

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ПУТЕЙ СООБЩЕНИЯ ИМПЕРАТОРА АЛЕКСАНДРА I»

На правах рукописи



ГОЛЕЦ АННА БОРИСОВНА

**ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
ПРИ САНАЦИИ И РЕКУЛЬТИВАЦИИ
ТЕХНОГЕННО ИЗМЕНЕННЫХ ГРУНТОВ**

Специальность: 1.6.21 – Геоэкология (технические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Шершнева Мария Владимировна

Санкт-Петербург - 2023

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Анализ состояния проблемы загрязнения техногенных грунтов ионами тяжелых металлов и методов их санации и рекультивации	12
1.1 Антропогенное загрязнение техногенных грунтов ионами тяжелых металлов	12
1.2 Объекты, загрязненные ионами тяжелых металлов	18
1.3 Способы нейтрализации ИТМ в техногенных грунтах.....	30
1.4 Выводы по главе 1	36
Глава 2. Основные положения по прогнозу и возможности управления обезвреживающими свойствами искусственного магнезиального и гипсового камня, а также природных минеральных растворов	37
2.1 Искусственный магнезиальный и гипсовый камень. Природные минеральные растворы.	37
2.2 Методы исследования.....	40
2.2.1 Ионометрический метод.....	40
2.2.2 Микроскопический метод	41
2.2.3 Метод статистической обработки результатов невоспроизводимых косвенных измерений	41
2.2.4 Метод расчёта индекса PQ (property quality).....	42
2.3 Обоснование прогнозирования и управления обезвреживающими свойствами искусственного магнезиального и гипсового камня	43
2.4 Выводы по главе 2.....	58
Глава 3. Обезвреживающие свойства магнезиального камня, гипсового камня и природных минеральных растворов.....	59
3.1 Обезвреживающие свойства магнезиального и гипсового камня	59
3.1.1 Изучение обезвреживающих свойств искусственного магнезиального и гипсового камня	59
3.1.2 Исследования по управлению обезвреживающими свойствами искусственного магнезиального и гипсового камня	64
3.1.3 Обработка результатов измерений.....	74
3.1.4 Геоиндикационные свойства искусственного магнезиального и гипсового камня в присутствии модификатора	76

3.1.5 Исследование физико-механических характеристик искусственного магнезиального и гипсового камня	77
3.2 Обезвреживающие свойства природных минеральных растворов.....	79
3.2.1 Определение порога индикации ионов свинца	80
3.2.2 Исследование обезвреживающих свойств природных минеральных растворов	80
3.3 Выводы по главе 3	85
Глава 4. Разработка, апробация и эколого-экономическая оценка технологических решений по обезвреживанию ИТМ при санации и рекультивации техногенно измененных дисперсных грунтов	87
4.1 Превентивное технологическое решение для обезвреживания ионов тяжелых металлов магнезиальным или гипсовым камнем.....	89
4.2 Ликвидационное технологическое решение для обезвреживания ионов свинца с использованием природных минеральных растворов	92
4.3 Исследование кинетики содержания ионов свинца в техногенно измененном дисперсном грунте при их обезвреживании гипсовым камнем	95
4.4 Исследование содержания ионов свинца в техногенно измененном дисперсном грунте в условиях пониженного значения рН	96
4.5 Результаты опытно-промышленной апробации технологических решений по обезвреживанию ИТМ при санации и рекультивации техногенно измененных дисперсных грунтов	98
4.6 Эколого-экономическая оценка технологических решений по обезвреживанию ИТМ	101
4.7 Выводы по главе 4	102
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	104
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	107
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	108
ПРИЛОЖЕНИЯ	146
Приложение А. Термодинамический расчет реакций обезвреживания магнезиальным и гипсовым камнем ионов тяжелых металлов (на примере взаимодействия с ионами свинца и кадмия)	146
Приложение Б. Патенты на изобретения	155
Приложение В. Анализ возможных механизмов для реализации предлагаемых технологических решений.....	165

