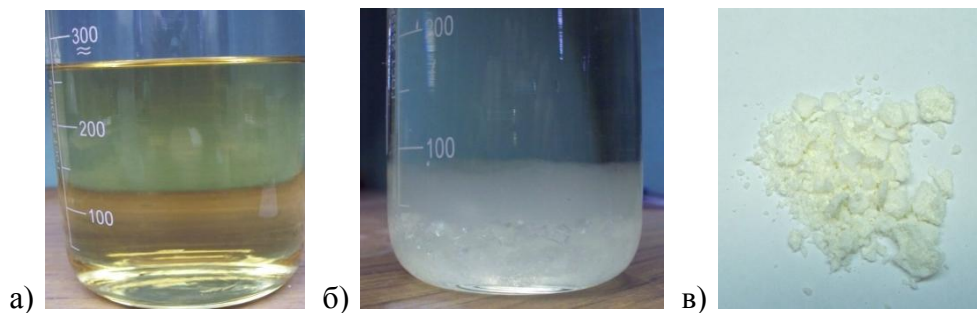


Рис. 2. Алюминатный раствор (а), гелеобразный осадок (б), высушенный осадок (в)



Рис. 3. Гидроокись алюминия

Литература

1. Л.А. Юткин. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности. Л.: Машиностроение. 1986. 253 с.
2. Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: Типография Паладин. ООО «Принта». 2010. 288 с.
3. Н.Ф. Солодкий, А.С. Шамриков, В.М. Погребенков. Минерально-сырьевая база Урала для керамической, огнеупорной и стекольной промышленности. Справочное пособие. Под редакцией проф. Г.Н. Масленниковой. – Томск: Изд-во ТПУ. 2009. 332 с.

ДИАЛКИЛДИТИОКАРБАМАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ И ПОСТ-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ ХЕМОСОРБЕНТЫ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЗОЛОТА(III) ИЗ РАСТВОРОВ

А.В. Иванов¹, О.В. Лосева¹, Т.А. Родина²

¹ Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск

² Амурский государственный университет, г. Благовещенск

Для извлечения и концентрирования благородных металлов из разбавленных технологических растворов необходим поиск новых высокоэффективных хемосорбентов. Перспективными для этих целей представляются хемосорбенты, включающие хелатные дитиогруппы и проявляющие избирательность при концентрировании ионов металлов из растворов сложного состава. Золото(III), обладая высоким сродством к сере, образует с серосодержащими лигандами устойчивые комплексы с низкими значениями произведений растворимости. Поэтому в качестве нового класса хемосорбентов представляют интерес диалкилдителиокарбаматы переходных и пост-переходных металлов, которые находят широкое применение в процессах экстракции, концентрирования и разделения металлов. Свежеосажденные дителиокарбаматные комплексы металлов характеризуются развитой поверхностью, низкой растворимостью, устойчивостью в кислых средах и высокой концентрацией дитиогрупп. Способность к эффективному связыванию золота(III) из растворов с образованием соответствующих гетерополиядерных и полиядерных комплексов, а также гетеровалентных соединений золота(III)–золота(I) (в качестве индивидуальных форм связывания золота(III) из растворов) была установлена нами для диалкилдителиокарбаматов кадмия [1–3], цинка [4–6], ртути(II) [7], железа(III) [8], висмута(III) [9, 10] и таллия(I) [11, 12].

В настоящей работе приведены обобщенные данные по хемосорбционным свойствам диалкилдителиокарбаматных комплексов таких металлов как кадмий, цинк, ртуть(II), железо(III), висмут(III) и таллий(I) общего состава $[M^{n+} - (R_2NCS_2^-)_n]_m$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, iso-C_3H_7, C_4H_9, iso-C_4H_9$; $R_2 = (CH_2)_5, (CH_2)_6, (CH_2)_4O$) в отношении растворов золота(III) в 2М HCl. Установлено, что связывание Au^{3+} из растворов проходит с высокой эффективностью в широком интервале концентраций по механизму хемосорбции. Определена сорбционная емкость изученных комплексов. Показано, что в области относительно малых концентраций Au^{3+} хемосорбция сопровождается образованием гетерополиядерных комплексов $Au(III)$ –Cd, $Au(III)$ –Zn, $Au(III)$ –Hg(II), $Au(III)$ –Fe(III), $Au(III)$ –Bi(III), $Au(III)$ –Tl(III). Результатом связывания Au^{3+} из более концентрированных растворов является формирование полиядерных комплексов золота(III) и гетеровалентных соединений золота(III)–золота(I). Установлены и препаративно выделены индивидуальные формы связывания золота(III), молекулярные и кристаллические структуры которых разрешены методом РСА. По данным синхронного термического анализа (СТА) выявлены условия регенерации связанного золота.

Исследование зависимости степени сорбции золота(III) от времени контакта сорбентов с растворами $AuCl_3$ в 2М HCl проводили в статическом режиме. Использовались рабочие растворы с концентрациями Au^{3+} 0.004–12.882 мг/мл объемом по 10 мл и свежеосажденные сорбенты массой по 100 мг. Процесс хемосорбции протекал при комнатной температуре и перемешивании на магнитной мешалке в течение 1–90 минут. Через определенные промежутки времени из раствора отбирали по 0.1 мл раствора для определения остаточной концентрации золота. Степень извлечения (S , %) рассчитывали по формуле:

$$S = [(c - c_0)/c] \cdot 100\%,$$

где c – исходное, а c_0 – остаточное содержание золота в растворе. Концентрацию абсорбированного золота(III) определяли по этой разности. Содержание золота в растворах определяли на атомно-абсорбционном спектрометре 1 класса фирмы «Hitachi» (модель 180–50).

Осадки сорбентов уже в первые минуты контакта меняли окраску на желтую с постепенным ее углублением до желто-оранжевой в процессе насыщения и одновременным обесцвечиванием рабочих растворов. Это свидетельствует об изменении химического состава

сорбентов и образовании новых соединений в исследуемых сорбционных системах. По данным электронной микроскопии связывание Au^{3+} сопровождается кардинальным переформированием осадков хемосорбентов с изменением, как формы, так и размера частиц (рис. 1а, б). Энергодисперсионные спектры, характеризующие элементный состав комплексов до и после насыщения, отражают в последнем случае, наряду с сигналами С, S, N, появление дополнительных сигналов, обусловленных присутствием атомов Au и Cl (рис. 1а', б').

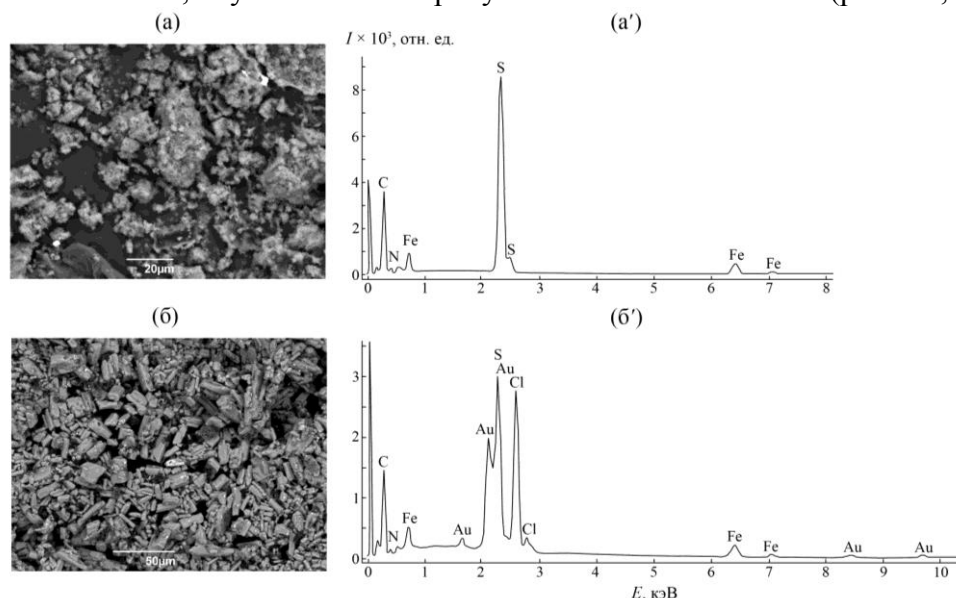
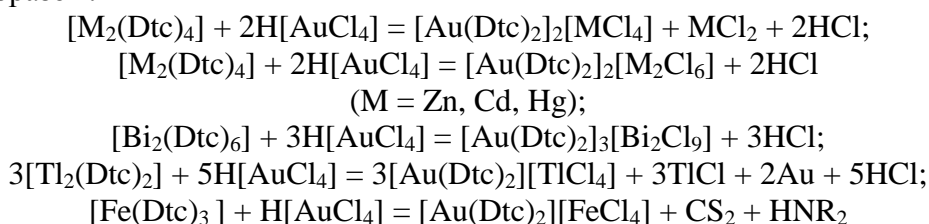


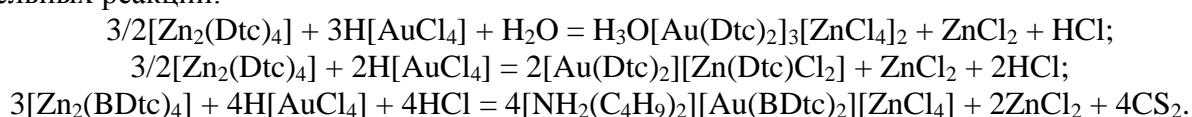
Рис. 1. Размер и форма частиц (а, б), энергодисперсионные спектры (а', б') комплексов $[\text{Fe}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_3]$ (а, а') и $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2][\text{FeCl}_4]_n$ (б, б').

Связывание золота(III) из растворов свежесажженными дитиокарбаматами (Dtc) металлов протекает в широком диапазоне концентраций с высокой эффективностью, степень хемосорбции варьируется от 82.87 до 99.99%. В области относительно малых концентраций результатом хемосорбционного взаимодействия являются гетерополиядерные комплексы ионного типа, гетерогенные реакции образования которых могут быть представлены следующим образом:



Из приведенных уравнений реакций следует, что в большинстве случаев взаимодействие формально сводится к связыванию молекулы AuCl_3 каждым моноядерным фрагментом комплекса-хемосорбента и не сопровождаются выходом ионов тяжелых металлов в раствор. (Для комплексов таллия(I) связывание золота(III) сопровождается окислительно-восстановительным процессом).

Кроме основных комплексов в числе продуктов реакций идентифицирован и препаративно выделен ряд побочных веществ, что указывает на возможность протекания параллельных реакций:



В области высоких концентраций, вследствие ионного обмена, происходит полное замещение ионов металла на ионы Au^{3+} , что приводит к образованию полиядерных комплексов золота(III) ионного $[\text{Au}(\text{Dtc})_2][\text{AuCl}_4]$, $[\text{Au}(\text{Dtc})_2]\text{Cl}$ или молекулярного $[\text{Au}(\text{Dtc})\text{Cl}_2]$ строения:



Кристаллические, молекулярные супрамолекулярные структуры препаративно выделенных новых соединений установлены по данным РСА. Структуры ионных комплексов построены из комплексных катионов $[Au(S_2CNR_2)_2]^+$ и анионов $[MCl_4]^{2-}$, $[M_2Cl_6]^{2-}$ ($M = Zn, Cd, Hg$), $[Bi_2Cl_9]^{3-}$, $[Bi_3Cl_{12}]^{3-}$, $[TiCl_4]^-$, $[FeCl_4]^-$, $[AuCl_4]^-$ или Cl^- . В каждом комплексном катионе атом золота S, S' -бидентатно координирует два Dtc лиганда, что приводит к образованию двух четырехчленных малоразмерных металлоциклов $[AuS_2C]$ с золотом в роли спироатома. Значения межатомных расстояний $Au \cdots C$ и $S \cdots S$, лежащие в диапазоне 2.82–2.93 Å, значительно меньше сумм ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих пар атомов: 3.36 и 3.60 Å [13]. Кроме того, торсионные углы $AuSSC$ и $AuSCS$, близкие к 180° , указывают на копланарное расположение атомов в группировках $[AuS_2C]$. Оба эти обстоятельства свидетельствуют о высокой концентрации π -электронной плотности и проявлении *транс*-аннулярного взаимодействия внутри циклов. Геометрия хромофоров $[AuS_4]$ близка к плоско-тетрагональной, чему соответствует низкоспиновое dsp^2 -гибридное состояние золота(III). Группировки C_2NCS_2 дитиокарбаматных лигандов также практически плоские ввиду проявления мезомерного эффекта.

В составе большинства комплексных анионов гетероядерных соединений металл-комплексобразователь (Zn, Cd, Hg, Fe, Ti) находится в искаженно-тетраэдрическом окружении четырех атомов хлора (состояние sp^3 -гибридизации). Исключение составляют комплексы золота(III)-висмута(III), в которых висмут формирует искаженно-октаэдрическое окружение из шести атомов хлора (с терминальной и мостиковой функцией), чему соответствует sp^3d^2 -гибридное состояние комплексобразователя. Комплексные анионы $[AuCl_4]^-$ с низкоспиновым dsp^2 -гибридным состоянием золота(III) характеризуются плоско-тетрагональным строением. Молекулярные комплексы характеризуются смешанной координационной сферой, в состав которой, наряду с Dtc лигандом входят два атома хлора, с формированием плоско-тетрагональных *цис*- $[AuS_2Cl_2]$ хромофоров.

Многообразие формируемых структур связано с проявлением структурной неэквивалентности как комплексных катионов, так и анионов. В большинстве соединений комплексные катионы представлены двумя, тремя, четырьмя, пятью и даже тринадцатью изомерными формами. Кроме того, в ряде соединений анионная часть также представлена двумя, тремя или шестью изомерными комплексными анионами. Характер структурных различий между ионами, проявляющийся в значениях длин связей и валентных углов, позволяет рассматривать их как конформационные изомеры.

В структурной самоорганизации комплексов на супрамолекулярном уровне определяющую роль играют относительно слабые взаимодействия невалентного типа: водородные связи, вторичные $Au \cdots S$, $Au \cdots Cl$, $S \cdots Cl$, $Cl \cdots Cl$ и аурофильные $Au \cdots Au$ связи. Результатом таких взаимодействий является формирование изолированных биядерных $[Au_2\{S_2CNR_2\}_4]^{2+}$, трехъядерных $[Au_3\{S_2CNR_2\}_6]^{3+}$, пятиъядерных $[Au_5\{S_2CNR_2\}_{10}]^{5+}$ катионов, биядерных $[Au_2Cl_8]^{2-}$ анионов, линейных и зигзагообразных полимерных цепей, по длине которых чередуются изомерные моноядерные катионы, моноядерные и биядерные катионы, катионы и анионы, а также формирование 2D-полимерных сеток и складчатых слоев. Своеобразие некоторых супрамолекулярных структур обусловлено присутствием в кристаллических решетках внешнесферных сольватных молекул: $CO(CH_3)_2$, $CHCl_3$, C_2H_5OH или H_2O .

Для определения условий регенерации сорбированного золота термические свойства полученных комплексов были исследованы методом СТА с одновременной регистрацией кривых ТГ и ДСК. Многостадийные процессы термических превращений соединений включают одновременный термолиз катионной и анионной части комплексов с высвобождением металлического золота и образованием промежуточных продуктов термодеструкции – хлоридов, сульфидов или оксидов металлов (рис. 2). В качестве конечных продуктов термического разложения наряду с золотом установлено образование ZnS , Fe_2O_3 или Bi_2O_3 .

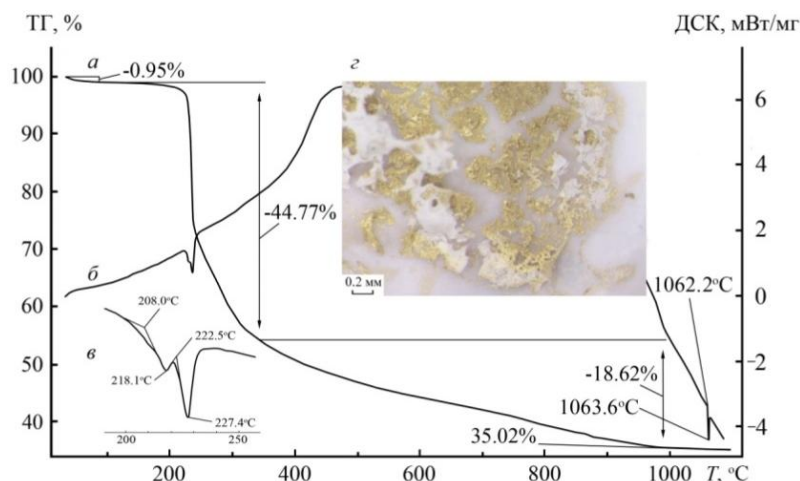


Рис. 2. Кривые ТГ (а) и ДСК (б, в) комплекса $[\text{H}_3\text{O}][\text{Au}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_6][\text{ZnCl}_4]_{2n}$ (в – низкотемпературный фрагмент ДСК при съемке в алюминиевом тигле).

При термолизе полиядерных комплексов золота(III) и гетерополиядерных комплексов золота(III)-кадмия, золота(III)-ртути(II), золота(III)-таллия(III) основным конечным продуктом является восстановленное элементное золото (рис. 3).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Президиума ДВО РАН (проект № 15–I–3–001) и Министерства образования и науки РФ (проект № 1452.2014/9).

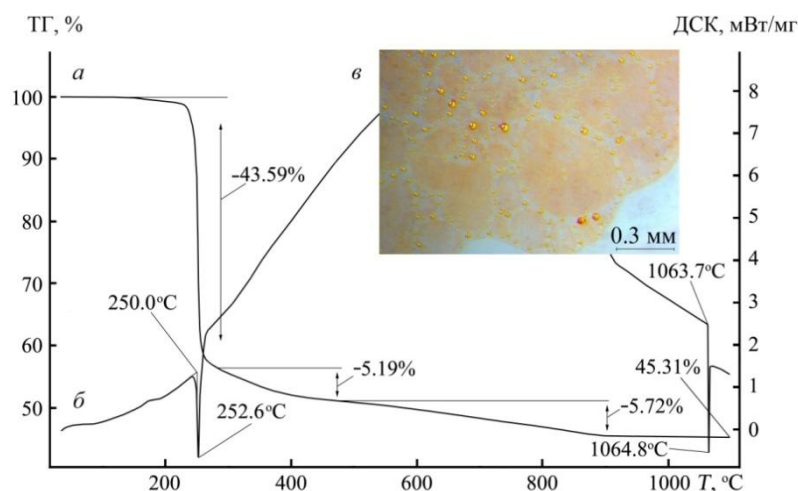


Рис. 3. Кривые ТГ (а) и ДСК (б) комплекса $[\text{Au}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_6][\text{Au}_2\text{Cl}_8][\text{AuCl}_4]$. Укрупненный фрагмент дна тигля после прохождения $T_{\text{пл}}$ (в).

Литература

1. Иванов А.В., Лосева О.В., Герасименко А.В., Сергиенко В.И. Форма фиксации золота(III) при хемосорбции на ди-*изо*-бутилдитиокарбамате кадмия: структурная организация и термические свойства полиядерного комплекса состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_2\}_2]_{2n}[\text{CdCl}_4]_n$ // Докл. Акад. наук. 2009. Т. 426. № 3. С. 338–343.
2. Rodina T.A., Ivanov A.V., Gerasimenko A.V., Loseva O.V., Antzutkin O.N., Sergienko V.I. Fixation modes of gold(III) from solutions using cadmium(II) dithiocarbamates. Preparation, supramolecular structure and thermal behaviour of polynuclear and heteropolynuclear gold(III) complexes: bis(*N,N*-dialkyldithiocarbamato-*S,S'*)gold(III) polychlorometallates, $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]_n\text{X}$ ($n=1$: $\text{X} = [\text{AuCl}_4]^-$; $n=2$: $\text{X} = [\text{CdCl}_4]^{2-}$, $[\text{Cd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$) // Polyhedron. 2012. V. 40. № 1. P. 53–64.
3. Родина Т.А., Лосева О.В., Герасименко А.В., Иванов А.В. Форма связывания золота(III) в

- хемосорбционной системе $[\text{Cd}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]_n - [\text{AuCl}_4]^- / 2\text{M HCl}$: получение, супрамолекулярная самоорганизация и термическое поведение гетерополиядерного комплекса состава $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]_2[\text{CdCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O})_n$ // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 9. С. 1233–1241.
4. Лосева О.В., Иванов А.В. Взаимодействие биядерного диэтилдитиокарбамата цинка с $\text{H}[\text{AuCl}_4] / 2\text{M HCl}$: получение, супрамолекулярная самоорганизация и термическое поведение гетерополиядерного комплекса состава $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]_2[\text{ZnCl}_4] \cdot \frac{1}{2}\text{CO}(\text{CH}_3)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{CHCl}_3)_n$ // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 12. С. 1737–1746.
 5. Иванов А.В., Родина Т.А., Лосева О.В. Полимерные комплексы состава $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]_2[\text{ZnCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O})_n$ и $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O})_n$ как индивидуальные формы связывания золота(III) в хемосорбционной системе $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_4]_n - [\text{AuCl}_4]^- / 2\text{M HCl}$: супрамолекулярная самоорганизация и термическое поведение // Коорд. химия. 2014. Т. 40. № 12. С. 707–716.
 6. Лосева О.В., Родина Т.А., Иванов А.В. Индивидуальные формы связывания золота(III) из растворов *N,N*-цикло-гексаметилендитиокарбаматом цинка: структурная самоорганизация и термическое поведение комплексов золота состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2][\text{AuCl}_4]$ и $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2]_3[\text{AuCl}_4][\text{AuCl}_2]_2)_n$ // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 3. С. 356–366.
 7. Лосева О.В., Родина Т.А., Смоленцев А.И., Иванов А.В. Синтез, супрамолекулярная структура и термическое поведение гетероядерных дитиокарбаматно-хлоридных комплексов золота(III)-ртути(II), $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2]_2[\text{HgCl}_4]$ и $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6] \cdot \text{OC}(\text{CH}_3)_2)_n$, по данным MAS ЯМР ^{13}C , РСА и СТА // Коорд. химия. 2016. Т. 42. № 11. С. 683–693.
 8. Иванов А.В., Лосева О.В., Родина Т.А., Герасименко А.В., Новикова Е.В. Гетерополиядерные комплексы золота(III)-железа(III) состава $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CNR}_2\}_2][\text{FeCl}_4])_n$ ($\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$, *изо*- C_4H_9): хемосорбционный синтез, супрамолекулярная самоорганизация и термическое поведение // Коорд. химия. 2016. Т. 42, № 2. С. 91–102.
 9. Заева А.С., Иванов А.В., Герасименко А.В., Сергиенко В.И. Получение, супрамолекулярная самоорганизация и термическое поведение полимерного комплекса состава $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_3[\text{Bi}_3\text{Cl}_{12}])_n$ с необычной геометрией комплексного аниона висмута(III) // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60, № 2. С. 243–253.
 10. Заева А.С., Иванов А.В., Герасименко А.В. Хемосорбционное связывание золота(III) из растворов дипропилдитиокарбаматом висмута: супрамолекулярная самоорганизация (роль вторичных $\text{Au} \cdots \text{S}$ и ауофильных взаимодействий) и термическое поведение сольватированной формы гетерополиядерного комплекса ионного типа $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_9] \cdot \frac{1}{2}\text{CO}(\text{CH}_3)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{HCl})_n$ // Коорд. химия. 2015. Т. 41, № 10. С. 590–599.
 11. Иванов А.В., Бредюк О.А., Лосева О.В., Родина Т.А. Форма хемосорбционного связывания золота(III) из растворов ди-*изо*-бутилдитиокарбаматом таллия(I): супрамолекулярная структура и термическое поведение полимерного комплекса золота(III)-таллия(III) состава $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{TiCl}_4])_n$ // Коорд. химия. 2015. Т. 41, № 2. С. 107–116.
 12. Иванов А.В., Бредюк О.А., Лосева О.В., Анцуткин О.Н. Синтез, супрамолекулярная самоорганизация и термическое поведение гетероядерных комплексов золота(III)-таллия(III) состава $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_2][\text{TiCl}_4])_2$ и $([\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2][\text{TiCl}_4])_n$ // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61, № 6. С. 792–802.
 13. Bondi A. Van der Waals Volumes and Radii of Metals in Covalent Compounds // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 9. P. 3006.