Приложение Г. Акт № 3 от 8 августа 2017 года.....	169
Приложение Д. Акт № 1 от 5 июня 2017 года.....	171
Приложение Е. Акт № 2 от 3 июля 2017 года.....	173
Приложение Ж. Эколого-экономическая оценка технологических решений по обезвреживанию ИТМ.....	175
Приложение И. Полигоны в Санкт-Петербурге и Ленинградской области	207

Введение

Актуальность темы исследования обусловлена тем, что за последние пять лет по данным государственных докладов Минприроды России «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации» наблюдаются высокие уровни загрязнения земель тяжелыми металлами в различных городах России, а в Санкт-Петербурге почти треть земель не соответствует нормативным показателям [1].

В Государственном докладе «О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Российской Федерации в 2018 году» Роспотребнадзора показано трехкратное превышение химического загрязнения земель по сравнению со среднероссийским в Приморском крае (более 40%), Новгородской области (более 28%), г. Санкт-Петербурге (более 27%), Мурманской области (более 23%), Кировской области (более 21%) [2].

Приведенный в докладе (2019 г.) Комитета по природопользованию, охране окружающей среды и обеспечению экологической безопасности г. Санкт-Петербурга, анализ динамики загрязнения земель (1990 - 2019 г.г.) показал увеличение концентрации тяжелых металлов в пяти административных районах города [3]. Земли городских экосистем, концентрируя в себе различные токсические соединения, становятся техногенно измененными дисперсными грунтами, не выполняющими функцию биогеохимического барьера для загрязнений [4]. «Концепция экологических обследований и рекультивации земель на территории Санкт-Петербурга» доказывает, что санация и рекультивация таких грунтов позволит снизить негативное воздействие на население и окружающую среду, обеспечит эффективное использование бывших промышленных площадей и снизит объем размещения их на полигонах.

В строительной отрасли используют сульфатсодержащие материалы, к которым в том числе относятся гипсовые и магнезиальные вяжущие. На их основе получают гипс, гипсовый кирпич, поризованные блоки, магнолит. Кроме строительных материалов и изделий, некоторые природные растворы (морская

вода и воды сульфатного класса магниевой группы) также имеют сульфатную природу. Если сульфатсодержащие строительные материалы и природные воды обладают способностью обезвреживать ионы свинца и других тяжелых металлов, то они могут быть использованы при санации и рекультивации техногенно измененных дисперсных грунтов, загрязненных ионами тяжелых металлов.

Область исследования соответствует паспорту научной специальности 1.6.21 – Геоэкология (технические науки) по пункту: 17 «Ресурсосбережение, санация и рекультивация земель, утилизация отходов производства и потребления, в том числе возникающих в результате добычи, обогащения и переработки полезных ископаемых, строительной, хозяйственной деятельности и эксплуатации ЖКХ. Геоэкологическое обоснование безопасного размещения, хранения и захоронения токсичных, радиоактивных и других отходов».

Объект исследования: геосистемы литосферы, в виде техногенно измененных дисперсных грунтов, загрязненных ионами тяжелых металлов.

Предмет исследования: методы обезвреживания ионов тяжелых металлов при санации и рекультивации техногенно измененных грунтов.

Степень разработанности темы исследования. В области ресурсосбережения, санации и рекультивации земель и утилизации отходов большой вклад внесен работами Свергузовой С.В. «Возможности адсорбционного извлечения ионов тяжелых металлов», Шершневой М.В. «Технологические решения по очистке техногенных грунтов от ионов тяжелых металлов», Сычевой А.М. «Исследование процессов обезвреживания ионов тяжелых металлов при взаимодействии с силикатсодержащими модельными системами», Бабак Н.А. «Геохимические особенности реагентов для иммобилизации тяжелых металлов при очистке биосферы» и других ученых.

В области геоэкологической безопасности большой вклад внесены учеными Слесаревым М.Ю. «Формирование систем экологической безопасности строительства», Теличенко В.И. «Материаловедческие аспекты геоэкологической и экологической безопасности в строительстве», Тупицыной О.В. «Методы и программные комплексы, применяемые для оценки масштабов техногенных

загрязнений», Чертесом К.Л. «Оценка состояния и подходы к восстановлению геосреды нарушенной в результате строительно-хозяйственной деятельности» и другими.

Цель диссертационной работы: исследование процесса обезвреживания ионов тяжелых металлов в техногенно измененных дисперсных грунтах при их санации и рекультивации с использованием искусственного магнезиального и гипсового камня, а также природных растворов.

Для реализации поставленной цели необходимо решить следующие **задачи:**

1. Проанализировать методы санации и рекультивации техногенно измененных дисперсных грунтов для использования искусственного магнезиального и гипсового камня, а также природных растворов при обезвреживании ионов тяжелых металлов;

2. Обосновать и исследовать обезвреживающие свойства искусственного магнезиального и гипсового камня для санации и рекультивации техногенно измененных дисперсных грунтов от ионов свинца, и возможность управления свойствами путем введения модификаторов для обезвреживания других ионов тяжелых металлов (ИТМ);

3. Разработать и провести апробацию обезвреживания ионов свинца в техногенно измененных дисперсных грунтах с использованием магнезиального и гипсового камня, а также природных растворов.

Научная новизна:

1. Предложен критерий для геоэкологического обоснования использования искусственного магнезиального и гипсового камня при санации и рекультивации техногенно измененных дисперсных грунтов, позволяющий осуществлять обезвреживание ИТМ путем самопроизвольного образования труднорастворимых безопасных соединений, являющихся аналогами природных минералов.

2. Доказано, что емкость магнезиального камня при санации и рекультивации техногенно измененных дисперсных грунтов от ионов свинца составляет 6 мг/г. Установлено, что введение модификаторов в магнезиальный и

гипсовый камень повышает емкости по отношению к ионам свинца до 27,5 мг/г, по отношению к ионам меди, кадмия, марганца, железа и кобальта составляет от 12,5 до 27,9 мг/г, при этом обезвреживание протекает самопроизвольно.

3. Установлено, что изменение температуры окружающей среды от 1 до 40 °С не влияет на емкость магнезиального и гипсового камня, их емкость увеличивается в зависимости от дозы модификатора, и материалы не обладают селективностью, что обеспечивает одновременное обезвреживание различных ИТМ при санации и рекультивации техногенно измененных дисперсных грунтов.

Теоретическая значимость работы:

1. Предложенный критерий для геоэкологического обоснования использования искусственного магнезиального и гипсового камня позволяет минимизировать негативное воздействие ионов свинца и других тяжелых металлов при санации и рекультивации техногенно измененных дисперсных грунтов.

2. Разработаны формулы для расчета дозы искусственного магнезиального и гипсового камня, а также природных растворов для санации и рекультивации техногенно измененных дисперсных грунтов при обезвреживании ионов свинца и других тяжелых металлов.

3. Теоретически обоснована возможность управления обезвреживающими свойствами искусственного магнезиального и гипсового камня и предложены два способа введения модификатора, во-первых, при их изготовлении, во-вторых, путем пропитки готового изделия.

Практическая значимость работы:

1. Проведена апробация санации от ионов свинца до уровня ПДК техногенно измененного дисперсного грунта с использованием гипсового камня, а также природными растворами путем инъектирования и орошения. По результатам апробации получены соответствующие акты.

2. По результатам апробации проведена качественная и количественная оценка на основе расчёта индекса RQ и предотвращенного экологического ущерба. Значение индексов RQⁿ предлагаемых методов по сравнению с

технологией утилизации техногенного грунта выше на 90%, величина предотвращенного экологического ущерба составляет 2 580,30 тыс. руб/год.

3. Материалы диссертации используются в учебном процессе ФГБОУ ВО ПГУПС при подготовке бакалавров по направлению 08.03.01 «Строительство».