НОВЫЕ ИНСТРУМЕНТЫ ГОСУДАРСТВЕННОЙ ПОДДЕРЖКИ ИНВЕСТИЦИОННЫХ ПРОЕКТОВ НА ДАЛЬНЕМ ВОСТОКЕ

Н.В. Кашина

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск

В последние два года введено в практику ряд новых инструментов, обладающих новизной для России и направленных на стимулирование реализации инвестиционных проектов на Дальнем Востоке. Среди них:

- создание территорий опережающего социально - экономического развития;
- инфраструктурная поддержка крупных инвестиционных проектов;
- налоговые льготы для региональных инвестиционных проектов.

Эти инструменты уже проходят проверку на Дальнем Востоке. Исходя из этого цель исследования - обобщить основные положения вышеназванных инструментов, выявить преимущества для инвесторов на Дальнем Востоке по сравнению с общероссийской и зарубежной практикой, а также их привлекательность для инвесторов, имеющих лицензии на добычу полезных ископаемых, на примере Амурской области.

Первый инструмент – это **территории опережающего развития** на сегодняшний день является наиболее востребованным среди инвесторов, реализующих инвестиционные проекты в различных видах экономической деятельности.

За полтора года действия Федерального закона от 29.12.2014 № 473-ФЗ «О территориях опережающего социально-экономического развития в Российской Федерации» на Дальнем Востоке создано 13 территорий опережающего развития (далее – ТОР) на которых зарегистрировано 110 резидентов, готовых инвестировать в свои проекты 442 млрд. руб., запущены 8 предприятий, к концу 2016 года их число должно увеличиться еще на два десятка [1]. Из них 1 ТОР имеет горнодобывающую специализацию. Управление созданными территориями осуществляет АО «Корпорации развития Дальнего Востока». Региональный разрез ТОР, объемы инвестиций представлены в таблице 1.

Таблица 1 Территории опережающего развития, созданные на Дальнем Востоке

Регион	Наименование ТОР	Специализация ТОР	Частные инвестиции, млрд. руб.	Средства федерального бюджета, млрд. руб.	Площадь, га
Приморский край	«Надеждинская»	Промышленная, транспортно-логистическая	6,7	1,986	806
	«Михайловская»	Сельское хозяйство	39,0	2,219	3151
	«Большой камень»	Судостроение	140,0	3,152	
Хабаровский край	«Комсомольск»	Авиастроение	15,0	0,9	210
	«Хабаровск»	Рыбопереработка, транспортно-логистическая	30,0	1,258	587
Амурская область	«Белогорск»	Сельское хозяйство	1,45	0	702
	«Приамурская»	Промышленно-логистическая	130,0	0	857
Камчатский край	«Камчатка»	Промышленно-логистическая, туристическая	28,1	5,728	1276
Чукотский автономный округ	«Беринговский»	Горнодобывающая промышленность	8,0	0	5960 000
Республика Саха «Якутия»	«Кангалассы»	Промышленная	1,1	0,113	16,9
Сахалинская область	«Южная»	Сельское хозяйство	6,3	0	
	«Горный воздух»	Туристско-рекреационная	6,1	0	
Еврейская автономная область	«Амуро-Хинганская»	Промышленная	17,1	0	520

Для создания инфраструктуры этих ТОРов необходимо финансирование из федерального бюджета в объеме 13,137 млрд. руб.

В Амурской области постановлениями Правительства Российской Федерации от 21 августа 2015 года № 875 и № 879 созданы две территории опережающего развития - ТОР «Белогорск» и ТОР «Приамурская» промышленно-логистической направленности [2].

Резидентами ТОР «Белогорск» агропромышленной специализации являются региональные агропромышленные предприятия, в частности ООО «Амурагроцентр» ведет строительство завода по переработки сои, ООО «Белогорский хлеб» завершает реконструкцию цеха по производству хлебобулочных изделий. Частные инвестиции в создание ТОР составят 1,45 млрд. руб.. Средства бюджета Амурской области и бюджета городского округа Белогорск и внебюджетных источников согласно постановления Правительства Российской Федерации о ее создании составит 46,2 млн. руб. В рамках данной ТОР вблизи г. Белогорска имеется свободная резервная площадка 678 для размещения производств новых резидентов преимущественно в агропромышленной сфере.

ТОР «Приамурская» включает две площадки «Ровное» в Благовещенском районе и «Березовка» в Ивановском районе. Совокупные инвестиции составят 130 млрд. руб., объекты инфраструктуры планируется создавать за счет частных инвестиций, поэтому бюджетные средства не предусматриваются. Интерес к площадкам проявляют китайские инвесторы, причем если площадку «Ровное» можно отнести как «гринфилд», то на площадке «Березовка» завершилось строительство завода по производству цемента компанией ООО «С Технологии» и ведутся подготовительные работы под строительство нефтеперерабатывающего завода ООО «Амурская Энергетическая Компания».

Среди главных критериев при отборе площадок стало наличие подтвержденного спроса инвесторов на реализацию проектов в этой территории и степень проработанности вопросов инфраструктурного обеспечения. Интерес инвесторов заключается в значительных предпочтениях. Так, резиденты этих ТОР в Амурской области на основании федерального законодательства и регионального законодательства освобождаются:

- от налога на прибыль – 0% первые пять лет, 10% последующие пять лет (при ставке 20%);
- налог на имущество – 0% первые пять лет, 1,1% последующие пять лет;
- налог на землю – 0% первые пять лет;
- страховые выплаты снижаются с 30% до 7,6% на десять лет.

Обнуляются экспортные таможенные пошлины, вводится режим свободной таможенной зоны, предусмотрен льготный порядок получения земель под проекты без торгов, льготные ставки по арендной плате объектов государственной и муниципальной собственности, а также подключения к объектам инфраструктуры [2].

Особый налоговый режим для резидентов ТОР по нашим расчетам позволит снизить расходы на уплату налогов более чем на 40% по сравнению с действующей системой налогообложения. Причем он более существенный по сравнению с льготами для резидентов специальных экономических зон в КНР - по налогу на прибыль (доходы) – в России льготы действуют в течении десяти лет, в КНР – в течении пяти лет. Льготами по уплате НДС в России могут воспользоваться все резиденты ТОР на ввозимые для производственных нужд товары (сырье, материалы), в КНР льготы распространяются только на импорт производственного оборудования и материалов, ввозимых иностранным резидентом в счет своей доли в предприятии. ТОР создаются сроком на 70 лет, что в среднем на 20 лет больше чем СЭЗ в КНР. Максимальные сроки аренды земельных участков для резидентов СЭЗ в КНР составляют 50 лет [3].

К положительным характеристикам государственного регулирования предоставления налоговых льгот в специальных зонах КНР следует отнести определение поощряемых видов деятельности для каждой специальной зоны, которые должны являться основным видом деятельности предприятия, претендующего на получение налоговой льготы, тем самым стимулируя развитие производств, связанных со специализацией зоны. В то же время, постановлениями Правительства Российской Федерации о создании ТОР утверждается

чрезмерно расширенный перечень видов экономической деятельности, зачастую не связанные со специализацией ТОР и с приоритетными видами развития региона. Так, например для резидентов ТОР «Белогорск» агропромышленной специализации установлено, что особый правовой режим для резидентов действует при осуществлении 53 видов экономической деятельности, среди них - производство бумаги, кокса, нефтепродуктов, производство резиновых изделий, металлургическое производство, деятельность воздушного, космического, водного, трубопроводного транспорта, деятельность почтовой связи, складское хозяйство, производство кинофильмов и другие виды деятельности, причем часть из которых не является приоритетными видами деятельности региона (складское хозяйство, курьерская деятельность и др.), тем самым предоставляя им право на налоговые льготы. Также следует отметить, что действующим законодательством не учитывается позиция региональных органов власти по планируемому к реализации потенциальным резидентом инвестиционного проекта, а также по отводу земельных участков под реализацию проекта, что наш взгляд, лишает их рычагов влияния на размещение производств, соответствующим стратегическим приоритетам региона.

Таким образом, анализ использования инструмента территорий опережающего развития позволил выявить недоизученность с научной и практической точки зрения и необходимость совершенствования правового обеспечения в части определения основных видов экономической деятельности для каждой ТОР соответствующих ее специализации и приоритетным направлениям развития региона, при осуществлении только которых действует особый правовой режим, а также необходимости согласования инвестиционных проектов потенциальных резидентов ТОР с региональными органами власти.

Инфраструктурная поддержка крупных инвестиционных проектов.

Отдельным направлением является выделение субсидий из федерального бюджета на создание инфраструктуры, необходимой инвестору для реализации его проекта.

Отбор инвестиционных проектов, планируемых к реализации на территориях Дальнего Востока и Байкальского региона проводится в соответствии с методикой, утвержденной постановлением Правительства РФ от 16 октября 2014 года № 1055. Основными критериями при этом являются объем добавленной стоимости, объем налоговых поступлений от реализации проекта во все уровни бюджетной системы, а также объем привлеченных частных инвестиций на 1 рубль государственной поддержки. К отбору допускаются проекты стоимостью не менее 1 млрд. руб. и требующие бюджетных инвестиций для создания или модернизации объектов инфраструктуры.

Всего такую государственную поддержку на Дальнем Востоке получили 12 инвестиционных проектов с объемом необходимых бюджетных средств 25,86 млрд. руб., частные инвестиции составят более 200 млрд. рублей [4,5], из них 7 проектов ориентированы на добычу и переработку полезных ископаемых (таблица 2).

Таблица 2

Наименование инвестиционного проекта	Бюджетные инвестиции, млн. руб.
Строительство ГОК «Инаглинский», ЗАО «Якутские угли-Новые технологии» (Республика Саха (Якутия))	560
Строительство Таежного горно-обогатительного комбината (1-2 этап), ЗАО «ГМК «Тимир»	1620
Строительство в морском порт Ванино на северном берегу Мучке транспортно-перегрузочного комплекса для перевалки угля, ООО «Саха (Якутская) транспортная компания» (Хабаровский край)	3277
Комплексный инвестиционный проект развития угледобычи и углеобогащения ОАО «Ургалуголь» (Хабаровский край)	1548,9
Развитие золотодобычи в Селемджинском районе ГК «Петропавловск» (Амурская область)	5490,9
Горно-металлургический комбинат по добыче и переработке руды Озерновского золоторудного месторождения, ОАО «Сибирский горно-металлургический альянс» Камчатский край	758,4
Строительство пивоваренного завода, ООО «Камчатский Пивоваренный завод»	72
Развитие свиноводства в Камчатском крае общество с ограниченной ответственностью "Агротек"	157
Строительство горнодобывающего и перерабатывающего предприятия на базе Наталкинского золоторудного месторождения акционерное общество "Рудник имени Матросова"	9947

Строительство и эксплуатацию горно-обогатительного комбината «Тарын» на месторождении «Дражное», Республика Саха (Якутия)	980
Организация производства строганных и профилированных пиломатериалов в пос. Березовый Солнечного района Хабаровского края,	85
Производственно – логистический комплекс хранения растительного сырья с оборудованием для подработки, сушки, перевалки зерна и комплексный селекционно-семеноводческий центр по производству семян сельскохозяйственных культур 1-20 тыс. тонн, Амурская область.	180

Из представленного перечня два проекта реализуются в Амурской области. Инфраструктурная основа инвестиционного проекта «Развитие золотодобычи в Селемджинском районе», ГК «Петропавловск» это линия электропередач ВЛ 220 кВ «Февральск-Рудная» с подстанцией 220 кВ «Рудная» на строительство которой будет выделено из федерального бюджета 5,5 млрд. руб., из них первый транш в размере 1,1 млрд. руб. уже профинансирован. Тем самым будет дан дополнительный импульс для развития добывающих производств в этом районе.

Проект по созданию производственно-логистического комплекса хранения растительного сырья с оборудованием для подработки, сушки, перевалки зерна и комплексного селекционно-семеноводческого центра, компании «Амурагрокомплекс» получит господдержку из федерального бюджета на реконструкцию автодороги к зерносушильным комплексам и техприсоединение к энергопринимающим устройствам в объеме 180 миллионов рублей [6].

В целом можно сделать вывод, что интерес к механизму государственной инфраструктурной поддержки инвестиционных проектов со стороны инвесторов значителен и подтверждает большую его востребованность в горнодобывающем секторе экономики.

Налоговые льготы для региональных инвестиционных проектов. С вступлением в силу Федерального Закона от 23.05.2016 № 144-ФЗ «О внесении изменений в части первую и вторую Налогового кодекса Российской Федерации» скорректированы требования к региональным инвестиционным проектам и их участникам. Для компаний, реализующих инвестиционные проекты по производству товаров на территории Дальнего Востока появились новые преимущества. Среди них предусмотрено полное освобождение от уплаты налога на прибыль в первые 5 лет, последующие 5 лет – ставка 10% начиная с налогового периода, в котором были получены первые доходы от реализации товаров, произведенных в результате реализации регионального инвестиционного проекта [7]. В рамках вышеназванной нормы регионам дано право снижать ставку налога на прибыль для участников региональных инвестиционных проектов, зачисляемую в региональный бюджет. В настоящее время региональные органы власти ведут работу по приведению регионального законодательства в соответствие с вышеназванным Федеральным Законом.

По налогу на добычу полезных ископаемых к установленным налоговым ставкам применяется понижающий коэффициент от 0 до 1 по целому ряду твердых полезных ископаемых, включая золото, уголь, руды черных и цветных металлов и т.п. Понижающие коэффициенты будут применяться в течение 10 лет с момента применения льготной ставки налога на прибыль и составят: 0 в течение первых 2 лет с начала применения льготной ставки по налогу на прибыль, 0,2 с третьего по четвертый год, 0,4 с пятого по шестой год, 0,6 с седьмого по восьмой год, 0,8 с девятого по десятый год.

Нововведения будут работать в заявительном порядке, то есть для применения налоговых льгот по упрощенной модели по налогу на прибыль и налогу на добычу полезных ископаемых организации необходимо направить в налоговый орган вместе с налоговой декларацией заявление о применении налоговых льгот и указать основные параметры инвестиционного проекта - объем произведенных капитальных вложений в рамках реализации регионального инвестиционного проекта, который должен быть не менее 50 миллионов рублей в течении трех лет предшествующих дате обращения в налоговый орган, а также наименование производимых товаров в результате реализации проекта.

Еще один инструмент поддержки инвесторов предложен Министерством по развитию Дальнего Востока. Государство готово компенсировать вложения инвесторов в строительство

транспортной, энергетической, инженерной инфраструктуры, необходимой для реализации их проекта, за счет налоговых льгот. Об этом на сессии «Недра Дальнего Востока» в рамках Восточного экономического форума рассказал заместитель Министра С.Качаев [8]. До конца 2016 года планируется внести в Госдуму проект изменений в Налоговый кодекс Российской Федерации.

Вывод. Результаты исследования показывают более благоприятные условия реализации инвестиционных проектов за счет преференций инвесторам на Дальнем Востоке по сравнению с другими регионами страны. От их использования во многом зависит развитие новых «точек роста», повышение заинтересованности инвесторов в реализации инвестиционных проектов в этом регионе, особенно в добывающем секторе экономики.

Литература

1. Лютарович В. Территории с опережением: в России первый год действует закон о новых экономических зонах. [Электронный ресурс]. URL: [http:// www.pravo.ru/review/view/127996/](http://www.pravo.ru/review/view/127996/) (дата обращения 15.09.2016).
2. Территории опережающего социально-экономического развития // Инвестиционный портал Правительства Амурской области [Электронный ресурс]. URL: http://invest.amurobl.ru/ckeditor_assets/attachments/268/prez_tor_belogorsk.pdf
3. Кашина Н.В. Территории опережающего развития в Дальневосточном регионе: особенности их создания // Известия ДВФУ «Экономика и управление».- 2015. № 3.
4. Инфраструктурная поддержка трем дальневосточным инвестпроектам одобрена Правительством России. [Электронный ресурс]. URL: http://minvr.ru/press-center/news_minvostok/?ELEMENT_ID=4531
5. Распоряжение правительства Российской Федерации от 18.03.2016 № 455-р. [Электронный ресурс]. Доступ из справ.- правовой системы «КонсультантПлюс».
6. Инвестпроект Амурагроцентра получит 180 миллионов рублей инфраструктурной господдержки в 2016 году. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.ampravda.ru/2016/07/01/067865.html>
7. О внесении изменений в части первую и вторую Налогового кодекса Российской Федерации: Федеральный закон от 23.05.2016 № 144-ФЗ. [Электронный ресурс]. Доступ из справ.- правовой системы «КонсультантПлюс».
8. Новые инструменты регионального развития проходят проверку на Дальнем Востоке. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.eastrussia.ru/news/novye-instrumenty-regionalnogo-razvitiya-prokhodyat-proverku-na-dalnem-vostoke/> (дата обращения 12.09.2016)

ПЕРСПЕКТИВНАЯ ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ АЛУНИТА В ЗОЛОТОНОСНЫХ РАЙОНАХ ГОНЖИНСКОЙ И СЕЛЕМДЖИНСКОЙ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ЗОНАХ

В.В. Кичанова, И.М. Дербеко

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск

Алунитовые руды представляют большой интерес для многих отраслей промышленности. Это сырье для получения глинозема, солей калиевой группы, квасцов, сульфата алюминия и серной кислоты.

В минералогическом отношении алунит представляет собой сложный сульфат алюминия и калия ($K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al(OH)_6$), но в его состав может входить натрий. Алуниты образуются под действием природных сернокислых вод на силикаты. При стандартной химической формуле цвет минерала белый, бесцветный или сероватый, при наличии сторонних примесей - желтый, коричневый, красный или зеленый. Минерал прозрачен, с несовершенной спайностью, встречается, как матовый, так и блестящий – перламутровый, довольно мягкий (твердость по шкале Мооса 3.5-4); хрупкий, тригональной сингонии. Кристаллы алунита обладают пиро- и пьезоэлектрическими свойствами, а также способностью менять поляризацию.

Минерал может формироваться при распаде пирита, часто ассоциирует с каолинитом, кварцем, гипсом. Залежи алунита формируются у поверхности Земли в экзогенных условиях при температурах от 40° (по некоторым источникам от 15°) до 400°C при воздействии природных сернокислых вод на силикаты. Водные сульфаты металлов – алюминия и калия («алюмокалиевые квасцы») – можно отыскать на любом континенте. Для объемной добычи используются единицы месторождений. Самое крупное месторождение «Загликское» находится в Азербайджане, гора Шару-Кар («Кислый камень»). Содержание Al_2O_3 в этих породах составляет 20—21%. Крупные алунитовые месторождения находятся в Казахстане «Акташское» и в Узбекистане «Чушсайское»; в Италии - месторождение «Ла-Тальфа»; есть месторождения во Франции, Иране, Испании, США (штат Юта), Австралии (Новый Южный Уэльс). Месторождения алунита известны в Корее. Корейский алунит широко используется японской алюминиевой промышленностью [8]. В Российской Федерации алуниты выявлены на Южном Урале, в Забайкалье, Хабаровском крае и в Амурской области. На данном этапе изученности в Амурской области к наиболее интересным объектам относятся проявления алунитов Буриндинское, Дульнейское, Алунитовое (рис. 1).

Наибольший интерес представляет месторождение золота «Буриндинское», в пределах которого выделено проявление «Алунит». Это проявление, как и месторождение золота, приурочено к раннемеловому Талданскому вулканическому полю.