Практическая значимость и техническая новизна предлагаемых способов подтверждена пятью патентами на изобретения.

Методология и методы исследования. При выполнении работы применялись следующие методы исследования: оценка качества методом расчёта индекса RQ, индикаторный метод, ионометрический метод, микроскопический метод.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Предложенный критерий для геоэкологического обоснования использования искусственного магнезиального и гипсового камня при санации и рекультивации техногенно измененных дисперсных грунтов, позволяющий осуществлять обезвреживание ИТМ путем самопроизвольного образования труднорастворимых безопасных соединений, являющихся аналогами природных минералов.

2. Емкость магнезиального камня для санации и рекультивации техногенно измененных дисперсных грунтов от ионов свинца составляет 6 мг/г, а введение модификаторов в магнезиальный и гипсовый камень повышает емкости по отношению к ионам свинца до 27,5 мг/г, по отношению к ионам меди, кадмия, марганца, железа и кобальта составляет от 12,5 до 27,9 мг/г, при этом обезвреживание протекает самопроизвольно.

3. Изменение температуры окружающей среды от 1 до 40 °С существенно не влияет на емкость магнезиального и гипсового камня, их емкость увеличивается в зависимости от дозы модификатора, и материалы не обладают селективностью, что обеспечивает одновременное обезвреживание различных ИТМ при санации и рекультивации техногенно измененных дисперсных грунтов.

Степень достоверности результатов проведенных соискателем ученой степени исследований подтверждается применением адекватного исследовательского и аналитического аппарата, использованием поверенного лабораторного оборудования, а также апробацией полученных результатов при опытном внедрении. При исследовании емкости материалов погрешность составляла не более 5% при доверительной вероятности 0,95.

Личный вклад автора включает постановку задач исследования, обоснование объектов и методик исследования, проведение лабораторных экспериментов и опытную апробацию предложенных методов, а также формулировку основных научных положений.

Апробация результатов исследований.

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных научно-практических конференциях: «Transportation Geotechnics and Geoecology», TGG 2017 (2017); Far East Con IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (2019); «Инновационные технологии в строительстве и геоэкологии» (2015, 2017, 2018, 2020); «Геоэкохимия защиты литосферы» (2015, 2016, 2017, 2018, 2020, 2021); «Актуальные вопросы науки» (2016); «Транспорт: проблемы, идеи, перспективы» (2017).

Публикации по результатам исследований. Материалы диссертации достаточно полно изложены в 48 научных публикациях, из которых 7 работ опубликованы в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, 2 работы опубликованы в журналах, индексируемых в международных реферативных базах Scopus, Web of Science, 33 работы опубликованы в других журналах и сборниках трудов, 5 патентов на изобретения, 1 учебное пособие.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы. Работа изложена на 211 страницах машинописного текста, включает 33 рисунка, 36 таблиц и 8 приложений на 66 страницах. Список использованной литературы содержит 286 источников.

Глава 1. Анализ состояния проблемы загрязнения техногенных грунтов ионами тяжелых металлов и методов их санации и рекультивации

В настоящей главе проанализированы существующие методы санации и рекультивации земель от ИТМ, негативное воздействие ИТМ на окружающую среду и здоровье человека; приведена комплексная оценка техногенно измененных дисперсных грунтов в Санкт-Петербурге по показателю суммарного загрязнения Z_c по тяжелым металлам и металлоидам и индекс загрязнения почв ИЗП.

В утвержденной 15.04.2014 (постановление Правительства РФ N 326) государственной программе РФ «Охрана окружающей среды» ответственным исполнителем является Министерство природных ресурсов [5]. Цель государственной программы заключается в «повышении уровня экологической безопасности и сохранение природных систем». Настоящая диссертационная работа предлагает возможные решения следующих задач, сформулированных в рамках программы:

1. «Обеспечение качества окружающей среды, необходимого для благоприятной жизни человека»;
2. «Снижение негативного воздействия на окружающую среду посредством ликвидации объектов накопленного вреда окружающей среде».