Талданское вулканическое поле [4; 6; 2] площадью около 170 км² расположено в верховьях р. Буринда и в бассейнах р.р. Худагачи и Бол. Талдан. Вулканическое поле представлено образованиями одноименного раннемелового вулканического комплекса, в состав которого входят: лавы андезитов и трахиандезитов, дацитов и дацитовых андезитов, туфогенно-осадочные породы, эксплозивные брекчии и комагматичные лавам интрузии. Наиболее представительный по мощности (до 440 м) разрез талданской свиты, изучен в северо-восточной части вулканического поля на правом берегу среднего течения р. Худагачи комплекса. В центральной части поля располагается отрицательная палеоструктура изометрично-округлой формы (возможно, это впадина в древнем рельефе, кратерное озеро или микрокальдера), которая сложена андезитами, трахиандезитами, дациандезитами. На южном фланге вулканического поля, по скважинам устанавливается следующий состав: дацитовые андезиты, игнимбриты дацитов, андезиты, туфы смешанного (андезитового и дацитового) состава с общей мощностью около 160 м

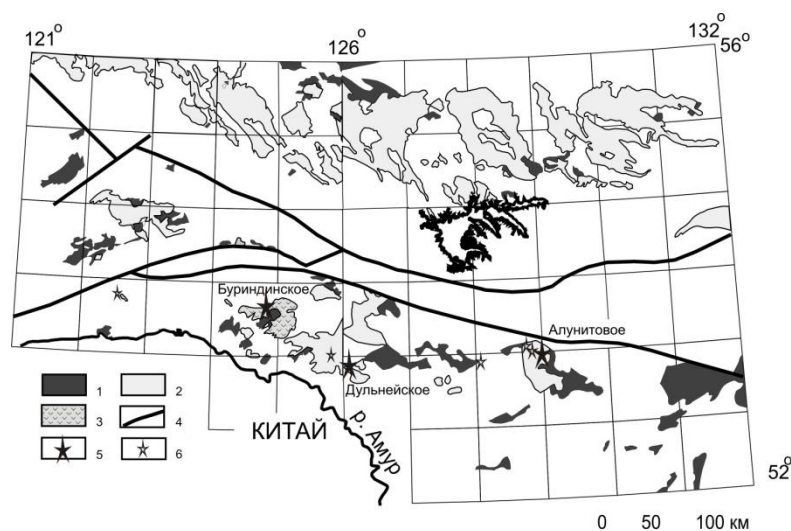


Рис. 1 Схема пространственного размещения рудопроявлений алунита на территории Амурской области. Область распространения раннемеловых пород: вулкаников – 1; гранитоидов – 2. Талданское вулканоплутоническое поле – 3. Региональные тектонические границы – 4. Рудопроявления алунитов: основные – 5, прочие – 6 [7].

На западном фланге поля в верховьях р. Прав. Буринда породы талданской свиты залегают на средне-позднеюрском осадочном фундаменте. Здесь разрез представлен трахиандезитами, туфами андезитов, дацитовыми андезитами. Их общая мощность незначительна - 50 м

В пределах Талданского поля широко проявлены экструзивные и жерловые фации, которые представлены лавами, лавобрекчиями, туфолавами, туфами и спекшимися туфами андезитов, дациандезитов и дацитов. Обычно они слагают округлые в плане тела диаметром от 0.5 до 1.5 км. Среди жерловых фаций выделяются также эруптивные брекчии и ксенотуфы, представляющие собой плотные зеленовато-серые брекчиевидные породы с туфогенным или лавовым цементом дацитовых андезитов и андезитов. В составе обломков часто присутствуют породы фундамента, представленные в основном алевролитами и песчаниками и гранитоиды буриндинского комплекса. Покровные фации поля сопровождаются многочисленными субвулканическими интрузиями, наиболее широко развитыми по его обрамлению.

Можно предположить, что Талданское поле представляет собой кальдеру проседания, в которой вулканиды талданской свиты занимают западную, юго-западную и южную части кальдеры. Восточная часть поля перекрыта кислыми вулканидами галькинской, более молодой (конец раннего мела), свиты.

Многочисленными разломами кальдера разбита на несколько блоков, которые наиболее сильно «просели» в центральной и северо-восточной части кальдеры.

Вулканиды Талданского поля подвержены сплошной, но неравномерной пропилитизации. Участками породы сильно брекчированы, аргиллизированы, лимонитизированы, окварцованы, сульфидизированы. Такие зоны могут достигать мощности в десять и более метров. В зонах северо-восточных и близмеридиональных разрывов покровные и экструзивно-жерловые образования часто рассечены кварцевыми и кварц-карбонатными прожилками и жилами (карбонаты представлены анкеритом и кальцитом; кварц – белый, полосчатый, пластинчатый и серый халцедоновидный) и подвергнуты низкотемпературному метасоматозу (аргиллизации) с образованием кварца, хлорита, серицита и адуляра. Эти изменения вероятнее всего являются следствием гидротермально-фумарольной деятельности на заключительных этапах формирования более позднего галькинского вулканического комплекса, чьи образования присутствуют и в пределах Талданского вулканического поля. Поля гидротермально измененных пород хорошо

читаются на картах изолиний содержания калия по повышенным (до 5-7%) значениям, в целом не характерным для пород талданской свиты [4].

Геологическая характеристика проявления алунита - участок «Алунит».

В 1975 г. при проведении тематических работ по оценке золотоносности Гонжинской и Селемджинской вулканических зон в одном километре западнее станции Буринда ЗЖД В.И. Суховым [7] впервые было установлено проявление алунита – участок «Алунит». В его строении выявлены метасоматически измененные вулканиты талданской свиты, пронизанные экструзиями дацитов и жерловыми постройками, которые представлены сваренными крупнообломочными туфами андезитовых дацитов и прорванных субвулканическими телами дацитов, риодацитов и дайками гранодиорит-порфиров. В экструзивных телах иногда отмечается крутопадающая (65°) флюидальность, которая выполаживается при удалении от центра тела до 40° , что позволяет предположить воронкообразный характер контакта.

Вторичные кварциты слагают два линзовидных симметрично построенных тела северо-западного простирания протяженностью около 1.5 км по длинной оси. В осевых зонах этих тел наиболее интенсивно – до образования монокварцитов – проявлены процессы кислотного выщелачивания. Метасоматической проработке подвергнуты в равной степени жерловые, экструзивные и покровные образования. Во вторичных кварцитах отмечается четкая, повсеместно проявленная симметричная горизонтальная зональность, полный ряд которой от внешней зоны неизменных пород к внутренней зоне представлен пропилитовой, аргиллизитовой, профиллитовой, каолинитовой, алунитовой (в том числе моноалунитовой), диаспоровой, монокварцевой, профилитовой фациями.

Контакты между алунитовой и каолинитовой фациями обычно тектонические, но отмечается и постепенное повышение содержаний алунита в каолиновых вторичных кварцитах, которое достигают 15%. Макроскопически отличить каолинитовые и каолинит-алунитовые кварциты невозможно. Уникальной особенностью алунитовой фации является наличие в ее центральной части моноалунитов мощностью до 30 м. От контакта с каолинитовыми вторичными кварцитами содержание алунита в алунитовых вторичных кварцитах повышается постепенно и примерно в центральной части площади развития алунитовой фации достигает максимума - от 70 до 95%, затем оно постепенно снижается. На контакте с диаспоровыми вторичными кварцитами и монокварцитами концентрация алунита падает до 15% и менее. Таким образом, во внешней зоне алунитовой фации содержание алунита 15-17%, в центральной зоне – 70-95%, во внутренней зоне – 70-15%. В породах алунитовой фации, включая моноалуниты, отмечаются прожилки более позднего алунита мощностью до 10-20 см. Алунит в таких прожилках обычно более крупный, до 0.1 – 0.2 мм, иногда образует радиально-лучистые агрегаты.

Алунитовые вторичные кварциты, представляющие на участке наибольший промышленный интерес, занимают площадь 200 тыс. м² (юго-восточное тело вторичных кварцитов) и около 90 тыс. м² (северо-западное тело вторичных кварцитов). Прогнозные ресурсы (P₂) в двух телах алунитовых вторичных кварцитов составляют 10 млн. тонн и 2 млн. тонн, при глубине оценки 100 м и плотности 2.9 г/см³. Из них, около 3 млн. тонн, руды представлены моноалунитами.

Породы алунитовой фации вскрыты в коренном залегании только в юго-восточном теле вторичных кварцитов. Наземными исследованиями моноалуниты прослежены на протяжении 500 м южнее коренных выходов, причем, в основном в глыбовых развалах, что исключает возможность делювиального сноса. На современном этапе геологической изученности моноалуниты представляются в виде плитообразных тел, имеющих четкие согласные контакты с вмещающими алунитовыми вторичными кварцитами. Тела имеют северо-восточное простирание и симметрично с обеих сторон погружаются к главной зоне циркуляции флюидов под углами 50 – 55°. Среднее содержание алунита в моноалунитах по данным 23 спектральных анализов – 83.40%. В породах алунитовой фации – 44.25%. Прогнозные запасы алунита при подвеске 100 м (которая только по рельефу возможна на 50 м) и удельном весе 2.9 для юго-восточного тела вторичных кварцитов составляют около 10 млн. тонн, из которых около 3 млн.

тонн – это моноалуниты, которые в промышленности могут использоваться без предварительной обработки.

В северо-западном теле вторичных кварцитов прогнозные ресурсы алунита, учитывая слабую изученность, составляют не менее 2 млн. тонн [1]. Надо отметить, что об истинной глубине распространения алунитовой фации судить трудно. Не исключено, что с приближением плитообразных тел алунита к главной зоне гидротермальной циркуляции их залегание становится вертикальным, что не исключает их прослеживание на значительные глубины. Определение химического состава алунитов, выполненное на предварительной стадии изучения проявления, показало содержания Al_2O_3 – 35.23%, SiO_2 – 5.93%, кремневый модуль ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$)= 5.9, что указывает на возможность их применение в качестве сырья для производства глинозема. По данным спектрального анализа проб, отобранных из зоны алунитизации, отмечены повышенные содержания таких элементов как золото (0.01 – 0.52 г/т), серебро (0.0001 – 0.005%), свинец (0.01 – 0.03%), барий (0.1%), литий (0.01-0.2%), лантан (0.01%). Но всё-таки наибольшую промышленную ценность на участке представляют алунитовые вторичные кварциты.

Общие ориентировочные ресурсы алунита оцениваются в 12 млн. тонн (по P_2) [7], что соответствует среднемасштабному месторождению.

Закключение. В связи с вышеизложенными данными, считаем целесообразным, при проведении оценки золотой минерализации рассматриваемых районов Гонжинской и Селемджинской вулканических зон, также провести более точную оценку алунитоносности этих районов с точки зрения промышленной значимости добычи алунита при разработке золоторудных месторождений.

Литература

1. Вольская И.П., Вольский А.С. Отчет о результатах групповой геологической съемки масштаба 1:50.000 в бассейнах рек Уркан, Б.Тында, Арби, Буринда на территории листов N-51-71-Г, б, г, 72-В-Г, 82-В-Г, 83-А-в, Б-б, в, г, 83-В, Г. Свободный: АмурРайГРУ. 1978. 3 кн., 188 гр.пр.
2. Дербек И.М. Позднемезозойский вулканизм Монголо-Охотского пояса (восточное окончание и южное обрамление восточного звена пояса). Германия, Саарбрюккен: LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG. 2012. 97 с.
3. Кичанова В.В., Кичанов В.Д., Дербек И.М. Геологический, экологический и агрохимический потенциалы Верхнего Приамурья (Дальний Восток) в освоении и производстве минерального фосфатного сырья // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2013. №09 (56). С.с. 96-102.
4. Козырев С.К. Государственная геологическая карта РФ масштаба 1:200 000. Издание второе. Серия Становая. Листы N-51- XXIII,-XXIV,-XXIX,-XXX. С.-Пб. 2002.
5. Лобов А.И. Комплексные прогнозно-минерагенические исследования территории Амурской области масштаба 1:500 000 (отчет по объекту ГМК-500 за 1991 – 1996 г.г.). Хабаровск: Таежная ГЭ. 1996. Кн. 3. 112 с.
6. Сорокин А.А., Пономарчук В.А., Сорокин А.П., Козырев С.К. Геохронология и корреляция мезозойских магматических образований северной окраины Амурского супертеррейна // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 2004 б. Т.12, №6. С. 36-52.
7. Сухов В.И., Шлейснер О.В. Оценка золотоносности интрузивно-вулканических комплексов Гонжинской и Селемджинской вулканических зон. Хабаровск: ДВИМС. 1975. 264 с.
8. <http://yalechusama.ru/alunit-kamen-angelskogo-kryla-pravda-i-domysly.html>

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

М.А. Леонтьев, В.С. Римкевич

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск

В настоящее время известные виды кремнеземсодержащего сырья обладают различными перспективами для получения аморфного кремнезема и высокочистого кремния, которые широко используются в различных отраслях промышленности: химической, радиоэлектронной, космической, медицинской, косметической и других, и имеют большой спрос на внутреннем российском рынке и в странах ближнего и дальнего зарубежья. Известные способы получения аморфного кремнезема связаны с использованием сложных многоступенчатых процессов, требуют применения дорогостоящих реагентов, специфического исходного сырья и оборудования [1, 2 и др.]. Извлекаемый по существующим методам [3, 4 и др.] кремний обладает высокой себестоимостью вследствие больших энерго- и материалозатрат, и процессы его производства не обеспечивают полную технологическую и экологическую безопасность.

Цель настоящей работы — экспериментальные исследования физико-химических процессов и разработка рационального инновационного метода извлечения аморфного кремнезема и кремния путем комплексного обогащения широко распространенного и дешевого кремнеземсодержащего сырья — кварцевых песков, содержащих небольшое количество примесей.

Объектом исследования являлись кварцевые пески из Чалганского месторождения кварц-каолин-полевошпатового сырья, которое расположено на Транссибирской железнодорожной магистрали, в непосредственной близости от автомагистрали Москва-Владивосток и в 400 км к северо-западу от г. Благовещенск (рис. 1). По условиям образования — это типичные озерно-континентальные осадочные отложения. Запасы, утвержденные в ГКЗ, формовочного песка по категориям А + В + С₁ составляют 9,8 млн т, С₂ — 10,3, стекольного песка по категориям А + В + С₁ — 8,3, С₂ — 8,2 млн т. Общие запасы кварцевых песков достигают 36,6 млн т каолина — 65, полевого шпата — 3,6 млн т. На базе Чалганского месторождения действовал Экспериментально-технологический филиал (ЭТФ) Амурского научного центра (АмурНЦ) ДВО РАН, в состав которого входили: карьер кварц-каолин-полевошпатовых песков, основное производство с обогатительной фабрикой, площадка очистных сооружений, хвостохранилище, водохранилище производственного водоснабжения, автотранспортный цех, ремонтно-механический участок и участок опытных технологий.

Химический состав исходной породы и товарных продуктов ЭТФ приведен в табл. 1. Данные химических анализов кварцевых песков свидетельствуют о высоком содержании в них диоксида кремния и незначительной концентрации примесей. В опытах использовался формовочный песок, измельченный до размеров менее 0,01 см.

Исходное сырье, промежуточные фазы и конечные продукты исследовались рентгенофазовым, электронно-микроскопическим, спектральным и другими методами анализов, применяемыми в Аналитическом центре минералого-геохимических исследований ИГиП ДВО РАН.

Перед проведением экспериментальных работ были рассчитаны термодинамические и кинетические параметры с применением программ, разработанных на основе приложения Microsoft Access 2007.

В результате экспериментальных исследований разработана технологическая схема материальный потоков при комплексной переработке кварцевых песков с извлечением полезных компонентов (рис. 2), где под формулами химических соединений приводятся расходные коэффициенты на 100 г кварцевого песка стехиометрического состава без примесей.

Спекание исходного кварцевого песка с гидродифторидом аммония проводилось при температурах 100–200 °С (реакция 1). По данным констант скоростей и энергии активации ($K_c = 0,00823 \text{ мин}^{-1}$ при 200 °С, $E_a = 18,3 \text{ кДж/моль}$) реакция 1 протекает в кинетической области. Способ ускорения процесса — повышение температуры. При температурах выше температуры

плавления NH_4HF_2 ($126,8^\circ\text{C}$) взаимодействие протекает с максимальной скоростью, и при 200°C за 3,5 часа достигаются оптимальные условия процесса. Выделяющийся газообразный аммиак улавливался с образованием аммиачной воды (реакция 2).

Таблица 1

Химический состав исходного сырья Чалганского месторождения и товарных продуктов Экспериментально-технологического филиала (ЭТФ) АмурНЦ ДВО РАН, мас. %

Оксиды	Исходное сырье	Кварцевый песок			Каолиновый концентрат	Полевошпатовый концентрат
		формовочный, +0,2–0,4 мм	стекольный, +0,1–0,5 мм	для водоочистки, +0,4–2 мм		
SiO_2	77,38	95,8	96,86	97,3	50,28	69,72
Al_2O_3	14,75	2,4	0,47	0,70	33,88	16,27
Fe_2O_3	0,46	0,2	0,17	0,11	0,71	0,32
TiO_2	0,35	0,16	0,08	0,06	0,47	0,40
Na_2O	0,13	0,13	0,14	0,33	0,14	0,95
K_2O	1,65	1,03	1,05	0,80	1,20	11,37
п.п.п.	4,83	0,27	0,95	0,36	12,86	0,90
Сумма	99,55	99,93	99,73	99,66	99,54	99,93

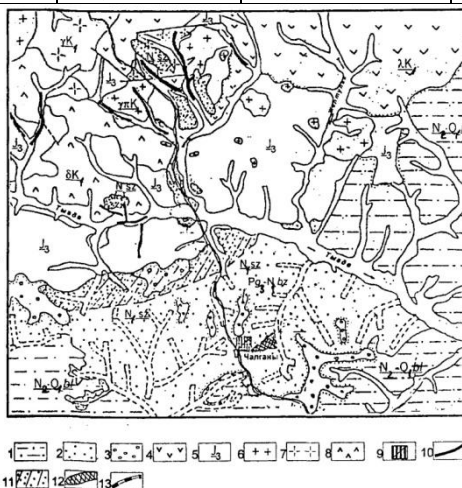


Рис. 1. Схема геологического строения Чалганского месторождения:

- 1 — пески, глины, галечники, лигниты. Белогорская свита;
- 2 — пески кварц-полевошпатовые, каолинсодержащие с гравием, галькой. Сазанковская свита;
- 3 — пески алевритистые, алевролиты, угли. Бузулинская свита;
- 4 — вулканиты среднего и кислого состава;
- 5 — песчаники полимиктовые, алевролиты, гравеллиты, углистые аргиллиты;
- 6 — гранит-порфиры, гранодиорит-порфиры;
- 7 — биотитовые граниты;
- 8 — диориты, кварцевые диориты, гранодиориты;
- 9 — Чалганское месторождение каолинсодержащих песков;
- 10 — участки, перспективные на ильменит-цирконовую минерализацию;
- 11 — участки с предполагаемыми повышенными содержаниями ильменита, циркона, россыпного золота;
- 12 — хвосты каолинового обогащения (хвостохранилище);
- 13 — железная дорога.

По данным рентгенофазового и химического анализов, полученный в восстановительных или инертных условиях порошкообразный спек состоит из гексафторосиликата аммония $((\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6)$, а примесные соединения Al, Fe, Na и K образуют аммиачные фториды $((\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$) и фториды щелочных металлов (NaF и KF). Очистку $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ от примесей проводили методом термической обработки, в результате которой в температурном интервале $350\text{--}550^\circ\text{C}$ происходит сублимация гексафторосиликата аммония. Процесс характеризуется высокими значениями констант скоростей реакции и низкой энергией активации ($K_c = 0,061729 \text{ мин}^{-1}$ при 500°C , $E_6 = 10,8 \text{ кДж/моль}$); температура 500°C является наиболее благоприятной

для образования летучего $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, которое происходит за короткие промежутки времени и через 0,5 часа извлечение этого продукта близко к теоретическому количеству. Примеси не подвергаются сублимации и остаются в нелетучем осадке, образуя простые фторидные соединения. Летучий $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ улавливался и собирался в конденсаторе.

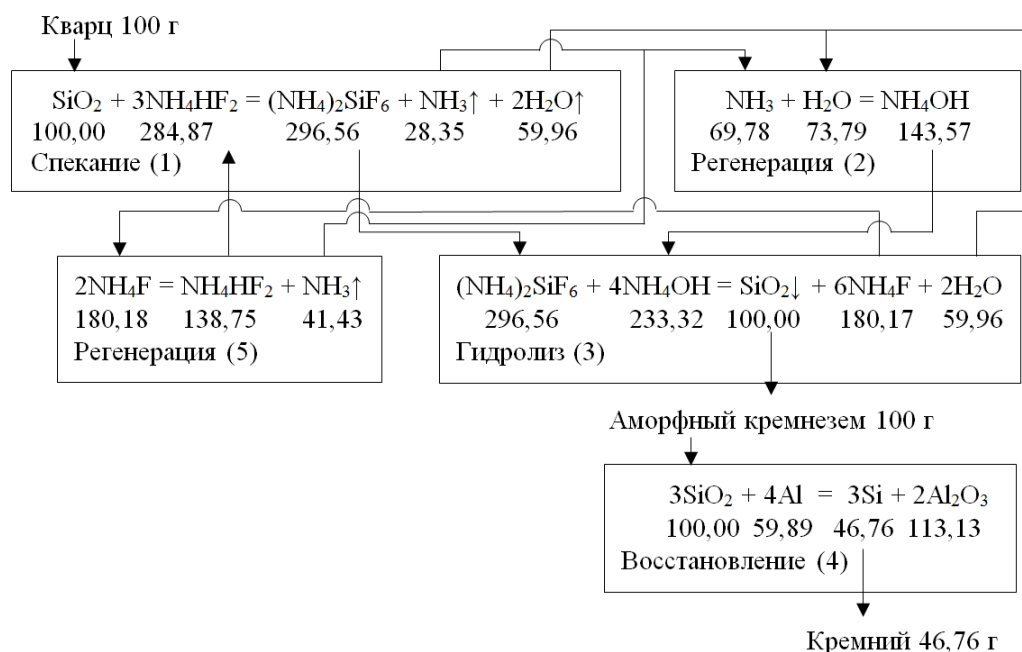


Рис. 2. Технологическая схема материальных потоков при комплексной переработке кварцевых песков.

По данным электронно-зондового микроанализа гексафторосиликат аммония состоит из тонких микроразмерных пластин толщиной менее 100 нм, которые образуют кристаллические агрегаты волокнистой, пирамидальной и дендритовидной форм. По данным спектрального анализа $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ имеет высокую химическую чистоту — содержание примесей не превышает 10^{-4} – 10^{-5} мас. %.

Полученный $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ растворяли в воде до концентрации 5–25 мас. % и при комнатной температуре подвергали взаимодействию с аммиачной водой (25 мас. % NH_3) до образования суспензии при pH = 8–9 (реакция 3). Образующуюся суспензию выдерживали 0,5–1,5 часа, затем отфильтровывали и промывали дистиллированной водой и осадок на фильтре высушивали до постоянной массы. Полученный аморфный кремнезем представляет собой химически чистый нанодисперсный порошок с высокой удельной поверхностью (более 50 м²/г) и хорошей фильтруемостью. Средние размеры наночастиц составляют 30–40 нм, содержание примесей менее 10^{-4} мас. % [5].

Применяемые реагенты NH_4HF_2 и NH_4OH частично восстанавливаются (реакции 2 и 5) и поступают на стадии технологического процесса (рис. 2).

Из химически чистого аморфного кремнезема получали кристаллический кремний методом алюмотермии (реакция 4). Для этого готовилась смесь из аморфного кремнезема, порошкообразного алюминия и серы в массовых соотношениях 9:10:12 соответственно, которая перемешивалась и помещалась в фарфоровый или алундовый тигель. Сверху засыпали слой зажигательной смеси (алюминий и сера в соотношениях 9:16), поджигаемый магниевой лентой. В результате проходила реакция с большим выделением тепла. Продукты реакции отделяли от шлака, промывали водой, обрабатывали раствором соляной кислоты, вторично промывали водой, затем отфильтровывали и высушивали до постоянной массы.

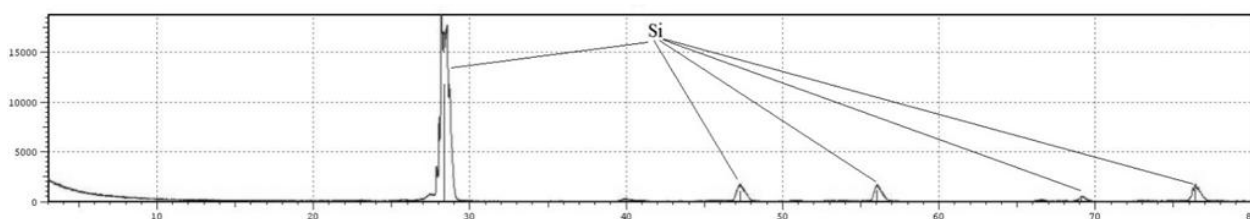


Рис. 3. Рентгенофазовый анализ образца кристаллического кремния, полученного методом алюмотермии.

Из результатов рентгенофазового анализа (рис. 3) следует, что в полученных продуктах присутствует монофаза кристаллического кремния (Si) и практически не фиксируется наличие примесей. По данным микронзондового анализа (рис. 4) содержание кремния в полученных образцах достигает 99,97 мас. %, что соответствует высокочистому кристаллическому кремнию.

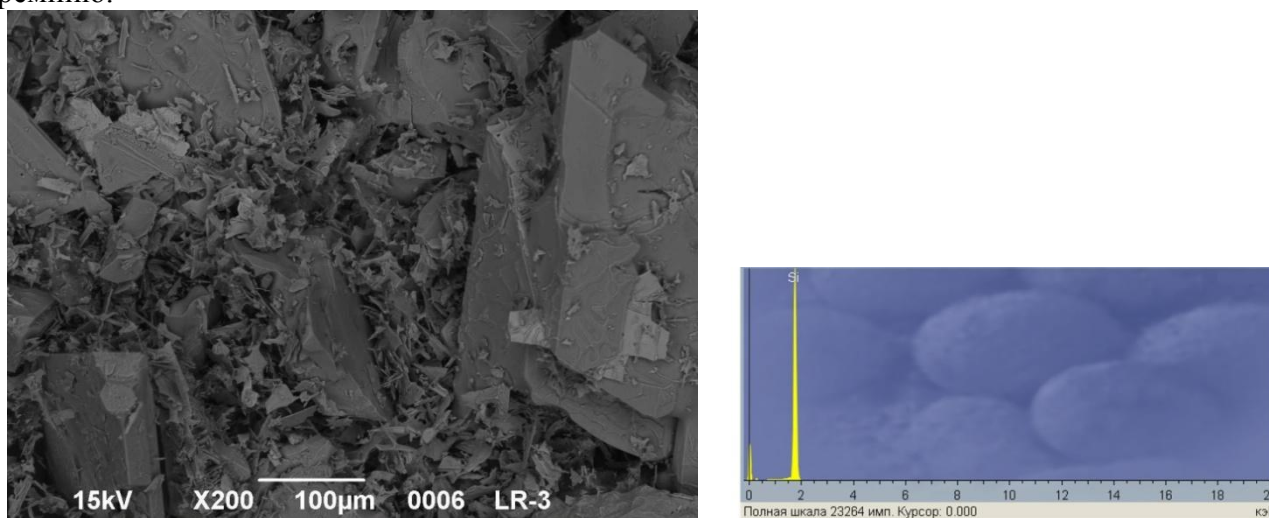


Рис. 4. Микрофотография (вверху) и энергодисперсионный спектр (внизу) образца кристаллического кремния, полученного методом алюмотермии.

Теоретическими и экспериментальными исследованиями выявлены оптимальные физико-химические условия комплексной переработки кремнеземсодержащего сырья. В результате разработан инновационный метод извлечения высокочистого аморфного кремнезема и кристаллического кремния из кварцевых песков, который позволяет существенно уменьшить материальные и энергетические затраты и обеспечивает более экологически чистое и технологически безопасное получение конечной продукции по сравнению с существующими способами.

Литература

1. Раков Э. Г. Химия и технология неорганических фторидов. — М.: МХТИ, 1990. — 162 с.
2. Земнухова Л. А., Сергиенко В. И., Каган В. С., Федорищева Г. А. Способ получения аморфного диоксида кремния из рисовой шелухи. Патент на изобретение Российской Федерации № 2061656, 10.06.1996, Бюл. № 16.
3. Наумов А.В. Рынок солнечной энергетики: кризис и прогнозы // Материалы электронной техники. 2009. Т. 46. № 2. С. 8-12.
4. Турмагамбетов Т.С., Абдуллин Х.А., Мукашев Б.Н. и др. Металлургический кремний повышенной чистоты для фотоэнергетики // Цветные металлы. 2010. № 4. С. 85-88.
5. Римкевич В. С., Леонтьев М. А., Пушкин А. А. Разработка фторидного метода обогащения кварцевых песков с извлечением кремнезема и кремния // Международный научно-исследовательский журнал. 2013. № 6-3. С. 101-105.

АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОН РЕАКЦИЙ ГИДРОФТОРИРОВАНИЯ КИАНИТОВ ЧИМЧАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

А.А.Пушкин, В.С.Римкевич, И.В.Гиренко

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г.Благовещенск

Известно, что гомофазные реакции протекают по степенному закону. В таком случае, скорость реакции определяется столкновениями между частицами. Результат столкновения зависит от энергии частицы, точнее, от разницы между энергией активированного комплекса и средней энергией частиц.

От столкновений скорость реакции зависит и в случае гетерофазной реакции. Если скорость реакции не только зависит, но и определяется столкновениями, то говорят, что такая реакция протекает в кинетической зоне и описывается степенной зависимостью.

Гетерофазные реакции проходят в кинетической зоне в том случае, если диффузия молекул протекает быстро, а, следовательно, и фронт реакции перемещается быстро, а взаимодействие между молекулами проходит не очень быстро. В случае же, если диффузия протекает медленно, а химическое взаимодействие между молекулами протекает быстро, то стадия диффузии является определяющей.

Таким образом, каждая из стадий гетерофазной реакции (диффузия молекул и взаимодействие между частицами) оказывает сопротивление протеканию реакции. Сопротивлением реакции называется величина, обратная её скорости. Следовательно, сопротивлением кинетической стадии для реакции первого порядка является величина, обратная её скорости $1/kC_A C_B$, а для диффузионной стадии – величина, обратно пропорциональная коэффициенту диффузии $1/(A \cdot D)$, где k и D – константа скорости и коэффициент диффузии, а A – коэффициент, зависящий от удельной поверхности раздела фаз и толщины зоны контакта [1, 2, 3]. Поэтому сопротивление гетерофазной реакции складывается из сопротивления кинетической и диффузионной стадий и, следовательно, справедливо соотношение

$$\frac{1}{k} + \frac{1}{A \cdot D} = \frac{1}{k_{\text{эф}}} \quad (1)$$

Если величина $\frac{1}{k} \gg \frac{1}{A \cdot D}$, то скорость гетерофазной реакции определяется скоростью химического взаимодействия между молекулами веществ, то реакция протекает в кинетической зоне и зависимость скорости реакции от времени описывается степенной зависимостью.

Если величина $\frac{1}{k} \ll \frac{1}{A \cdot D}$, то зависимость концентрации исследуемого вещества от времени определяется диффузией, то есть реакция проходит в диффузионной зоне. При этом зависимость концентрации реакции от времени описывается топохимическими уравнениями (Авраами, экспоненциальным или Праута-Томпкинса) [4, 5, 6].

Таким образом, уравнение (1) показывает, что ход гетерофазной реакции определяется двумя конкурирующими факторами: диффузией и химическим взаимодействием частиц в результате столкновений. В случае, если эти факторы сопоставимы, реакция протекает в так называемой переходной зоне. Поэтому критерием протекания реакции между веществами **A** и **B**, взятыми в виде порошков, в переходной зоне является уравнение (2)

$$\frac{1}{k} + \frac{1}{A \cdot D} = \frac{1}{k_{\text{эф}}} \quad (2)$$

где k – коэффициент массоотдачи фазы **A**, δ – толщина пограничного слоя, S – удельная поверхность контакта двух фаз, F – площадь контакта зерен, V – объем зерна **B**. В диффузионной области будет справедливо соотношение

$$\frac{1}{k} \ll \frac{1}{A \cdot D} \quad (3)$$

а в кинетической области справедливо противоположное соотношение

$$\frac{1}{k} \gg \frac{1}{A \cdot D} \quad (4)$$

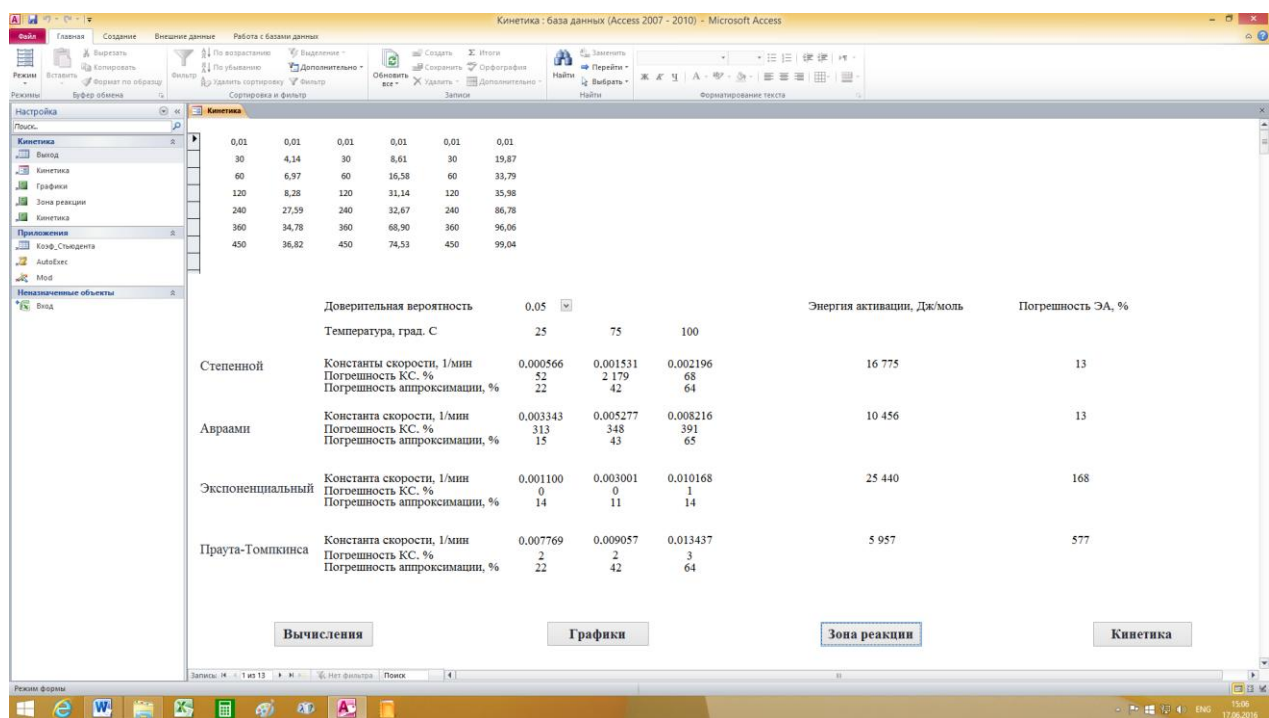


Рис. 1 Форма **Кинетика** с результатами расчетов кинетических параметров реакции гидрофторирования кианита водным раствором гидрофторида аммония

Вычисления производятся по программе, созданной на базе Microsoft Access 2010, с использованием процедур vba. На рис.1 в окне Microsoft Access 2010 показана форма **Кинетика** с результатами расчёта кинетических параметров реакции гидрофторирования кианита гидрофторидом аммония. Расчеты проводятся по четырем уравнениям: степенному, Авраами, экспоненциальному и Праута-Томпкинса с вычислением констант скоростей, энергий активации и погрешностей констант скоростей и энергий активации [6]. Вычисляется также погрешность аппроксимации экспериментальных данных каждым из используемых уравнений при каждой температуре (по формуле (8)). Считаем, что при данной температуре реакция описывается уравнением, дающим минимальную погрешность аппроксимации. Выбор параметров по минимуму погрешностей аппроксимации автоматизирован.

Вывод данных из формы производится либо в отчет **Кинетика** (содержит полную информацию о кинетике реакции) нажатием кнопки **Кинетика** на форме **Кинетика**, либо

Таблица 1. Кинетические параметры реакции гидрофторирования кианитов Чимчанского месторождения гидрофторидом аммония

Температура, град.С	25	75	100
Константа скорости, 1/мин	0,001100	0,003001	0,010168
Погрешность аппроксимации, %	14	11	14
Энергия активации, кДж/моль	25,4		
Механизм реакции	Экспоненц.	Экспоненц.	Экспоненц.
Зона реакции	Диффузионная	Диффузионная	Диффузионная

Таблица 2. Кинетические характеристики реакции гидрофторирования кианитов Чимчанского месторождения фторидом аммония

Температура, град.С	25	75	100
Константа скорости, 1/мин	0,002922	0,001597	0,004015
Погрешность аппроксимации, %	10,8	13,0	6,9
Энергия активации, кДж/моль	8,0	23,3	
Механизм реакции	Авраами	Экспоненц.	Экспоненц.
Зона реакции	Диффузионная	Диффузионная	Диффузионная

	25	75	100
Температура, град.С	25	75	100
Константа скорости, 1/мин	1,10048233945787E-03	3,0009940964372E-03	1,01676466694227E-02
Погрешность аппроксимации, %	14,2776993742359	11,2660107048644	13,7703531749765
Энергия активации, Дж/моль	25439,9226920586	25439,9226920586	25439,9226920586
Механизм реакции	Экспоненциальный	Экспоненциальный	Экспоненциальный
Зона реакции	Диффузионная	Диффузионная	Диффузионная

Рис.2 Отчет **Зона реакции** с результатами расчетов кинетических параметров реакции гидрофторирования кианита водным раствором гидродифторида аммония

в отчет **Зона реакции** нажатием кнопки **Зона реакции**. Отчет **Зона реакции** составляется по результатам отбора и представлен на рис. 2. Из каждого отчета данные экспортируются в файл формата **rtf**.

Данные по кинетике реакций после отбора представлены в таблицах 1 и 2. В таблице 1 представлены данные расчета при использовании гидродифторида аммония. Все реакции протекали в диффузионной зоне по экспоненциальному закону. Поэтому процесс характеризуется константами скоростей, которые монотонно возрастают с ростом температуры и одной энергией активации 25,6кДж/моль.

В таблице 2 приведены данные полученные при использовании фторида аммония. В этом случае реакция при $T=25^{\circ}\text{C}$ описывается уравнением Авраами, а при двух других температурах экспоненциальным уравнением. В связи с этим монотонное возрастание констант скоростей не наблюдается. Константа скорости при $T = 25^{\circ}\text{C}$ больше, чем при $T=75^{\circ}\text{C}$. Константа скорости при $T = 100^{\circ}\text{C}$ больше, чем константа скорости при $T=75^{\circ}\text{C}$. Энергия активации при нижней температуре 8,0кДж/моль, а при верхних температурах 23,3кДж/моль. Тем не менее, процесс гидрофторирования при всех температурах проходит в диффузионной зоне, т.е. определяется диффузией.

Таким образом, автоматизация расчетов кинетических параметров позволяет значительно облегчить обработку экспериментальных данных и значительно уменьшить вероятность случайной ошибки.

Литература

1. В.В.Бочкарев. Теория химико-технологических процессов органического синтеза. Гетерофазные и гетерогенно-каталитические реакции. Учебное пособие. Издательство ТПУ. – Томск, 2005. – 118с.
2. Пушкин А.А., Леонтьев М.А., Римкевич В.С. Механизм протекания гетерофазных химических реакции // Вопросы геологии и комплексного освоения природных ресурсов Восточной Азии. Третья Всероссийская научная конференция 15 – 17 сентября 2014г. – Благовещенск: ИГиП ДВО РАН, 2014. Т. 2. С. 98-101.
3. Пушкин А.А., Леонтьев М.А., Римкевич В.С. Зона протекания гетерофазных физико - химических реакций // Математические исследования в естественных науках: Труды XI Всероссийской (с международным участием) научной школы, 11-12 ноября 2014 г., Апатиты: Геологический институт Кольского НЦ РАН, Кольское отделение РМО, Изд-во К & М, 2014. – С. 238-242.
4. А.Г.Стромберг, Д.П.Семченко. Физическая химия. – М.: Высшая школа. – 1999. –528с.
5. Пушкин А.А., Римкевич В.С. Протекание гетерофазных химических реакций в диффузионной зоне // Математические исследования в естественных науках: Труды XII Всероссийской (с международным участием) научной школы, посвящённой 100-летию со дня рождения д.г.-м.н. А.Б. Вистелиуса. 26-27 октября 2015 г. Апатиты: ГИ КНЦ РАН, Кольское отделение и Комиссия по истории РМО, Изд-во К & М, 2015. - С.95-99.
6. Пушкин А.А., Римкевич В.С. Автоматизация расчетов кинетических параметров химических реакций // Инновационная наука.2016. №2. В 5 частях. Часть 5. С.37-42.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО ОБОГАЩЕНИЯ КАОЛИНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

В.С. Римкевич, И.В. Гиренко, А.А. Пушкин, М.А. Леонтьев

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск

Силикаты и алюмосиликаты широко распространены в природе, составляют более 95% массы земной коры и являются практически неисчерпаемым источником глинозема, кремнезема, алюминия, кремния и других полезных компонентов [1]. В России и за рубежом существующие методы переработки силикатов и алюмосиликатов, в том числе и каолиновых концентратов, основаны на использовании щелочей и минеральных кислот, применяются для выделения отдельных полезных компонентов и характеризуются существенными недостатками в области экологической безопасности.

В последнее время важное значение принимает переработка минерального сырья фторидными методами. Еще недавно фториды использовали, в основном, в атомной промышленности для производства гексафторида урана, а сейчас крупнейшей областью их использования является производство фторполимеров. Условием рентабельности фторидных методов является многократное использование газообразного фтора, фтористого водорода и плавиковой кислоты, которые характеризуются множеством недостатков в области экологии и требуют повышенного обеспечения технологической безопасности.

В настоящее время получило развитие фторидно-аммониевое обогащение силикатов и алюмосиликатов путем твердофазных реакций под действием гидрофторида (NH_4HF_2) и фторида (NH_4F) аммония, которые в нормальных условиях представляют собой экологически и технологически безопасные вещества [2, 3 и др.]. Весьма перспективным является направление гидрохимического обогащения минерального сырья в водных растворах фторидов аммония, которое позволяет проводить его обработку при значительном уменьшении энергетических и материальных затрат [4, 5 и др.].

Цель исследований – экспериментальное изучение гидрохимических процессов обогащения и разработка эффективного метода переработки каолиновых концентратов в водных растворах фторидов аммония и аммиака с комплексным извлечением различных полезных компонентов.

Объектами исследования являлись каолиновые концентраты марок КМ-1 состава, мас. %: SiO_2 – 46,83; Al_2O_3 – 37,00; Fe_2O_3 – 0,46; TiO_2 – 0,35; Na_2O – 0,11; K_2O – 1,33; MgO , CaO и P_2O_5 не обнаружены; п.п.п. – 12,83 и КН-73 состава, мас. %: SiO_2 – 50,28; Al_2O_3 – 33,88; Fe_2O_3 – 0,71; TiO_2 – 0,47; Na_2O – 0,14; K_2O – 1,20; MgO , CaO и P_2O_5 не обнаружены; п.п.п. – 12,86 из Чалганского месторождения кварц-каолин-полевошпатового сырья (Амурская область). В состав каолиновых концентратов входит, в основном, минерал каолинит $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, который относится к подклассу слоистых силикатов и алюмосиликатов с добавочными анионами. Содержание глинозема в каолиновых концентратах достигает 37 мас.%, что сопоставимо с его содержанием в бокситовых рудах среднего качества [6].