Технологические решения (глава 4), предлагаемые в диссертационной работе, также отвечают результатам, ожидаемым от реализации программы.

1.1 Антропогенное загрязнение техногенных грунтов ионами тяжелых металлов

Ионы тяжёлых металлов являются фактором геоэкологической опасности, так как поступают от источника загрязнения в геосферные оболочки земли, концентрируются в них и, ввиду своей подвижности, способны усваиваться растениями и в дальнейшем попадать в организмы человека и животных.

На сегодняшний день металлы с атомной массой более 50 атомных единиц относят к тяжелым металлам, которых насчитывается свыше 40 в таблице элементов Д.И. Менделеева, среди которых: кадмий, ртуть, свинец, цинк, марганец, кобальт, никель, медь, железо, висмут и другие. С геоэкологической точки зрения, перечисленные элементы обладают высокой токсичностью по отношению к живым организмам, причем в относительно низких концентрациях, высокой биохимической активностью, высокой кумулятивной способностью (тенденцией к биоаккумуляции) и высокой миграционной способностью [6-7, 283].

Среди тяжёлых металлов наиболее токсичными являются свинец, ртуть и кадмий, содержащиеся в списках наиболее опасных загрязнителей [8-9].

Загрязнение техногенных грунтов тяжелыми металлами представляет собой серьезную геоэкологическую проблему и связано с активной антропогенной деятельностью, что дополнительно обуславливается длительными периодами их естественного обезвреживания: Cd – от 13 до 110 лет, для Cu – от 310 до 1500 лет, для Pb – от 740 до 5900 лет [6].

В таблице 1.1 приведено разделение ИТМ на классы опасности в зависимости от их степени вредного воздействия на живые организмы [10].

Таблица 1.1 – Класс опасности ИТМ

Класс опасности	ИТМ
I	Pb (II), Cd (II), Hg (II), Zn (II)
II	Co (II), Ni (II), Cu (II), Cr (IV)
III	Mn (II), Ba (II), W (II), Sr (II)

В таблице 1.2 проанализирована антропогенная деятельность, приводящая к загрязнению окружающей среды тяжелыми металлами.

Таблица 1.2 – Основные источники попадания тяжелых металлов в окружающую среду

ТМ	Источник попадания в окружающую среду
Pb	<p>– Транспорт: свинец применяли при производстве этилированного топлива (с присадкой тетраэтилсвинца) для борьбы с детонацией в двигателях, что способствовало выбросу аэрозолей, содержащих соединения свинца [11-12]. В результате было зафиксировано превышение концентраций свинца в полосах отвода до 25 раз [13]. В 2003 году запрет на использование этилированного бензина приостановил активное загрязнение техногенных грунтов, однако вопрос их обезвреживания до сих пор не решен. По литературным данным известно, что использование природного газа, угля и мазута обуславливают попадание в геосферные оболочки Земли до 400 т свинца [14-16].</p> <p>– Предприятия цветной металлургической промышленности. Около 90% соединений свинца в РФ вносят 5 предприятий: Кировоградский металлургический комбинат (114 т/год), Красноуральский металлургический комбинат (170 т/год), Среднеуральский медеплавильный комбинат (291 т/год), акционерное общество "Дальполиметалл" (28 т/год) и завод "Электроцинк" (16 т/год) [17-18]. Наибольшее количество свинца попадает в атмосферу при осуществлении следующих процессов: выносятся в атмосферу с запылёнными газами отражательной плавки и выбрасывается с конвертерными газами [19-20]. Исследования показывают, что наиболее загрязненной является территория в радиусе пяти километров вокруг предприятия [21].</p> <p>– В химической промышленности загрязнение соединениями Pb связано с производством пигментов, стекол, смазок, полимеризацией пластмасс и др. Ежегодно, только от лакокрасочной промышленности в атмосферу поступает до 20 т загрязнителя [22], при производстве стекла – 100-200 т/год загрязнителя [23-25].</p>