Перед проведением экспериментальных работ были произведены термодинамические расчеты возможности прохождения процессов гидрохимического обогащения в системах исходное сырье – водные растворы NH_4HF_2 или NH_4F , вероятности протекания химических реакций гидролиза образовавшихся фторидно-аммониевых солей, кальцинации глинозема и регенерации дополнительных компонентов. По результатам расчетов (табл. 1) реакции протекают в сторону образования конечных продуктов.

Кинетическими опытами установлены оптимальные физико-химические параметры (концентрации растворов, время выдержки, температура и другие) с определением констант скоростей и энергий активации прохождения химических реакций. Расчеты термодинамических и кинетических параметров осуществлялись с применением программ, разработанных нами на основе приложения Microsoft Access 2007.

Таблица 1 Расчетные значения изменений энергии Гиббса (ΔG , кДж) для реакций гидрохимической переработки каолиновых концентратов

№ реакции	T, °C	25	50	75	100
1	$\frac{1}{2}\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8 + 12\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + 2\text{NH}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$				
	ΔG	-376,0	-392,1	-408,3	-424,4
1.1	$\frac{1}{2}\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8 + 24\text{NH}_4\text{F} = 2(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + 14\text{NH}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$				
	ΔG	-4,0	-8,1	-12,3	-16,4
2	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 4\text{NH}_4\text{OH} = \text{SiO}_2\downarrow + 6\text{NH}_4\text{F} + 2\text{H}_2\text{O}$				
	ΔG	-176,8	-179,2	-181,6	-184,0
3	$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + 3\text{NH}_4\text{OH} = \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 6\text{NH}_4\text{F}$				
	ΔG	-43,0	-52,4	-61,7	-71,1
4	$2\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}_2\text{O}_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$				
	ΔG	64,0	51,8	39,6	27,5
5	$2\text{NH}_4\text{F} = \text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{NH}_3\uparrow$				
	ΔG	0,5	-3,7	-7,8	-12,0
6	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH}$				
	ΔG	-9,6	-7,5	-5,5	-3,4

Исходное сырье, промежуточные фазы и конечные продукты исследовались химическим, рентгенофазовым, электронно-микроскопическим, спектральным и другими методами анализов, применяемыми в Аналитическом центре минералого-геохимических исследований ИГиП ДВО РАН.

Химический анализ на содержание элементов (Si, Al, Fe, Na, K и другие) в пробах проводили на спектрометре XRF-1800-SIMADZU. Определение содержания фтора и аммиака осуществляли после отгонки H_2SiF_6 и NH_3 титрованием полученных растворов нитратом тория и серной кислотой, соответственно. Для рентгенофазового анализа применяли рентгеновский дифрактометр MAXIMA XRD-700 (CuK_α -излучение, $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) с базой данных для фазового анализа ICDD PDF 2008. Эмиссионный спектральный анализ микропримесей проводили на спектрографе СТЭ-1 со скрещенной дисперсией со стандартным определением 44 элементов. Электронно-микроскопические исследования осуществляли на сканирующем электронном микроскопе GSM-6390 LV JEOL с определением порообразующих элементов. Размеры наночастиц определяли на атомно-силовом микроскопе SOLVER P47 в Институте автоматики и процессов управления ДВО РАН (г. Владивосток).

В результате экспериментальных исследований разработана технологическая схема гидрохимического обогащения каолиновых концентратов с комплексным извлечением полезных компонентов (рис. 1). Гидрохимическое выщелачивание (реакция 1 и 1.1.) каолиновых концентратов проводилось при температурах 25 и 80°C, исходных концентрациях (мас.%) 13,3; 26,7 и 40,0 NH_4HF_2 или NH_4F в водных растворах и временах выдержки от 10 мин до 3 сут. Растворимые в воде гексафторосиликат ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$) и гексафтороалюминат ($(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$) аммония отделяются от нерастворимого гексафтороферрата железа ($(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$) и других веществ. Примесные соединения щелочных металлов в процессе гидрохимического.

Дальнейшее отделение гексафтороалюмината аммония происходит в водных растворах при pH = 5,5-6,5. Оптимальное извлечение ($(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$) (более 99% по массе) достигается при концентрации 13,3 мас.% NH_4HF_2 в исходном водном растворе в нормальных условиях (25°C) в течение 48 час, а при температуре 80°C – в течение 2,5 час. Замена в водном растворе NH_4HF_2 на фторид аммония уменьшает степень извлечения $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$; при температуре 80 °C и 13,3 мас. % концентрации NH_4F максимальная степень извлечения $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ (более 98 % по массе) достигается через 7,5 час.

На следующем этапе гексафторосиликат и гексафтороалюминат подвергаются гидролизу в водно-щелочных растворах. В результате взаимодействия водного раствора гексафторосиликата аммония (3-33 мас.% $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$) с аммиачной водой (25 мас.% NH_3) при температурах 25-80 °C и pH = 8-9 в течение 0,5-1,5 час (реакция 2) образуются наночастицы аморфного кремнезема высокой химической частоты со средним размером 17-89 нм. Извлеченный аморфный кремнезем по техническим характеристикам соответствует высококачественным сортам «белой сажи» и аэросила [7, 8].

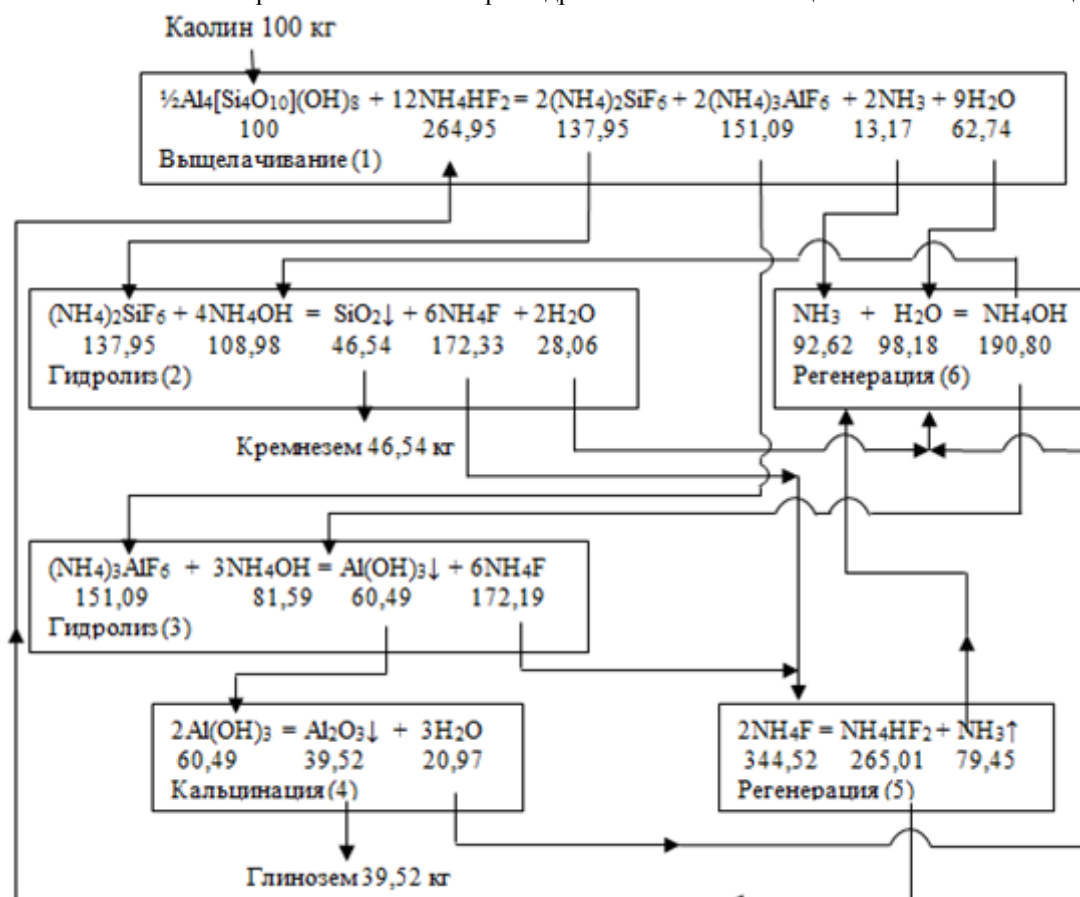


Рис. 1. Выщелачивания образуют простые фториды, которые на разных этапах выделяются из реакционной массы путем водно-кислотной обработки.

В водном растворе гексафтороалюминат аммония (1-3 мас.% $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$) взаимодействует с аммиачной водой (25 мас.% NH_3) при температурах 25-80°C и pH = 7-8 в течение 0,5-1,5 час (реакция 3) с образованием нерастворимого гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$. Далее гидроксид алюминия подвергается кальцинации (реакция 4) при температурах 1100-1200°C в течении 20-40 мин с получением кондиционного металлургического глинозема, содержащего по данным рентгенофазового анализа 60-80% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 20-40% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. По данным химического, рентгенофазового и электронно-микроскопического анализов полученный глинозем соответствует маркам ГО и Г1, и из него путем электролитического восстановления извлекается технический алюминий марок А5 – А85.

Был произведен расчет материального баланса и определены расходные коэффициенты для всех химических соединений, участвующих в реакциях гидрохимического обогащения каолинового концентрата с применением гидрофторида аммония. Материальные потоки показаны на рис. 1, где под формулами химических соединений приведены расходные коэффициенты на 100 кг исходного каолинового концентрата стехиометрического состава. На схеме в скобках обозначены реакции гидрохимической переработки каолинового концентрата, вероятности которых подтверждены термодинамическими расчетами (табл. 1). Применяемые дополнительные компоненты (NH_4HF_2 и NH_4OH) практически полностью регенерируются (реакции 5 и 6) и поступают на стадии переработки исходного сырья и промежуточных продуктов. Приведенная технологическая схема (рис. 1) наглядно показывает замкнутость материальных потоков с высокой степенью извлечения гидроксида алюминия, глинозема и нанодисперсного аморфного кремнезема.

Среднемировая стоимость, (\$/кг): каолиновых концентратов составляет 0,05; гидрофторида аммония – 2; аммиачной воды – 0,1; а конечных продуктов глинозема – 0,45

\$/кг и аморфного кремнезема – 5 \$/кг. Из 100 кг каолинового концентрата марки КМ-1 извлекается 36 кг глинозема и 46 кг нанодисперсного аморфного кремнезема.

Гидроксид алюминия используется при очистки воды, так как обладает способностью адсорбировать различные вещества, в медицине в качестве антацидного средства, как антипирен для подавления горения в пластиковых материалах, для производства металлургического и неметаллургического глинозема и в других отраслях промышленности. Глинозем широко применяется для производства технического алюминия электролитическим способом, специальных видов керамики и электрокерамики, изготовления конструкционных и диэлектрических материалов для машиностроительной, энергетической (в том числе атомной) и электронной отраслей промышленности. Аморфный кремнезем широко используется в строительной, резинотехнической, медицинской и косметических отраслях промышленности, для производства полупроводникового кремния, основы оптоволоконного кабеля и других целей.

В результате изучения физико-химических процессов обогащения каолиновых концентратов в водных растворах фторидов аммония и аммиака разработан гидрохимический метод извлечения гидроксида алюминия, глинозема, нанодисперсного аморфного кремнезема и других полезных компонентов. Разработанный метод можно реализовать на стандартном опытно-промышленном и промышленном оборудовании, которое выпускается отечественными производителями химической аппаратуры. При комплексной переработке каолиновых концентратов гидрохимический метод может конкурировать с широко применяемым извлечением глинозема из высококачественных бокситовых руд способом Байера. Гидрохимический метод можно применять для комплексной переработки кианитовых и нефелиновых концентратов и техногенных отходов - золы от сжигания углей предприятий теплоэнергетики.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-05-00239а).

Литература

1. Войткевич Г.В., Бессонов О.А. Химическая эволюция земли. – М.: Недра, 1986. – 216 с.
2. Zhang W., Hu Z., Liu Y., Chen H., Gao S., Gaschnig R.M. Total rock dissolution using ammonium bifluoride (NH_4HF_2) in screw-top teflon vials: a new development in open-vessel digestion // *Analytical Chemistry*. 2012. Vol. 84, no 24. pp. 10686–10693.
3. Римкевич В.С., Сорокин А.П., Гиренко И.В. Фторидная технология переработки кианитовых концентратов с комплексным извлечением полезных компонентов // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2014. № 7. С. 137–147.
4. Гулюта М. А., Андреев В. А., Буйновский А. С., Макасеов Ю. Н., Молоков П. Б., Софронов В. Л., Иванов З. С. Исследование процесса активации упорных урансодержащих руд аммонийно-фторидными растворами // *Известия Томского политехнического университета*. 2014. Т. 324, № 3. С. 53–59.
5. Римкевич В. С., Пушкин А. А., Гиренко И. В. Разработка гидрохимического метода обогащения зольных техногенных отходов предприятий теплоэнергетики // *Фундаментальные исследования*. 2015. Ч. 23, № 2. С. 5156–5160.
6. Лепезин Г. Г., Каргополов С. А., Жираковский В. Ю. Минералы группы силлиманита как новое перспективное сырье для алюминиевой промышленности России // *Геология и геофизика*. 2010. Т. 51, № 12. – С. 1605-1617.
7. Tressaud A. Structural architecture and physical properties of some inorganic fluoride series: a review // *Journal of Fluorine Chemistry*. 2011. Vol. 132, no 10. pp. 651–659.
8. Demyanova L.P., Rimkevich V.S., Buynovskiy A.S. Elaboration of nanometric amorphous silica from quartz-based minerals using the fluorination method // *Journal of Fluorine Chemistry*. 2011. Vol. 132, no 12. pp. 1067–1071.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЗОЛОТА ПРИ ОЧИСТКЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОД, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ОБРАБОТКЕ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ УГЛЯ

В.И. Рождествина¹, А.П. Сорокин¹, В.М. Кузьминых¹, С.Б. Турмора¹,
Т.Б. Макеева², Т.А. Юркова², О.В. Кочелягина²

¹Амурский научный центр ДВО РАН, г. Благовещенск

²Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск

Уголь является энергетическим сырьем, нередко содержащим ценные и полезные, а также вредные и опасные элементы-примеси в высоких концентрациях. Элементы-примеси в органическом (ОВ) и неорганическом (НОВ) веществе углей могут быть представлены рассеянными атомарными формами и дисперсными минеральными фазами. В процессе горения в зависимости от форм химических взаимодействий в локальных микроразнообразиях и размерных критериев частиц, содержащиеся в углях ценные, полезные, вредные и опасные компоненты частично остаются в топочных золошлаках, транспортируются с золами уноса, которые, не смотря на многоступенчатые системы очистки дымов, используемых на ТЭЦ (циклоны (грубая фракция), электростатические и тканевые рукавные фильтры (более мелкая фракция)), в значительных количествах в виде газов, жидких и твердых частиц уносятся с дымом в атмосферу, рассеиваясь на значительной территории. Принято считать, что наиболее опасной в экологическом отношении частью выбросов ТЭЦ являются эмитируемые ультрадисперсные твердые частицы токсичных и потенциально опасных элементов, которые легко переносятся с воздушными потоками, оседают на частицах пыли и попадают в легкие человека при дыхании, нанося существенный вред его здоровью. В связи с этим необходимо рассматривать вопросы создания экологически безопасных технологий подготовки и сжигания угля, утилизации продуктов его горения с учетом химического и фазового состава энергетического сырья с извлечением ценных и полезных, обезвреживанием токсичных и потенциально опасных компонентов, а также очисткой и многократным использованием технологических вод.

Нами проводятся комплексные исследования углей и продуктов его горения. Для проведения экспериментальных исследований в АмурНЦ ДВО РАН Кузьминых В.М. смонтирована опытно-лабораторная установка, в основе которой лежит способ, подтвержденный патентами РФ, основанный на орошении дымов паром с последующей его конденсацией. Установлено, что большинство ценных и полезных, а также вредных и опасных компонентов представлено минеральными частицами, размеры которых колеблются от $n \cdot 10$ нм до $1 - 2$ мкм, крайне редко встречаются отдельные индивиды с размерами $10 - 15$ мкм. Наиболее часто частицы характеризуются флокуляционной структурой различной степени уплотнения, с заполнением внутренних поровых пространств органическим веществом (ОВ). Изучением продуктов горения бурого угля установлено, что фракционный и вещественный состав золы, остающейся в топочной камере и уносимой с дымом, зависит от характера распределения минеральной составляющей в угле, компонентов внешней и внутренней зольности и от технологии его сжигания. Золошлаковые отходы гидравлическим способом перемещаются в золоотвалы. Вода при этом имеет высокую степень минерализации, существенно загрязнена углеводородами, содержит ультратонкую устойчивую эмульсионную взвесь, отделение которой связано со значительными технологическими трудностями. Воду также используют и при обогащении углей. Дым представляет собой концентрированную смесь продуктов горения, состоящих, главным образом из тяжелых молекул углеводородов, в основном в виде тонкодисперсных аэрозолей, оксидов присутствующих в угле элементов, паров воды, тонкодисперсных фаз аморфного углерода и зол уноса. Использование способа конденсации паро-дымовой смеси позволяет решить две важные проблемы, первая из которых связана с загрязнением воздушного пространства, вторая с концентрированием ценных, полезных, а также токсичных и потенциально опасных компонентов, которые могут быть также

использованы, не выводя уголь из основного производственного цикла. Однако при таком способе вовлекаются в оборот значительные объемы воды.

Изучение явление накопления золота в углях и возможности его попутного извлечения, уголь и его продукты горения – как потенциальный сырьевой источник благородных металлов [1], является важной актуальной задачей. Трудность аналитических определений этих ценных компонентов в углеродистых породах оставляет проблему открытой и требует комплексного подхода в ее решении.

В большинстве применяемых методов очистки сточных вод промышленных предприятий для удаления различного рода загрязнений предлагается использование химических реагентов. В промышленности для осаждения тонкодисперсных частиц и удаления коллоидных примесей коагулянты применяют в сочетании с флокулянтами. Данные многочисленных исследований показывают, что при использовании коагулянтов и флокулянтов можно добиться значительной очистки, как питьевой воды, так и сточных вод предприятий, а также извлекать ценные элементы (уран) из шахтных вод [2].

Целью работы является разработка методики определения и технологии извлечения золота из технологических вод (конденсатов) с попутной их очисткой и многократным использованием. За критерии полноты очистки вод и извлечения золота взяты значения содержаний в очищенных растворах органического углерода и золота.

Объекты исследования – конденсаты, полученные при орошении паром дымов, образующихся при сжигании углей [3]. Конденсаты представляют собой неоднородные загрязненные углеводородами растворы.

Для отработки методики выбрано шесть образцов конденсатов, три из них получены после первых стадии осаждения конденсата, три – после второй и третьей стадий. Для подбора оптимальных объемов коагулянта и флокулянта в исходных конденсатах определили содержание общего органического углерода с помощью приставки SSM-5000A (для анализа твердых образцов) к анализатору углерода TOC-L фирмы SHIMADZU. Массовая доля общего органического углерода в конденсатах первой стадии составила 1316-1418 мг/л, в конденсатах второй и третьей – 416.2-501.5 мг/л.

Очистка осуществлялась в два этапа: коагуляцию с последующей флокуляцией. Для коагуляции использовали гидроксид алюминия, полученный из алюмокалиевых квасцов. В качестве флокулирующего компонента использовали Праестол 650 TR с рабочей концентрацией 0,5%, катионный полиэлектролит на основе акриламида и катионного производного акриламида. В качестве электролита, обеспечивающего необходимый для коагуляции уровень pH среды, использовали 5%-ный раствор гидроксида натрия. Для изучения вопросов концентрирования растворенных форм на втором этапе перед очисткой в исходные конденсатов сделали добавку ГСО ионов золота и серебра, 50 и 5 мкг соответственно.

В процессе реакции образовывался сфлокулированный осадок, и наблюдалось осветление растворов. После флокуляции хлопья стали гораздо крупнее, дестабилизированные коллоидные частицы образовали крупные агрегаты темно-серого (почти черного) и бурого цвета (в зависимости от стадии, на которой получен конденсат). После отстаивания растворы профильтровали через керамическое волокно, а полученные осадки количественно перенесли на фильтры «белая лента», высушили и взвесили на аналитических весах. Растворы после очистки и фильтрации становились светлыми, без мути, но с остаточной цветностью разной интенсивности. Высушенные флокуляты и очищенные растворы проанализировали на присутствие золота и серебра методом атомно-абсорбционной спектроскопии. В результате установили, что в растворах, очистка которых проводилась без добавки ГСО ионов золота и серебра, их содержание ниже предела обнаружения метода электротермической атомизации (<0.0005 мкг/см³ и <0.010 мкг/см³ соответственно). Массовая доля золота в полученных без добавки ГСО флокулятах от первых стадий сжигания углей изменялась в пределах 39.6 – 282.7 ppm, в флокулятах, полученных от вторых и третьих стадий - в пределах 91.9 – 572.5 ppm. Определяемая массовая доля серебра в этих

флокулятах ниже предела обнаружения метода (<0.10 мкг). В флокулятах, полученных при очистке растворов, в которых проводилась добавка ГСО ионов золота и серебра, массовая доля золота изменялась в пределах 21.54 – 31.98 мкг, серебра – 2.11 – 3.10 мкг. Содержание золота и серебра в очищенных растворах с произведенной добавкой ГСО изменялось в пределах $0.010 - 0.127$ мкг/см³ и $<0.010 - 0.011$ мкг/см³ соответственно.

Полученные результаты свидетельствуют, что при разделении сред методами коагуляции и флокуляции полезные компоненты концентрируются в твердом осадке, что подтверждают и электронно-микроскопические исследования (рис.), в растворах же наблюдается остаточное количество золота, возможно из-за неполной очистки растворов от органического вещества, с которым частицы золота связаны. Однако, после произведенной нами добавки золота и серебра в исходные конденсаты, ожидаемое содержание этих компонентов в осадке было примерно 50 и 5 мкг соответственно. Без учета остаточного содержания золота в растворах потери составили примерно 10 – 15 мкг. Потери серебра в среднем составили 2 мкг.

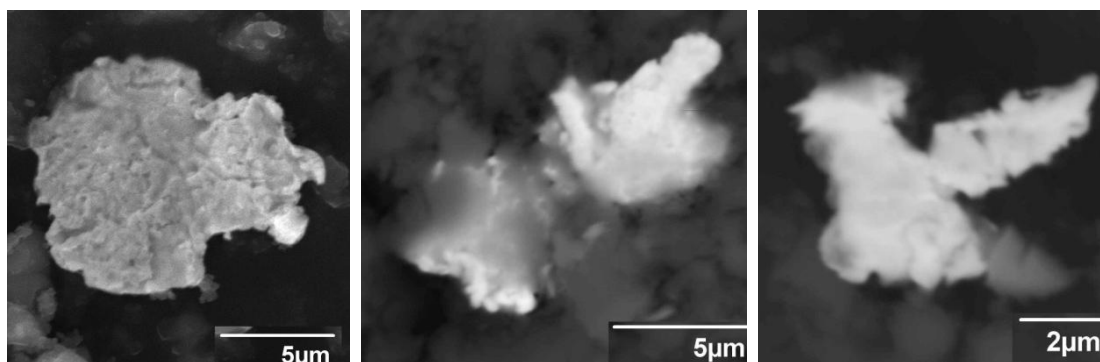


Рис. Электронный снимки частиц золота из твердого осадка

Массовая доля органического углерода в очищенных конденсатах после первых стадий сжигания угля изменялась в пределах 339,4 – 366,2 мг/л, после вторых стадий – 162,0 – 249,0 мг/л. Из полученных результатов видно, что очистка от органического вещества проходит неполно, но довольно активно в конденсатах после первых стадий. Все полученные данные показывают, что необходимо продолжить исследования и подбор оптимальных условий для проведения процессов очистки.

Использование комплексного подхода к переработке энергетического сырья – бурых углей, содержащих значительные количества ценных компонентов, на стадии переработки продуктов сжигания (включая очистку дымов и технологических вод), позволяет решить две важные задачи угольной промышленности: решение проблемы загрязнения экосистем и комплексного использования энергетического сырья с попутным извлечением полезными и обезвреживанием токсичных и потенциально опасных компонентов.

Литература

1. Арбузов С.И., Рихванов Л.П., Маслов С.Г., Архипов В.С., Павлов З.И. Аномальные концентрации золота в бурых углях и торфах юго-восточной части западно-сибирской плиты. // Известия Томского политехнического университета. 2004. Т. 307. №7. С. 25-30.
2. Омельчук Ю.А. Очистка шахтных вод от урана коагуляцией. // Энерготехнологии и ресурсосбережение: науч.-техн. журн. 2011. № 5. С. 36-40.
3. Патент № 2398033 РФ. Способ извлечения золота из бурых и каменных углей / В. М. Кузьминых, А. П. Сорокин, Л. А. Чурсина. Опубл. в БИ. 2010. № 24.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОМЫШЛЕННОГО ОСВОЕНИЯ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ УГЛЯ В УСЛОВИЯХ ПРИАМУРЬЯ

А.П.Сорокин, А.А.Конюшок, О.А.Агеев

Амурский научный центр ДВО РАН, г. Благовещенск

Зейско-Буреинский бассейн – это сложно построенная геологическая структура, ограниченная с запада Большехинганским, с востока и юга Туранским и Малохинганским горными сооружениями, охватывающая юг Амурской области и север провинции Хэйлунцзян. Бассейн обладает крупнейшими на Дальнем Востоке угленосными месторождениями, в процессе формирования которых существовали благоприятные геологические и геохимические факторы, влиявшие на процессы накопления и перераспределения металлов в углях.

Твердые горючие ископаемые в бассейне представлены каменными и бурыми углями, ресурсы которых определены более чем в 70 млрд.т. В пределах его известно более 90 месторождений каменных и бурых углей [9], среди которых преобладают бурые угли технологической группы 1Б палеогенового и миоценового возраста. Первые из них генетически связаны с накоплением в процессе седиментации или вследствие метаморфизма угленосных отложений, а месторождения вторые - с неотектоническим комплексом. К концу кайнозоя в Зейско-Буреинском бассейне были сформированы огромные угленосные площади с запасами и прогнозными ресурсами углей в размере более 12,8 млрд.т [9].

В результате фундаментальных, опытно-экспериментальных и аналитических исследований, проведенных в АмурНЦ ДВО РАН и ИГиГ ДВО РАН в течение последних десятилетий, установлено [14], что угленосные отложения ряда месторождений Приамурья Дальнего Востока характеризуются устойчивыми концентрациями благородных металлов. Содержание их в углях и вмещающих породах, определялось по специальной методике, разработанной в пробирной лаборатории АмурНЦ ДВО РАН [6]. В более чем 3500 анализах установлено неравномерное распределение их концентраций. Например, в 50-85 % исследованных проб содержание Au колеблется в интервале от следов до 5 и более г/т. Среднее значение металла в углях Ерковецкого месторождения составляет 1,85 г/т, Райчихинского - 1,87 г/т, Павловского - 1,37 г/т. Граммовые содержания Au установлены также в углях Свободненского, Архаро-Богучанского, Дармаканского, Ушумунского и других месторождений.

Генетическим особенностям формирования Au в углях посвящено много работ. Например, данное Я.Э.Юдовичем [15] понятие углефилльности, позволяет рассматривать уголь в качестве комплексного геохимического барьера, при встрече с которым Au-содержащие растворы освобождаются от ионов Au. При этом накопление и перераспределение редких металлов (Ge, Ga, W, Be, V, Ni, Mo, Cr) в углях происходит в основном за счет внутренних факторов. Привнос и накопление халькофильных элементов (Hg, Pb, Zn, Cu, Sb, As, Cd, As) и таких редких элементов как Be, Mo, Ga, Sc, Ge, связан преимущественно с внешними факторами в результате как сингенетических, так и эпигенетических процессов. Прежде всего, в списке этих процессов, следует выделять поступление металлов в торфяники и угли с гидротермами, с вулканическими эксгаляциями, с пластовыми и грунтовыми водами. В экспериментальных работах П.Барангера и др. [17] показано, что растворенное Au при поступлении в насыщенные органическим веществом осадочные толщи может восстанавливаться до самородного состояния, а также сорбироваться органическим веществом, глинистыми частицами и гидроксидами железа, благодаря химической и физической сорбции. В результате временные потоки переносили Au и другие металлы к местам накопления в угленосных породах и аллювиальных россыпях, что в принципе характеризует влияние геохимических барьеров на процессы осаждения Au и других металлов в углях.

Это подтверждено также изучением геохимической специализации углей в различных угольных бассейнах. Так, угли Минусинского бассейна обогащены Ge и Sc, Кузнецкого бассейна Au, Ge, Zr, Ni, Канско-Ачинского - U, Иркутского - Ga и Sn, Тунгусского - Be [1].

Угли Зейско-Буреинского бассейна обогащены Au, Cu и REE [12,13]. Металлоносность, в том числе и наличие благородных металлов в углях, установлены также в южной части Сутарского месторождения в Еврейской автономной области [9].

Au в углях и торфах находится в виде микрочастиц размером 0,05 мм и меньше, и распределено неравномерно [11]. Например, в торфяниках Западной Сибири содержания Au достигают 0,48 грамм на 1т золы. Главным носителем Au в торфах являются гуминовые кислоты, в золе которых его содержание варьирует от 1.8 до 26.4 г/т [1]. Предполагается, что Au поступало в торфяники в ионной форме в виде хлоридных и органических комплексов и затем сорбировалось органическим веществом. Это может указывать на их локализацию преимущественно в органической матрице угля, поскольку максимальный выход благородных металлов характерен для самых легких и малозольных фракций [11]. Это позволяет предположить, что, наряду с тонкодисперсными минеральными носителями, в углях могут присутствовать и органические соединения благородных металлов.

На диагенетическую гидротермальную природу благороднометальной минерализации в бурых углях Приамурья указывает обогащение благородными металлами участков пласта большой мощности (2-6 м) и накопление их в перекрывающих пластах осадочных породах [9,14]. В тоже время в торфяниках Алтая, Салаира и Кузнецкого Алатау были обнаружены микрочастицы самородного Au в ассоциации с сульфидами, сульфатами и карбонатами [8].

Таким образом, приведенные результаты исследований свидетельствуют о высокой степени металлоносности углей, что повышает интерес исследователей к ним, как к потенциальному минеральному сырью для промышленного их освоения.

На сегодняшний день в мире существуют несколько направлений работ по извлечению экономически значимых металлов из продуктов сгорания угля. Некоторые из них реализуются в лабораториях и инновационном предприятии Амурского научного центра ДВО РАН.

Исследования по извлечению Au и других металлов из продуктов сгорания угля (ПСУ) в основном ведутся из шлаков, золы [23,24]. Эти направления являются перспективными для многих компаний в мире, поскольку в процессе сжигания угля, если исключить возможность уноса полезных компонентов дымовыми газами, происходит обогащение продуктов сгорания металлами как минимум в два раза. Кроме этого, правительства разных стран формируют у бизнеса необходимость более полной переработки природных ресурсов, а с экономической точки зрения сжигание углей для получения энергии можно рассматривать как часть технологического процесса по извлечению металлов из углей, имеющего нулевую стоимость. Современные расчеты показывают [28], что минимальным промышленным содержанием для Au в углях является 0.2 г/т, для Ga – 60 г/т. При таких значениях извлечение этих металлов из продуктов сгорания углей может быть экономически выгодным при определенных технологических решениях.

Шлаки. Шлаки (печная зола) представляет собой сухой гранулированный материал, извлекаемый со дна печей (бойлеров), частицы которого более крупные по размеру, чем частицы золы уноса. В работе [2] Ю.И. Бакулин и А.А.Черепанов, исследуя содержания Au в шлаках Рефтинской ГРЭС и ТЭЦ г.Хабаровска, пришли к выводу, что угли, содержащие всего около 0.05 г/т Au уже могут рассматриваться как специфические благороднометалльные руды.

Зола уноса. Процесс сжигания углей для производства тепловой энергии сопровождается формированием отходов в виде золы уноса, которая по законодательству всех стран должна быть уловлена и собрана в специальных отстойниках, так называемых золоотвалах. Извлечение металлов из золы требует меньше времени и усилий, нежели разработка коренных месторождений пород и руд, содержащих эти металлы. Но пока еще в полной мере не изучены технологические процессы, которые необходимо применить для извлечения металлов и их экологическое влияние, хотя редкие земли, включая лантаноиды и Y, также как и ассоциированные с ними Mo и W, необходимы для производства различных компонентов электроники.

Зола уноса образуется при горении угля при температурах 1100-1400°C. Она оседает на стенах дымоходов в виде тонкого порошка и при хорошей тяге уносится через печную трубу в

атмосферу. Зола уноса состоит в основном из мельчайших сферических стеклянных частиц. В зависимости от типа печи и состава угля, образуется кремневый или кальциевый тип золы. Плотность частиц золы меньше 1 г/см^3 . Поэтому она легко уносится с водой в золоотвал. Экспериментальные исследования показали, что зола уноса в процессе химической, термической обработки, или путем механического извлечения полезных компонентов, является источником высоких уровней экстракции Fe, Fe-Si сплавов, Ga, V, Ni, Mg, Ge, As, Cd и Zn [18,19,22]. Таким образом, ПСУ являются новым значительным источником поставки ценных компонентов для экономики. Однако экспериментальные исследования пока еще не привели к появлению коммерческих технологий.

Например, компания Physical Sciences Inc. (PSI) работает над созданием уникальной технологии по экстракции REE, в особенности тяжелых, из золы уноса угольных электростанций штата Кентукки [25]. Кроме редких земель удалось извлечь определенные количества As и Th.

Китайская компания China Senhua Group построила пилотный завод, извлекающий из золы уноса в год 10000 т Al и концентраты, содержащие Ga и Si [24]. Компания RockTron (Великобритания) отрабатывает процессы извлечения REE из обогащенных фракций угольной золы [21]. Компания Latrobe Magnesium строит завод в Австралии по извлечению Mg из угольной золы [24].

Зола и водный концентрат получают в процессе сжигания угля для целей производства энергии и пара, поэтому их концентрирование и дальнейшая обработка не несет больших дополнительных затрат, а конечные продукты окупают не только процесс извлечения, но и приносят дополнительный доход. Прогноз о мировом росте утилизации продуктов сгорания с 51,6% (в 2013) до 76,5% (в 2033) [22,24] свидетельствует о перспективности внедрения методов попутного извлечения металлов.

Дымовые газы. С 2002 года в АмурНЦ ДВО РАН активно проводятся фундаментальные исследования золотоносности и научно-технические разработки технологий попутного извлечения Au из бурых и каменных углей из месторождений Сибири и Дальнего Востока. Эти работы были инициированы обнаружением свойств летучести Au при озолении проб угля, которая приводила к заниженному содержанию металла. В пробирной лаборатории АмурНЦ ДВО РАН был разработан и запатентован способ определения содержания Au в углях, не допускающий улетучивания металла [6]. Дальнейшими исследованиями было установлено, что содержание Au в ряде месторождений находится на уровне 2-4,5 и более г/т, что было существенно выше содержания Au, ранее известные в литературе [11]. Одновременно с этим, опытным путем установлено, что при сгорании угля до 75% Au уносится с дымовыми газами, в которых установлено наличие наноразмерных частиц металлического Au [10].

Экспериментально установлено [22], что в углях есть все необходимые компоненты для образования комплексных углеводородных соединений Au. Дж.Туркевичем [27] изучены особенности кинетики процесса образования наночастиц Au: на первой стадии нуклеация и затем рост размера наночастиц в среде с ионами Cu, в дальнейшем – перенос их водным раствором к фильтрам, где Au осаждается на адсорбенте из активированного угля. Восстановительный потенциал ионов Cu(II) известен в экспериментальной химии [16]. Эффективность процесса осаждения наночастиц Au активированным углем доказана в работе [20]. При этом эффективность осаждения растет при размерах наночастиц Au менее 10 нм и при щелочности среды с pH около 9-10 (цитрат натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$). В кислотной среде наночастицы Au более устойчивы [26]. При этом, если исходить из предположения, что Au в газовой фазе при сжигании угля находится в виде наноразмерных ядерных частиц, то на барьере, представляющим собой медную сетку, при орошении дыма водной фазой будет происходить укрупнение его частиц, при неизменном количестве. Такие опыты были проведены в АмурНЦ ДВО РАН. Способ конденсации растворов с Au на латунной сетке был закреплен патентом [7]. Таким образом, извлечение металлов Au, Cu, редких металлов, может осуществляться из ПСУ с помощью технологических процессов, сопровождающих сжигание угля.

Установка. Учитывая особенности форм нахождения Au в дымовых газах и условия формирования его наночастиц из водного раствора, в АмурНЦ ДВО РАН была разработана и испытана опытно-промышленная установка для извлечения Au из дыма (Рис.1.). За основу был взят способ, описанный в патенте [5].

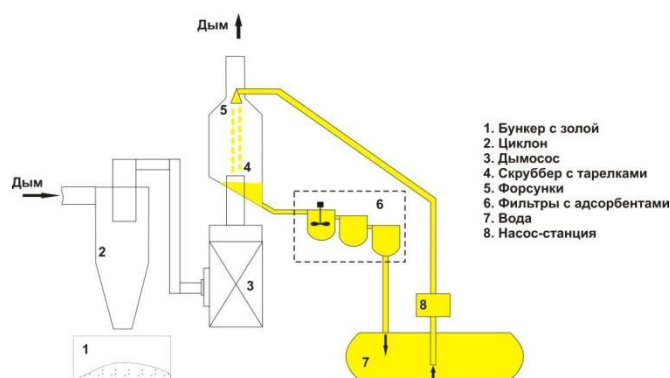


Рис. 1. Принципиальная схема технологической установки для извлечения летучих компонентов и металлов из угольных дымов методом увлажнения.

Сущность технологического процесса заключается в смешивании дымовых газов от сжигания угля с распыленной форсунками водой в присутствии катализатора в виде трех слоев медной сетки [7]. В результате продуктом данного процесса является насыщенный водный концентрат, собирающий в себя из дыма частицы тяжелых, цветных и благородных металлов. По содержанию в конденсате преобладают Cu, Mn, Pb, Zn, что свидетельствует также об экологической пользе данной технологии.

В последующем установка была усовершенствована и может работать на малопроизводительных котельных (до 10 т угля в сутки) непрерывно, пропуская через фильтры большое количество дыма. С учетом неравномерности нахождения Au в угле, необходимо пропустить через фильтры дым при сжигании не менее 1000 тонн угля, чтобы получить на сорбенте несколько первых сотен граммов тонкого Au.

Установка состоит из промышленного циклона (2) для очистки продуктов сгорания угля от золы уноса и бункером-накопителем золы (1). Дым попадает в зону завихрения в сконструированном нами скруббере с встроенными сетками из латуни и меди (3) и подвергается там орошению водой с помощью специальных форсунок (4). Особое устройство контролирует уровень воды в скруббере, не давая ей попадать в циклон.

Из скруббера вода, насыщенная компонентами дыма, попадает в фильтровальный блок с системой фильтров, наполненными различными по составу адсорбентами (6). На первом фильтре от раствора отделяется угольная смола, которая первой формируется при охлаждении дыма влагой. В фильтровальном блоке вода очищается полностью от компонентов дыма и насосом (7) подается опять на орошение угольного дыма в скруббере. Необходимо отметить, что в данной технологической схеме используется один и тот же объем воды. Также важно отметить, что с помощью специальной насадки [7] собирается остаточная влага, которая также содержит незначительные количества металлов, находившихся в углях. Влагоунос составляет не более 5%.

Технология дает возможность аккумулировать Au и другие элементы, содержащиеся в углях, на сорбентах фильтров в процессе орошения дымовых газов, выходящих из топливного котла, водным раствором в специально сконструированной установке непрерывного действия. Количество металлов, осажденных на сорбенте в фильтрах, зависит напрямую от исходной концентрации металлов в сжигаемых углях и времени пропускания конденсированного водного раствора дыма через фильтры. Некоторое количество Au осаждается на смолах, образующихся из бурых углей в начале процесса сгорания до температур 700-800°C и осаждающихся на специальном фильтре.

Особенности экспериментальных работ

1. На первом этапе контроль температуры горения в печи не производился и дым

подавался на установку сразу после розжига углей (при температуре ниже 700°C). Было обнаружено образование значительных накоплений буроугольной смолы в дымоходе за печью и на лопастях вентилятора. Небольшое количество смолы попадало даже в фильтры после обработки дыма водой. Анализы на Au показали его небольшие концентрации в смоле. Количественный и качественный анализ состава тяжелых углеводородов, образующихся в течение различных стадий процесса конденсации угольного дыма, также были исследованы с помощью газовой хроматографии [10]. Подтверждено наличие редких металлов и Au в углеводородах. Таким образом, формирование смолы приводит к рассеиванию Au и других металлов во всех узлах установки. Возможно, это связано с сорбционными свойствами гуминовых кислот, которые входят в состав тяжелых углеводородов [3].

Поэтому в дальнейших экспериментах необходимо было исключить процесс образования большого количества смолы. Это удалось сделать путем пропускания дымовых газов через установку при достижении температуры в зоне горения выше 800°C. При этой температуре большая часть смолы, выделяющаяся из угля, сгорает и ее компоненты переходят в газовую фазу, увеличивая тем самым концентрацию Au в газовой фазе. Это предположение подтвердили последующие опыты. Кроме этого в планах дальнейших экспериментов намечено включить в фильтровальный блок дополнительный фильтр с сорбентом из гуминовых кислот, синтезированных из местного бурого угля.

2. Другим важным параметром экспериментов является контролирование скорости потоков дыма печи к скрубберу. Известно, что устойчивость большинства металлорганических комплексных соединений уменьшается со снижением температуры. Поэтому в экспериментальной установке очень важно очистить дымовые газы от золы и довести их до скруббера без существенного снижения температуры. В экспериментальной установке это достигается установкой циклона непосредственно у печи и расположением дымососа (вентилятора) для разгонки газов сразу за циклоном.

При попадании дыма в скруббер его скорость гасится с помощью завихрителя и в камере скруббера газ подвергается интенсивной обработке распыленной оборотной водой с помощью аксиальных форсунок с факелом распыла «полный конус». Этот тип форсунок обеспечивает особенно равномерное распыление полным конусом и предназначен для охлаждения газообразных веществ. Угол распыла может быть выбран 90 или 120 градусов.

3. В первых экспериментах дым орошался водой без присутствия какого-либо катализатора. Это приводило к рассеиванию Au по всем ПСУ. В последующих опытах в скруббере были установлены каталитические сетки из Cu. Они способствовали концентрированию металлического Au при охлаждении газа водным раствором за счет снижения химической устойчивости металлорганических комплексов Au. В момент контакта растворов с медной сеткой и веществом сорбента происходила нуклеация и рост размеров наночастиц Au.

4. При очищении дыма от вредных примесей (сернистого и углекислого газа) кислотность омывающего раствора растет. Это приводит к росту устойчивости углеводородных соединений Au [26]. В результате часть Au не осаждается на активированном угле.

5. Раствор, обогащенный наночастицами Au и остаточными концентрациями металлоорганических соединений Au, поступает в систему фильтров. В фильтре грубой очистки осаждаются угольные смолы, в фильтрах с сорбентами из активированного угля из кокосовой стружки и гуминовыми кислотами происходит основная сорбция наночастиц и металлорганических его соединений.