ТМ	Источник попадания в окружающую среду
	<p>– Предприятия оборонной промышленности вносят свинец в приземный слой атмосферы до 1 тонны в год, в том числе при осуществлении монтажно-паечных работ, при производстве свинецсодержащих боеприпасов и при нанесении свинцовых покрытий [26].</p> <p>– В электротехнике свинец используют в кабельной промышленности для защиты проводов от коррозии [27]. Также он используется при создании легкоплавких сплавов в электрических предохранителях. Строительство кабельных сетей является одним из путей попадания свинца в подземные воды, почвы и грунты [28]. Такие свинецсодержащие предметы как аккумуляторы приводят к локальному загрязнению техногенных почв. Так, по литературным данным, на организованных полигонах различного назначения и стихийных свалках на сегодняшний день размещено до одного миллиона тонн свинца в использованных аккумуляторах [29].</p> <p>– Основным источником свинцового загрязнения в ракетно-космической отрасли являются пиротехнические средства, содержащие азид свинца и тринитрорезорцинат свинца. Объем их поступления в геосферу Земли ежегодно достигает пятисот тонн [30-31].</p> <p>– Профессиональная и любительская охота приводят к загрязнению в основном водных объектов свинцовой дробью, вклад в загрязнение окружающей среды свинцом достигает 1500 тонн/год [32-33].</p>
Cd	<p>– Metallurgy: ежегодно свыше одного миллиона килограммов кадмия попадает в атмосферу в результате деятельности цинко-кадмиевых и медно-никелевых заводов. Вблизи металлургических предприятий, вследствие оседания из приземного слоя атмосферы кадмия, почва содержит загрязнителя в 20-50 раз больше, чем его фоновое содержание; в крупных промышленных городах кадмий в приземном слое атмосферы содержится в количествах в 15 раз превышающих ПДК [34].</p> <p>– Гальванотехника обуславливает попадание загрязнителя в подземные и</p>

ТМ	Источник попадания в окружающую среду
	<p>поверхностные воды и техногенные грунты за счет использования его в гальванических процессах [35].</p> <ul style="list-style-type: none"> – В среднем кадмиевая эмиссия при сжигании и переработки изделий и материалов из пластмасс составляет около 50% кадмиевого загрязнения геосферы [36]. – Места захоронения никель-кадмиевых аккумуляторов. Такие аккумуляторы как правило применяются на вагонах с системой электроснабжения 110 вольт, однако они содержат различные загрязнители первого, второго и четвертого классов опасности, в том числе и кадмий. В отработанном электролите превышение ПДК по кадмию составляет от 2 до 13 раз [37-38]. – Табачная промышленность: глобальное производство табака, который во время роста активно поглощает кадмий из почвы, составляет 5,7 миллионов тонн в год; его выкуривание обеспечивает эмиссию кадмия до 15 т/год, 75 процентов этого количества попадает в атмосферу [39]. – Сельское хозяйство, активно использующее минеральные удобрения, привносит в почву кадмий: суперфосфат содержит 720,2 мкг Cd в 100 г, фосфат калия 471 мкг в 100 г, селитра до 66 мкг в 100 г. Почти 70% кадмия из минеральных удобрений в результате биохимических реакций связывается и поступает в растения, а затем и в организм человека [40].
Со	<ul style="list-style-type: none"> – Сталелитейная промышленность. Крупнейшим предприятием в РФ, занимающимся добычей и переработкой кобальтовых пород, является «Норильский никель», добывающий до 92% кобальта. По литературным данным известно, что на одном из филиалов предприятия в 2009 году произошел выброс в атмосферу оксида кобальта, в количестве до 37 тонн. В Норильске отмечалась максимальная разовая концентрация по кобальту 35 ПДК. – Сельское хозяйство. Использование радиоактивного кобальта направлено

ТМ	Источник попадания в окружающую среду
	на обработку семян, борьбу с вредителями и стерилизацию продуктов. Подобное использование приводит к необходимости контроля дозы облучения для минимизации воздействия на здоровье человека [41].
Cu	– Metallургия. Как правило, источниками загрязнения окружающей среды ионами меди являются металлургические производства (до 98% всех выбросов). 71% всех загрязнений медью происходит предприятиями концерна «Норильский никель» [42].
Mn	– Metallургия. Переработка полезных ископаемых на предприятиях черной металлургии часто сопровождается выбросами, содержащими марганец (60% всех выбросов Mn). – Сварочные работы и производство химических источников тока также вносят свой вклад в загрязнение окружающей среды марганцем [43].
Fe	– Большое количество железа поступает в техногенные грунты и сточные воды химического, машиностроительного, нефтехимического, химико-фармацевтического, лакокрасочного и текстильного производств [44].

Фильтрат от полигонов промышленных и коммунальных отходов является источником загрязнения поверхностных и подземных вод ионами тяжелых металлов [45], что подтверждается анализом загрязняющих веществ в фильтрате, показывающих значительное превышение ПДК по тяжелым металлам. Загрязнение фильтрата приводит к попаданию ионов тяжелых металлов в почвы и растительность в радиусе до 1,5 км от полигонов и свалок. В грунтах на свалках содержание тяжелых металлов в десятки раз превышает ПДК в почвах. Поджиг стихийных свалок сопровождается выбросом в атмосферу целого ряда тяжелых металлов: кадмия, ртути, свинца, хрома и др. [46-47].

1.2 Объекты, загрязненные ионами тяжелых металлов

Верхний горизонт литосферы включает в себя почвенный покров, имеющий значительную ценность, так как обуславливает существование биосферы: в почвах содержится большое количество активных живых организмов и продуктов их жизнедеятельности; через почву осуществляются биогеохимические циклы обмена веществ и энергий всех живых организмов с окружающей средой. Сохранение почвенного покрова относится к важнейшим геоэкологическим проблемам, ввиду того что на создание слоя почвы порядка 2 см в естественных условиях требуется свыше 200 лет. К сожалению, антропогенная деятельность, особенно в крупных городах и городских агломерациях, приводит к переводу почв и почвенных ресурсов в состояние техногенных или антропогенных грунтов [48].

В соответствии с ГОСТ 25100-2020 «Грунты. Классификация» к техногенным грунтам относятся грунты измененные, перемещенные или образованные в результате инженерно-хозяйственной деятельности человека. Дисперсный грунт – грунт, в котором преобладают механические, физические и физико-химические структурные связи (пески, глинистые грунты, торф). Техногенно измененный в условиях естественного залегания дисперсный грунт – это природный грунт, подвергнутый различному по природе техногенному воздействию (химическому, физическому, физико-химическому, биологическому и т.п.) на месте его залегания [4].

Техногенез (процесс миграции химических элементов, связанный с деятельностью человеческой цивилизации) ежегодно увеличивается. Человечество «доставляет» на земную поверхность химические элементы, сосредоточенные в гидротермальных и других глубинных месторождениях. В результате ландшафт обогащается Pb, Cd, Co, Hg, Cu, Mn и другими элементами [49].

Для крупных городских агломераций с разнообразными видами промышленности присуще наличие в окружающей среде нескольких тяжелых металлов одновременно, оказывающих комплексное действие на живые

организмы. Высокие уровни загрязнения геосферы тяжелыми металлами характерны для промышленных развитых городов нашей страны и в урбанизированных зонах [50].

В России выявлено 730 тысяч га земель с чрезвычайно опасным уровнем загрязнения ИТМ. Содержание ИТМ в некоторых городах превышает предельно допустимые концентрации в десять и более раз. В городах, где расположено несколько сотен предприятий (например, Челябинск), в черте города содержание в почве цинка и свинца в 25 раз превышает ПДК.