6. В скруббере в результате прямого контакта горячего дыма и холодной воды образуется водяной пар. Для проверки уносит ли этот пар часть металлов в атмосферу, на конце дымовой трубы устанавливается насадка из трех слоев латунной сетки [7] для конденсации пара в капли жидкости и их сбора для последующего анализа.

Выводы

1. Экспериментальные результаты показали в целом, что 75% ультратонкого Au переносятся с дымом и только незначительная его часть остается в донном шлаке и золе уноса.

2. Обнаруженные тренды можно продемонстрировать на опыте по сжиганию 75 кг угля из Красноярского края. При исходном содержании Au в угле около 1,09 г/т после сжигания угля в шлаке (10,5 кг) обнаружено 0,64 г/т Au, в золе уноса (0,09 кг) – 0,04 г/т, в фильтре грубой очистки (в смоле) - 0,39 г/т, в сорбенте из активированного угля общим весом 310 г адсорбировалось 34,2 мг, в омывающей жидкости - 0,002 г/т. Тенденции еще не устойчивые, поскольку в каждом опыте происходит корректировка процессов управления работой установки, но виден тренд, что с увеличением количества обрабатываемого дыма, т.е. при сжигании большего количества угля, на сорбенте происходит накопление большего количества Au с течением времени.

3. Созданный технологический комплекс обеспечивает непрерывную обработку всего объема дымовых газов одним и тем же количеством воды и накоплению благородных и цветных металлов на сорбентах. Установка универсальна в том плане, что может устанавливаться рядом с промышленным угольным котлом и осуществлять забор дыма в необходимом для эффективной работы установки количестве. Она позволяет создать те же условия, какие имелись в опытно-лабораторной установке, защищенной патентом [5], и в которой обеспечивалось смешение дыма и водяной пыли, охлаждение этой смеси и образование конденсата, собирающего все ценные примеси из полного объема дымовых газов.

4. Полученные данные могут использоваться для разработки конструкторской модели технологического комплекса мощностью по сжигаемому углю до 1000 кг угля в сутки. Задача следующего этапа разработать промышленную конструкцию технологического комплекса для котельных производительностью по сжигаемому углю до 10 тонн/сутки и прочих условий работы промышленных котлоагрегатов. Конструкция комплекса позволяет решить не только задачу извлечения из дыма Au и других металлов, но и одновременно очищать дымовые газы от вредных для окружающей среды соединений серы и азота.

Направления дальнейших экспериментов

- обеспечить специальную обработку дымовых газов для увеличения концентраций металлов конденсатах перед их извлечением, включающую повышение щелочности распыляемой жидкости до pH 9-10, учитывая, что в кислотной среде наночастицы Au более устойчивы;

- создать специализированный лабораторный комплекс по обработке концентратов металлов, выделенных из золы и дыма;

- разработать инженерное решение для единого технологического комплекса для котельных небольшой производительности (муниципального уровня), позволяющего разделять ПСУ на отдельные компоненты, очищать угольный дым от экологически вредных примесей и извлекать Au из всех ПСУ для повышения общих доходов от утилизации продуктов сгорания угля.

Литература

1. Арбузов С.И., Рихванов Л.П., Левицкий В.М. Золото в углях Сибири // Золото Сибири и Дальнего Востока. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского науч.центра СО РАН, 2004. С 16-18.
2. Бакулин Ю.И., Черепанов А.А. Золото и платина в золошлаковых отходах ТЭЦ г.Хабаровска // Руды и металлы. 2003. « 1. С. 60-67.
3. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Чхетия Д.Н. и др. Сорбция на гуминовых кислотах как основа механизма первичного накопления золота и элементов группы платины в черных сланцах // Литология и полезные ископаемые. 2000. № 6. С. 605-612.
4. Дистлер В.В., Юдовская М.А., Знаменский В.С., Чаплыгин И.В. Элементы группы платины в современных фумаролах вулкана Кудрявый (остров Итуруп, Курильская островная дуга) // Матер. Научной конф. «Геология, геохимия, геофизика на рубеже XX и XXI веков». М.: Связь-Принт, 2002. Т. 2. С. 258-260.
5. Патент 2249054 Российская Федерация, МПК7 С 22 В 11/02, 1/04, 11/0. Способ извлечения золота из золотосодержащего сырья/ В.М. Кузьминых, Л.А. Чурсина, И.Ф. Савченко; Амурский научный центр ДВО РАН. № 2003129942/02; заявл. 08.10.03; опубл. 27.03.05, Бюл. №4.

6. Патент 2245931 Российская Федерация, МПК7 С 22 В 11/02, G 01 N 33/00. Способ определения содержания золота в золотосодержащем сырье / В.М. Кузьминых, Л.А. Чурсина; Амурский научный центр ДВО РАН. № 2003129410; заявл. 01.10.03; опубл. 10.02.05, Бюл. №4
7. Патент 155764 Российская Федерация, МПК C22 В 11/00, 7/00, B01D 53/74, F27D 17/00. Устройство для извлечения золота из дымовых газов при сгорании природных углей / В.М. Кузьминых, А.П. Сорокин, В.Н. Борисов, Л.А. Чурсина, Амурский научный центр ДВО РАН. № 2015109179/02, заявл. 16.03.15; опубл. 20.10.15, Бюл. № 29
8. Матухина В.Г., Попова М.В., Малюшко Л.Д. Процессы вторичного минералообразования в торфяных залежах на территориях, сопредельных с горным обрамлением // Отечественная геология. 1996. №5. С. 65-71
9. Молодые платформы Восточной окраины Евразии (глубинное строение, условия формирования и металлогения). // науч.редактор чл.-корр. РАН А.П.Сорокин. Владивосток: Дальнаука. 2013. 366 С.
10. Рождествина В.И., Сорокин А.П., Кузьминых В.М., Кисилева А.А. Золото в системе бурый уголь и продукты его горения (зола, дым) / Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2011. № 6. С.148-155
11. Середин В.В. Распределение и условия формирования благороднометалльного оруденения в угленосных впадинах. // Геология рудных месторождений. 2007. Т. 49. № 1. С. 3-36
12. Сорокин А. П., Кузьминых В. М., Рождествина В. И. Золото в бурых углях: условия локализации, формы нахождения, методы извлечения. // Докл. РАН. 2009. Т. 424, № 2. С. 239–243.
13. Сорокин А.П., Чантурия В.А., Рождествина В.И., Кузьминых В.М., Жмодик С.М. Нетрадиционные типы благороднометалльного, редкометалльного и редкоземельного оруденения в угленосных бассейнах Дальнего Востока. // Доклады Академии Наук. 2012. Т. 446. № 6. С. 672-676.
14. Сорокин А. П., Рождествина В. И., Кузьминых В. М. Закономерности формирования благородно- и редкометалльного оруденения в кайнозойских угленосных отложениях юга Дальнего Востока. // Геология и геофизика. 2013. Т. 54. № 7. С. 876–893
15. Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Мерц А.В. Элементы-примеси в ископаемых углях. // Л.: Наука, 1985. 239 с.
16. Atkins P.W. Physical Chemistry, 4th ed. // University Press, Oxford, 2005, pp.264.
17. Baranger P., Disnar, J.R., Gatellier, J.P., Ouzounian G. Metal reduction by sedimentary organic materials: influence of medium parameters on reaction rate. // Source, transport and deposition of metals. Rotterdam: Balkema. 1991. P. 511-514.
18. Demir I., Hughes R.E., DeMaris P.J. Formation and use of coal combustion residues from three types of power plants burning Illinois coals. // Fuel. 2001. V. 80. P. 1659- 1673.
19. Gutiérrez, B., C. Pazos, and J. Coca Recovery of gallium from coal fly ash by a dual reactive extraction process. // Waste Management & Research. 1997. V.15. P. 371-382.
20. Hiroko Okatsu, Naoto Kinoshita, Tomoki Akita, Tamao Ishida, Masatake Haruta Deposition of gold nanoparticles on carbons for aerobic glucose oxidation. // Applied Catalysis A: General. 2009. V. 369. P. 8–14
21. Hower, J.C., Groppo, J.G., Joshi, P., Dai, S., Moecher, D.P., Johnston, M.N. Location of Cerium in Coal-combustion Fly Ashes: Implications for Recovery of Lanthanides. // Coal Combustion & Gasification Products, 2013. V. 5, P. 73-78.
22. Iyer, R.S. and J.A. Scott. Power station fly ash – a review of value-added utilization outside of the construction industry. // Resources, Conservation, and Recycling. 2001. V. 31. P. 217-228.
23. Lakatos J., Brown S.D., Snape C.E. Unexpectedly high uptake of palladium by bituminous coals. // Proceed. ICCS'97. Essen: DGMK, 1997. V1., P. 1051-1066.
24. Lucinda Tolhurst, Commercial Recovery of Metals from Coal Ash. // Global Review, Lucid Insight Ltd, 2015. <http://cornerstonemag.net/commercial-recovery-of-metals-from-coal-fly-ash>
25. Mardon S. M., Hower, J. C. Impact of Coal Properties on CCB Quality: Examples from a Kentucky Power Plant. // Int. J. of Coal Geology. 2004. V. 59. P. 153-169.
26. Stevena J.T., Golovko V.B., Johannessen B., Marshalla A.T. Electrochemical stability of carbon-supported gold nanoparticles in acidic electrolyte during cyclic voltammetry. // Electrochimica Acta. 2016. V. 187. P. 593–604
27. Turkevich J., Stevenson P., Hillier J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. // Discuss. Faraday Soc. 1951.V. 11. P. 55-75.
28. Wengfeng W., Shuxun S., Weiduo H., Ran W., Jiefang Z., Piaopiao D., Yong Q., Shaochun X. A cut-off grade for gold and gallium in coal. // Fuel. 2015. V. 147. P. 62-66.

МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ПЛАТИНЫ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОРБЕНТАМИ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Л.М. Павлова, В.И. Радомская, Л.П. Шумилова, А.М.Ионов*

Институт геологии и природопользования ДВО РАН

*Институт физики твердого тела РАН

Для образования рудных концентраций металла необходимо, чтобы металл был доставлен к месту формирования месторождения, осажден и прочно закреплен там. В высокоуглеродистых образованиях (угли, черные сланцы) может присутствовать значительное количество платины, причем в виде собственных минералов, вследствие чего такие образования относят к уникальным природным платиноидным аномалиям [2]. Участие живого вещества в преобразовании неорганической материи земной коры рассматривается как одна из важнейших характеристик осадочного процесса. Многие толщи осадочных пород сформированы по механизму заимствования живыми организмами минеральных компонентов из окружающей среды для построения биологических структур своего тела и их последующего накопления после отмирания (карбонатные породы, месторождения каменных и бурых углей, нефтей). Высокие концентрации отдельных неэссенциальных элементов в среде обитания живых организмов запускают у них механизмы защитных барьерных функций, в результате чего в тканях образуются биолиты - кремниевые, углеродные, кальциевые, фосфорные. Этот процесс у микроорганизмов (бактерии, микроскопические грибы) протекает либо с участием физиологических процессов на клеточном уровне (биоаккумуляция), либо по механизму пассивной кристаллизации (биосорбция) веществ на клеточной оболочке как органической матрице. При биосорбции происходит химическое взаимодействие элементов с функциональными группами на поверхности клеточных оболочек по механизмам ионного обмена, адсорбции, комплексо- и хелатообразования.

Поэтому целью модельных экспериментов было установление возможности и механизма биогенного осаждения платины органическими сорбентами, в качестве которых использовали торф (высокой поймы р. Зея) и его составляющие (гуминовые кислоты, негидролизующий остаток), лигнин, биомассу микроскопических грибов рода *Penicillium* (*P.canescens* Sopp. штамм 9(6), ранее выделенных из буроугольного месторождения Амурской области и основную составляющую грибной клеточной оболочки – хитин. Кроме того, для сравнения использовали сухую биомассу микромицетов этого же рода, ранее полученную с фармацевтического предприятия (г. Красноярск).

Кинетику сорбции изучали методом “ограниченного объема”, используя стандартный раствор H_2PtCl_6 в 2 М НСl (*Merck KGaA*) с исходной концентрацией 1000 мг/л Pt (IV). Остаточное содержание платины в растворах определяли с помощью вольтамперометрического анализатора ТА-4 и двухэлектродной ячейки (ООО «НПП "ТомьАналит"», г. Томск. Химическое состояние платины на поверхности органической матрицы было определено методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на электронном спектрометре *Kratos Axis Ultra DLD* (РЦКП ИФТТ РАН, Черноголовка). Ультراструктуру поверхности исследуемых образцов и зондовый микроанализ исследовали на сканирующем электронном микроскопе *JSM-6490LV* с ЭДС *INCA Energy*, X-max и ВДС *INCA Wave*. Элементный состав органических сорбентов определяли на анализаторе "Vario EL Cube" фирмы "Elementar". Содержание функциональных карбоксильных и фенольных групп определяли Са-ацетатным и баритовыми методами [3].

Результаты

Представленные на рисунке 1 кривые сорбции Pt растительной органической матрицей в разной степени трансформации (лигнин, торф, ГК, НОС) свидетельствуют, что точка равновесной концентрации для всех сорбентов наступает очень быстро, в течение первых 15-30 минут, что может свидетельствовать на первом этапе об электростатических взаимодействиях

(водородная связь) между ионами металла и функциональными группами поверхности сорбентов. Степень извлечения Pt при исходной невысокой ее концентрации в растворе (~11 мг/л) варьируется в пределах 81-87% для всех сорбентов (рис. 1 I), тогда как при высокой концентрации Pt в исходном растворе (~100 мг/л) степень извлечения металла достаточно низкая – 26-45%. При этом в обоих случаях максимальная степень извлечения Pt выявлена для НОС, а минимальная – для ГК. Данный показатель для торфа и лигнина находится в пределах 82-84 и 30-34% соответственно.

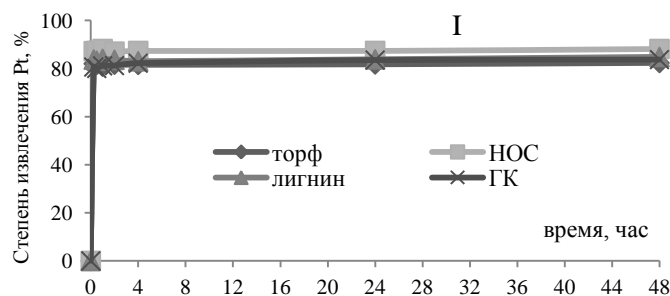
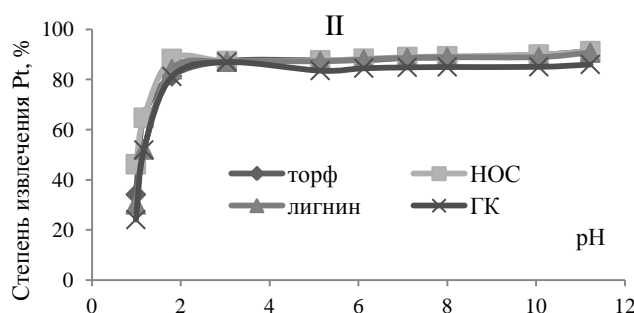


Рис. 1. Кинетические кривые извлечения Pt из солянокислых растворов органическими сорбентами в зависимости от: I – времени (исходная концентрация Pt=11,15 мг/л, pH 1,8); II – от pH (исходная концентрация Pt=49,6 мг/л, время – 1 час, V – 10 мл, $m_{\text{сорб}} \sim 20,5$ мг).



Извлечение Pt биомассой микроскопических грибов разных штаммов и структурной составляющей их клеточных стенок – хитином – из растворов с невысокими концентрациями (~10 мг/л) варьируется на уровне 73-89% (рис. 2 I). При концентрации металла в растворе до 100 мг/л степень его извлечения грибной биомассой не снижается и также варьирует на уровне 82-88%, тогда как извлечение хитином наоборот снижается до 26-28%. Степень извлечения Pt грибной биомассой понижается до 30 % только лишь в градиенте её концентрации от 100 до 300 мг/л и остается на этом уровне вплоть до значений 1000 мг/л Pt, что свидетельствует о значительном преимуществе биомассы микроскопических грибов в процессах сорбции Pt из солянокислых растворов.

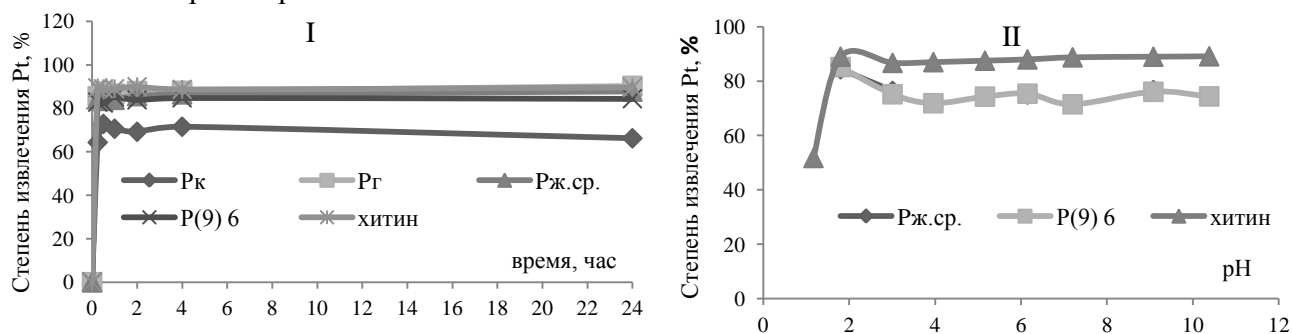


Рис. 2. Кривые извлечения Pt из солянокислых растворов грибной биомассой разных штаммов и хитином в зависимости от: I – времени (исходная концентрация Pt=9,73 мг/л, pH 1,8; V – 10 мл, $m_{\text{гр}} \sim 8,5$ мг, $m_{\text{хитина}} \sim 8,5$ мг); II – от pH (исходная концентрация Pt=9,99 мг/л, время – 1 час, V – 10 мл, $m_{\text{сорб}} \sim 8,5$ мг).

Этот вывод подтверждают и данные элементного анализа - грибная биомасса сорбирует в пять раз больше платины, чем торф – 41.5 и 8.8 мг/г соответственно. Химическая природа поверхности сорбента, степень пористости его поверхности и размерность пор, обуславливающие процессы хемо- и физической сорбции, влияют на величину адсорбции. Можно предположить, что сорбционная емкость по Pt определяется как количеством

функциональных групп, так и удельной поверхностью органических сорбентов. Но удельная поверхность сорбентов, определенная БЭТ-методом, составила следующие величины: для физиологически активной биомассы $0.19 \text{ м}^2/\text{г}$; для неактивной биомассы – $1.25 \text{ м}^2/\text{г}$; для хитина – $2.64 \text{ м}^2/\text{г}$, для торфа – $4,63 \text{ м}^2/\text{г}$; ГК – $0.44 \text{ м}^2/\text{г}$; НОС – $5.48 \text{ м}^2/\text{г}$; для лигнина – $15.43 \text{ м}^2/\text{г}$. Таким образом, при достаточно высокой степени извлечения платины мицелий используемых штаммов физиологически активных грибов характеризуется весьма невысокой сорбционной емкостью, тогда как для трансформированных органических веществ эти показатели значительны. Это подтверждает наличие разнообразных функциональных групп на поверхности биосорбентов, способных к электростатическому и ионному взаимодействию, образованию водородных связей и др. Клеточная стенка грибной биомассы характеризуется преобладанием фенольных гидроксидов над карбоксильными группами в 8.7 раза.

При изменении кислотно-щелочных характеристик среды обнаружено, что степень извлечения платины лигнином, торфом, ГК (рис. 1 II) растёт в промежутке pH от 1 до 3, и максимум извлечения составляет $\sim 87\%$, а для НОС это точка находится в области pH 1,8 (степень извлечения – 88%). В дальнейшем при достижении pH значений 10-11 единиц степень извлечения Pt повышается незначительно – на 3-4%. Максимальная степень извлечения Pt грибной биомассой двух штаммов и хитином (рис. 2 II) находится в области pH = 1,8 единиц и составляет 84-89%.

Оценка зарядового состояния сорбированной платины показала, что на поверхности клеточной стенки микроскопических грибов выявлено наличие не только Pt(IV) – 33.5% , Pt(II) – 30.0% , но и 36.5% металлической платины (рис. 3), что указывает на восстановление части сорбированной Pt, вероятно в степени II, так как в солянокислых растворах согласно литературным данным [1] присутствует как Pt(II), так и Pt(IV) за счет близости значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов в системах $[\text{PtCl}_6]^{2-}/[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ($E_0 = +0.726 \text{ В}$) и $[\text{PtCl}_4]^{2-}/\text{Pt}$ ($E_0 = +0.780 \text{ В}$). В торфе присутствие алюминия размывает состояние платины и разложить спектр не удалось; для хитина и лигнина низкая концентрация платины создавала проблемы при изучении их состояния методом РФЭС, поскольку интенсивность линий оказывалась ниже уровня чувствительности рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. На основании РФЭС спектров можно высказать предположение, что процесс сорбции платины на микромицетах протекает через две стадии: образование комплексных соединений с кислородными группами (на что указывают совпадение справочных данных по энергии связи Pt разной степени окисления с кислородом и с данными, полученными методом РФЭС), с последующим ее частичным восстановлением.

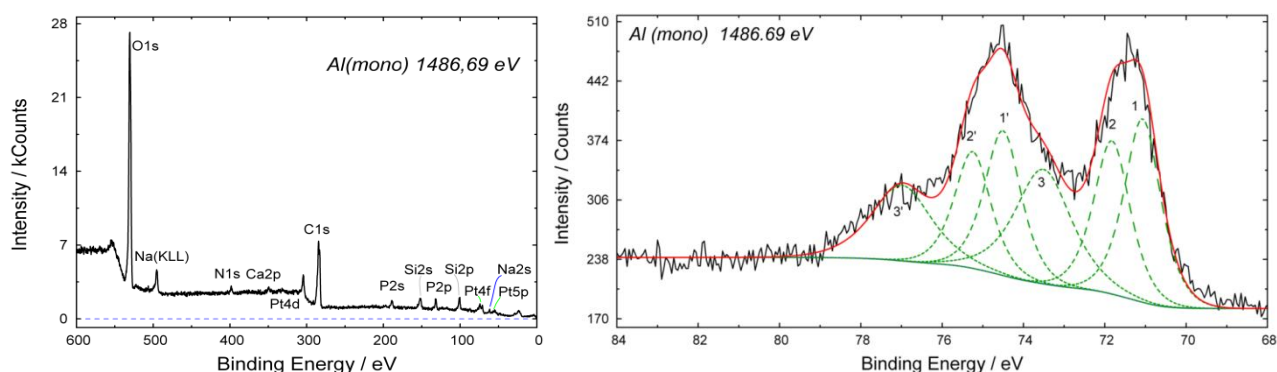


Рис. 3. Обзорный РФЭС спектр и спектр Pt4f состояний (справа) грибной биомассы.

Результаты сканирующей электронной микроскопии согласуются с данными РФЭС. На поверхности грибной биомассы выявлены многочисленные частицы платины размерами 0.6-0.9 мкм (рис. 4).

О процессах физической сорбции, вероятно, за счет водородных связей на первоначальном этапе взаимодействия биосорбентов с ионами платины свидетельствует ряд физико-химических фактов: осаждение платины на поверхность мицелия за очень короткий временной период, независимость протекания процесса сорбции от кислотно-щелочных условий среды. За счет карбонильных и аминогрупп полисахаридной матрицы, способных к

хелатированию, возможны и оксо-связи по координационному механизму между гидролизными частицами платины и органической матрицей, так как все три атома в цепи О-С-N потенциально реакционно способны.

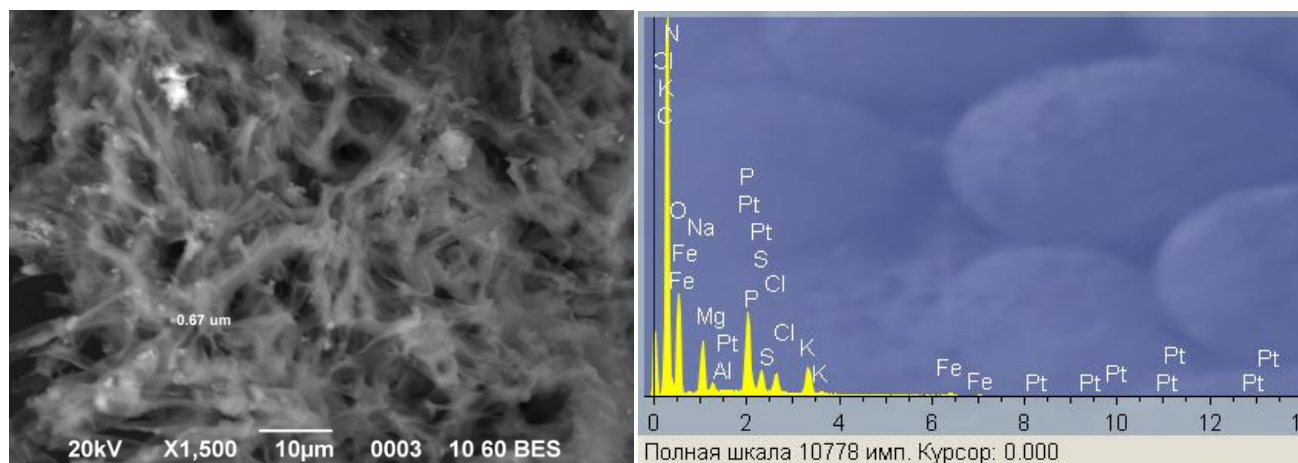


Рис. 4. Поверхность мицелия микромицетов с сорбированными частицами Pt.

В этом аспекте клеточная стенка микроскопических грибов из всех исследуемых биосорбентов является наиболее сложным биохимическим образованием с большим количеством самых разнообразных органических соединений и функциональных групп соответственно, что даёт ей преимущество в объемах сорбции металла.

В сравнении с углеродными материалами, чаще всего применяемыми в сорбционных технологиях и имеющими достаточно узкий спектр функциональных групп на своей поверхности, исследуемые природные органические сорбенты и биополимеры имеют более широкий набор функциональных групп, обусловленный биологической составляющей. Наличие большого количества функциональных групп обеспечивает природным сорбентам не только участие в окислительно-восстановительных реакциях, но и высокую комплексообразующую способность.

Таким образом, на основании данных электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии можно предположить, что процесс сорбции платины микроскопическими грибами протекает как минимум в несколько стадий. Первоначальное взаимодействие осуществляется по механизмам физической и хемосорбции с последующим восстановлением адсорбированных ионов платины до нулевого состояния за счет продуктов жизнедеятельности микроорганизмов, и завершается процесс агрегацией нульвалентных частиц в образования наноразмерных форм.

Выполненные модельные эксперименты показали высокий сорбционный потенциал клеточной оболочки микроскопических грибов в отношении ионов платины. Полученные новые данные о концентрировании платины органическим веществом расширяют представления о характере формирования наночастиц платины в угленосных палеобассейнах, что, несомненно, может представлять определенный интерес для теории биогенного низкотемпературного рудообразования.

Литература:

1. Золотов Ю.А., Варшал Г.М., Иванов В.М. (2003) Аналитическая химия металлов платиновой группы. М.: Едиториал УРСС, 592 с.
2. Середин В.В. (2007) Геология рудных месторождений. Т.49. № 1. С. 3-36.
3. Радомская В.И., Носкова Л.П., Павлова Л.М. (2014) Вестник Иркутского государственного технического университета. № 8 (91). С. 62-68.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ гранта № 16-06-00151.

ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ЭКОСИСТЕМЫ ЗОНЫ ХВОСТОХРАНИЛИЩА ТОКУРСКОЙ ЗИФ ПО БИОТИЧЕСКИМ ПАРАМЕТРАМ

Л.М. Павлова, В.И. Радомская, Л.П. Шумилова

Институт геологии и природопользования ДВО РАН

Интенсивное развитие горнодобывающей промышленности в прошлое столетие привело не только к появлению громадных территорий, занятых горным производством, но и к резкому возрастанию площадей разрушенных естественных ландшафтов как за счет горнотехнических работ, так и за счет складирования отходов производства. По оценке [1] в России в целом на горных предприятиях ежегодно накапливается до 7 млрд. тонн отходов, а в отвалах и хранилищах, на полигонах и неанкционированных свалках находится свыше 80 млрд. тонн твердых отходов, занимающих значительные территории. Эти антропогенно-технические образования нарушают целостность естественных ландшафтов, изменяют их природный облик и, самое главное, влияют на состояние биотической компоненты экосистем в целом. Кроме того, техногенные отходы обогатительных фабрик выступают крупными источниками химического загрязнения водных потоков за счет миграции токсичных химических элементов. Исследования, направленные на выявление степени экологической опасности любого рода техногенных отходов в процессе освоения недр, необходимы при разработке стратегии устойчивого развития горнодобывающих районов, особенно в зонах многолетнемерзлых пород.

Ранее нами [2, 3] было продемонстрировано сопряженное изменение значений биотических показателей и химических параметров при оценке качества наземной и воздушной сред урбанизированной территории. Наиболее чувствительными тест-объектами, позволяющими оценить суммарный комплекс воздействий, характерных для урбанизированной территории, были признаны древесные растения, которые испытывают влияние поллютантов постоянно, что отражается на их биохимических показателях. При проведении мониторинговых исследований в качестве тестовых показателей могут быть использованы как внешние признаки - морфология листьев, хвои, особенности пигментации, аномалии органов, так и биохимические свойства - изменение уровня фотосинтеза, количества хлорофиллов, пигментации, которые регистрируются специальными приборами.

Целью настоящей работы был комплексный анализ химических и биотических характеристик экосистемы зоны хвостохранилища отходов золотоизвлекательной фабрики на примере Токурской ЗИФ, расположенной на северо-востоке Амурской области (Верхне-Селемджинский район).

Материалы и методы

Токурское месторождение эксплуатировалось с момента его открытия (1939 г.) и до 1996 г., когда было поставлено на мокрую консервацию, но отходы фабричных хвостов складировались в хвостохранилище только с 1965 г. Хвостохранилище Токурской ЗИФ расположено в правобережной части долины (в пойме) р. Мал. Караурак (левый приток р.Селемджи) и представлено старой и новой площадками, размеры которых составляют соответственно 800х200 м и 770х350 м (рис.). Новая площадка, сброс пульпы в которую начал в середине 1980-х гг., расположена в 200 м южнее нижней ограждающей дамбы старого хвостохранилища. Ложе старого хвостохранилища сложено мерзлыми гравийно-галечными отложениями мощностью от 0,4 до 4,8 м [4]. Ложе нового хвостохранилища в 1950-х – 60-х гг. отработано драгой; дражные отвалы частично использовались и для отсыпки ограждающих дамб. Дражные отвалы сложены галечниками, мелкими валунами с гравийно-песчаным заполнителем; плотиком являются филлитизированные аргиллиты. Всего за период с 1965 г. по 1996 г. в хвостохранилище сброшено 2548 тыс. т. эфелей.

Отбор проб почв, техногенных грунтов, растительной биомассы (листья тополя душистого *Populus suaveolens* Fisch) на территории обследования производили в летне-осенний периоды 2014 и 2015гг. Точки отбора (рис.) размещены следующим образом: т.2 (аллювиальная

почва) расположена выше зоны рудника и хвостохранилища и принята за условно фоновую; т. 4, 5, 7 (грунты) – расположены непосредственно на старой и новой площадках хвостохранилища; т. 8 и 9 (почвогрунты) – расположены в зоне влияния хвостохранилища в широтном и меридиальном простирании.

Содержание элементов в пробах определяли масс-спектральным (Х-7, *Thermo Elemental*, США) и атомно-эмиссионным (ICAP-61, *Thermo Jarrell Ash*, США) с индуктивно связанной плазмой методами анализа (Сертификационный испытательный центр ИПТМиОМ РАН, г. Черногловка). Минеральный состав грунтов хвостохранилища проведен с помощью бинокулярного микроскопа МБС-10 (ИГиП ДВО РАН, аналитик Воропаева Е.Н.).



Рис. Карта-схема района хвостохранилища Токурской ЗИФ. Условные обозначения: ●2 – точки отбора проб. Врезка – карта Амурской области.

Результаты

Хвостохранилище Токурской ЗИФ является частью техногенной экосистемы Токурского месторождения золото-кварцевой, малосульфидной формации и представляет собой лишенное гумусированного слоя поверхностное образование, сформированное рудами из разных горизонтов и участков, с неоднородным и сложным вещественным составом, характеризующемся высокой дисперсностью. На долю частиц размером 0,071-0,25 мм приходится 57-81%, практически полностью отсутствуют органические и минеральные коллоиды, что делает эти грунты более водопроницаемыми, способствуя интенсивному протеканию геохимических процессов. В минералогическом составе преобладают кварц – 10-34%, полевые шпаты – до 23 %, кальцит – до 5-55%, нечасто встречаются слюдисто-глинистые минералы, гидроксиды железа, сульфиды и др. минералы.

Группу поллютантов техногенного происхождения по химическому составу представляют различные вещества, среди которых наиболее опасны тяжелые металлы (ТМ).

В таблице представлено содержание тяжелых металлов и металлоидов в почвах и грунтах зоны влияния хвостохранилища Токурской ЗИФ. В вещественном материале хвостохранилища по сравнению с показателями условно фоновой почвы обнаружено значительное превышение содержания As, незначительное Sb, Sr; для остальных элементов превышения не наблюдается. Сравнение со среднемировыми почвенными и кларковыми показателями указывает на существенное превышение в исследуемых почвенных пробах (т. 2, 9) Zn, As, Pb и незначительное Co, Cu, Sn, Sb, тогда как в грунтах хвостохранилища наблюдается всего лишь незначительное превышение только Sb и Pb. Превышение санитарно-гигиенических показателей по As и Pb наблюдается только для почвы.

Микроэлементный состав листьев произрастающего на хвостохранилище тополя по сравнению с тополем с условно фоновой территории меняется. Приведенная ниже формула геохимической специализации микроэлементного состава по коэффициентам концентраций, отражает специфику минерально-химического состава вещества хвостохранилища: $As_{73,9} > Sb_{43,7} > Tl_{8,5} > Mo_{7,7} > Cr_{5,4} > Ni_{3,1} > Pb_{2,8} > Co_{2,1} > Zn_{1,6} > Sr_{1,1} > Cu_1 = Rb_1 > Cd_{0,9} > Sn_{0,6}$.

Таблица. Содержание тяжелых металлов и металлоидов: числитель - в почвах и грунтах зоны влияния хвостохранилища Токурской ЗИФ, мг/кг; знаменатель - коэффициенты биологического поглощения (КБП) элементов вегетативной биомассой тополя.

Элемент	Количественное содержание элементов в грунтах, мг/кг КПБ						Статистические параметры количественного содержания элементов в листьях тополя,			
	точки отбора						среднее, мг/кг	медиана, мг/кг	min., мг/кг	max., мг/кг
	2	4	5	7	8	9				
Cr	<u>47,83</u> 0,23	<u>29,84</u> 0,54	<u>29,84</u> 3,2	<u>32,7</u> 4,4	<u>43,8</u> 0,56	<u>131</u> 0,18	3,89±1,8	1,78	0,83	10,58
Co	<u>15,25</u> 0,37	<u>6,85</u> 1,03	<u>6,85</u> 2,5	<u>8,0</u> 1,7	<u>10,2</u> 0,84	<u>9,7</u> 1,12	0,78±0,14	0,72	0,41	1,27
Ni	<u>22,35</u> 0,48	<u>15,23</u> 1,95	<u>15,23</u> 3,0	<u>14,7</u> 3,7	<u>21,8</u> 0,86	<u>23,3</u> 0,69	2,16±0,58	1,79	0,79	3,98
Cu	<u>36,83</u> 2,2	<u>9,68</u> 1,87	<u>9,68</u> 12,0	<u>16,5</u> 5,5	<u>20,2</u> 4,08	<u>27,9</u> 3,15	5,86±1,08	6,29	1,34	8,56
Zn	<u>122,04</u> 12,2	<u>43,64</u> 31,64	<u>43,64</u> 84,4	<u>51,0</u> 41,2	<u>70,6</u> 32,68	<u>153</u> 15,89	164,88±27,42	162,80	102,05	272,1
As	<u>24,91</u> 0,2	<u>1641,9</u> 0,06	<u>1641,99</u> 0,4	<u>1251</u> 0,8	<u>561</u> 0,08	<u>38,2</u> 1,0	22,35±13,61	5,20	0,36	72,44
Rb	<u>79,00</u> 0,86	<u>61,69</u> 0,7	<u>61,69</u> 1,0	<u>74,7</u> 0,6	<u>82,0</u> 1,05	<u>81,5</u> 1,14	4,94±0,66	4,83	3,18	6,88
Sr	<u>119,46</u> 13,66	<u>130,05</u> 6,31	<u>130,05</u> 15,5	<u>168</u> 11,9	<u>98,7</u> 19,0	<u>194</u> 11,8	130,93±16,94	142,83	60,68	169,4
Mo	<u>1,38</u> 0,59	<u>0,76</u> 1,6	<u>0,76</u> 16,1	<u>0,91</u> 11,6	<u>1,0</u> 3,25	<u>1,3</u> 3,08	0,40±0,16	0,27	0,06	0,91
Cd	<u>0,18</u> 24,26	<u>0,04</u> 67,01	<u>0,04</u> 39,1	<u>0,052</u> 69,2	<u>0,094</u> 60,12	<u>0,25</u> 24,02	0,30±0,054	0,29	0,13	0,45
Sn	<u>8,40</u> 0,06	<u>1,78</u> 0,01	<u>1,78</u> 0,2	<u>1,1</u> 0,4	<u>2,0</u> 0,18	<u>2,9</u> 0,11	0,02±0,0045	0,03	0,001	0,04
Sb	<u>2,00</u> 0,01	<u>6,37</u> 0,11	<u>6,37</u> 0,3	<u>5,4</u> 0,5	<u>3,6</u> 0,05	<u>2,4</u> 0,06	0,07±0,04	0,03	0,00	0,21
Tl	<u>0,44</u> 0,02	<u>0,31</u> 0,02	<u>0,31</u> 0,3	<u>0,41</u> 0,3	<u>0,46</u> 0,08	<u>0,53</u> 0,06	0,0036±0,0016	0,0026	0,0005	0,010
Pb	<u>53,31</u> 0,05	<u>18,52</u> 0,26	<u>18,52</u> 0,7	<u>16,0</u> 0,7	<u>25,3</u> 0,27	<u>27,7</u> 0,09	0,50±0,14	0,43	0,19	0,89

В отношении накопления ТМ все растения делят на две группы: исключатели и аккумуляторы (в основном в надземных органах). Тополь реагирует на техногенную нагрузку накоплением значительного количества As, Sb, Tl, Mo, Cr, Ni, Pb, Co, Zn в листьях и деконцентрацией Cd и Sn. Анализ полученных данных указывает на существенное накопление ряда металлов вегетативной биомассой тополя в зоне его влияния. И, если Mo, Cu, Zn, Ni и Co входят в состав ферментов в качестве кофакторов и участвуют в биохимических процессах, то Cd, Pb, Sn не выполняют в растительном организме никаких функций.

Дендрограмма кластерного анализа, выполненная для состава элементов, позволяет разбить изученные химические элементы на группы, которые объединяют элементы с наивысшими значениями меры сходства (парных коэффициентов корреляции Пирсона, r). В значимых ассоциациях в листьях тополя, образованных геохимическими спектрами микроэлементов, выделяются 4 группы микроассоциаций: Sr-Sn-Cu, Mo-Co, Sb-Ni, Tl-As-Cr. Эти микроэлементы, соответственно, могут поступать в растительность через корневую

систему, хотя механизмы совместного поступления и аккумуляции в растении разных металлов недостаточно изучены.

Степень вовлечения элементов в биологическую миграцию характеризуют величины коэффициентов биологического поглощения (КПБ) (табл.). К элементам «биологического накопления» относятся те, у кого $KПБ > 1$, элементы с $KПБ < 1$ – лишь «захватываются». В вегетативной биомассе тополя ряд элементов (Cr, Co, Ni) демонстрирует кардинальную смену тренда - от «среднего биологического захвата» в условно фоновой почве до «сильного биологического накопления» в грунтах хвостохранилища. Для остальных элементов в зоне влияния хвостохранилища усиливается только интенсивность либо «биологического накопления» - для Cu, Zn, Sr, Mo, Cd, либо «биологического захвата» - для As, Sb, Tl, Rb, Sn, Pb.

Обработка аналитических данных методами математической статистики показывает, что в вегетативной биомассе тополя душистого, произрастающего в зоне влияния хвостохранилища, наблюдается неравномерное накопление практически большей части из изученных элементов (As, Sb, Tl, Mo, Cr, Ni, Pb, Co, Zn, Cd, Sr, Cu, Rb и Sn).

Характер накопления токсичных элементов отражается на биохимических показателях – в вегетативной биомассе тополя из мест влияния хвостохранилища уменьшается общее количество фотосинтетических пигментов почти на 40%. Общее содержание хлорофилла в листьях тополя на фоновой территории составляет 1008,9 мг/100 г с.в., а на территории хвостохранилища - 621,1 мг/100 г с.в., что не противоречит известным данным о существенном проявлении действия токсичных элементов (в первую очередь, тяжелых металлов), на инактивацию ферментов фотосинтеза.

Анализируя полученный массив данных, можно отметить, что анализ только количественных данных не дает полной картины состояния биотической компоненты в техногенных экосистемах. Комплексный анализ сравнительных коэффициентов с обработкой методами математической статистики выявляют характер и направление динамики поведения элементов в биотической составляющей.

Литература:

1. Гула, К.Е. Оценка экологического состояния некоторых объектов окружающей среды в зоне влияния хвостохранилища // Гула К.Е, Морина О.М., Крупская Л.Т., Морин В.А. / Системы. Методы. Технологии. 2012. № 3 (15) с. 128-133.
2. Павлова, Л.М. Состояние фотосинтетических пигментов в вегетативных органах древесных растений в городской среде // Л.М. Павлова, И.М. Котельникова, Н.Г. Куимова, Н.Ю. Леусова, Л.П. Шумилова / Экология урбанизированных территорий. 2010. №2. С. 98-105.
3. Павлова, Л.М. Анализ показателей биотического контроля для оценки состояния окружающей природной среды // Павлова Л.М., Шумилова Л.П., Радомская В.И., Котельникова И.М., Тимченко Н.А., Сергеева А.Г. / [Известия Самарского научного центра Российской академии наук](#). 2015. Т. 17. № 5-1. С. 45-51.
4. Федоров Г.Ф., Расторгуев В.В. Технический отчет об инженерных изысканиях для составления технорабочего проекта реконструкции хвостового хозяйства рудника Токур ПО "Амурзолото". ВНИПИГорцветмет. 1979. 1 кн. 166 л.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-06-00151.

Научное издание

**Вопросы геологии и комплексного освоения
природных ресурсов Восточной Азии**

Четвертая Всероссийская научная конференция
(05-07 октября 2016 г., г. Благовещенск)

Сборник докладов
(Том 2)

Составитель сборника

к.б.н. Леусова Наталья Юрьевна

Утверждено к печати Ученым советом ИГиП ДВО РАН

Доклады печатаются в авторском оформлении

Подписано в печать 20.09.2016г. Формат 60х84/8.

Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Times New Roman.

Усл. печ. листов 12,79. Заказ № Тираж 300.

Отпечатано с готовых диапозитивов в ООО «Буквица».
67500, Благовещенск, ул. Б. Хмельницкого, 9.
т. (4162) 53-15-10, тел. (4162) 51-11-88, 49-12-70, 53-14-69
www/bukvica.com