В Москве и Московской области территории загрязнены ИТМ вследствие выбросов от транспорта, нефтеперерабатывающих предприятий, автомобильных заводов, предприятий энергетики. Годовой объем образующихся ИТМ близок к 60 миллионам тонн.

Норильск входит в топ 10 самых неблагоприятных городов мира, в котором на каждого жителя приходится 12-13 т выбросов ежегодно ввиду работы Норильского горно-металлургического комбината, а также металлообрабатывающего и химического заводов.

В промышленных центрах Приморского края Дальнегорске и поселке Рудная Пристань также наблюдаются крайне повышенные уровни ИТМ. Содержание свинца в Рудной Пристани достигает 42 ПДК [51].

По данным Роспотребнадзора (Государственный доклад «О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Российской Федерации в 2018 году») наблюдается трехкратное превышение гигиенических нормативов по санитарно-химическим показателям загрязнения почв по сравнению со среднероссийским в Приморском крае (более 40 %), Новгородской области (более 28%), г. Санкт-Петербурге (более 27 %), Мурманской области (более 23 %), Кировской области (более 21%) и др.

Почти в три раза загрязненность почв химическими веществами превосходит среднероссийский уровень в Приморском крае (до 35 %), Кировской области (до 30%), г. Санкт-Петербурге (свыше 25 %), Новгородской области

(свыше 25%), Мурманской области (свыше 22 %), Челябинской области (до 21 %), Забайкальском крае (до 20 %), Свердловской области (до 18 %) и др. [2, 286].

В таблице 1.3 представлены данные государственного доклада Минприроды России на 2017 г. по выявленным загрязнениям ИТМ в почвах городов России. Отбор проб почв для оценки их загрязнения ИТМ проводится в 66 городах ежегодно и в 101 городе раз в 5 лет [1].

Таблица 1.3 – Загрязнения почв тяжёлыми металлами в городах Российской Федерации по данным государственного доклада Минприроды России на 2017 г.

Наименование территорий РФ	Наименование города	Выявленные загрязнения ИТМ в почвах городов РФ					
		Cd	Mn	Cu	Ni	Pb	Zn
Башкортостан	Белебей	16 ОДК	-	-	-	-	-
	Давлеканово	51 ОДК	-	-	-	-	-
Северная Осетия	Владикавказ	324 ОДК	-	33 ОДК	4 ОДК	294 ПДК	40 ОДК
Свердловская область	Кировград	14 ОДК	-	966 ПДК	-	103 ПДК	176 ПДК
	Невьянск	-	-	7 ПДК	-	-	5 ПДК
	Берёзовский	-	-	-	-	30 ПДК	-
	Ревда	12 ОДК	-	245 ПДК	-	27 ПДК	14 ПДК
	Реж	104 ОДК	-	-	86 ОДК	-	-
	Нижний Тагил	-	6 ПДК	-	-	-	-
	Верхняя Пышма	-	-	115 ПДК	8 ПДК	17 ПДК	7 ПДК
	Первоуральск	-	-	55 ПДК	-	16 ПДК	-
	Асбест	-	-	-	34 ОДК	-	-
	Полевской	-	-	-	14 ОДК	-	-

Наименование территорий РФ	Наименование города	Выявленные загрязнения ИТМ в почвах городов РФ					
		Cd	Mn	Cu	Ni	Pb	Zn
Приморский край	Дальнегорск	-	-	-	-	52 ПДК	6 ПДК
	Рудная Пристань	-	-	-	-	42 ПДК	-
Иркутская область	Иркутск	-	-	-	-	9 ПДК	-
	Свирск	-	-	-	-	63 ПДК	-

Приведенная на рисунке 1.1 карта отражает географию распространения загрязнения ИТМ в городах России. Наибольшая плотность расположения пунктов с загрязнением ИТМ наблюдается на Среднем и Южном Урале, являющимся крупнейшей горнорудной и металлургической базой страны.

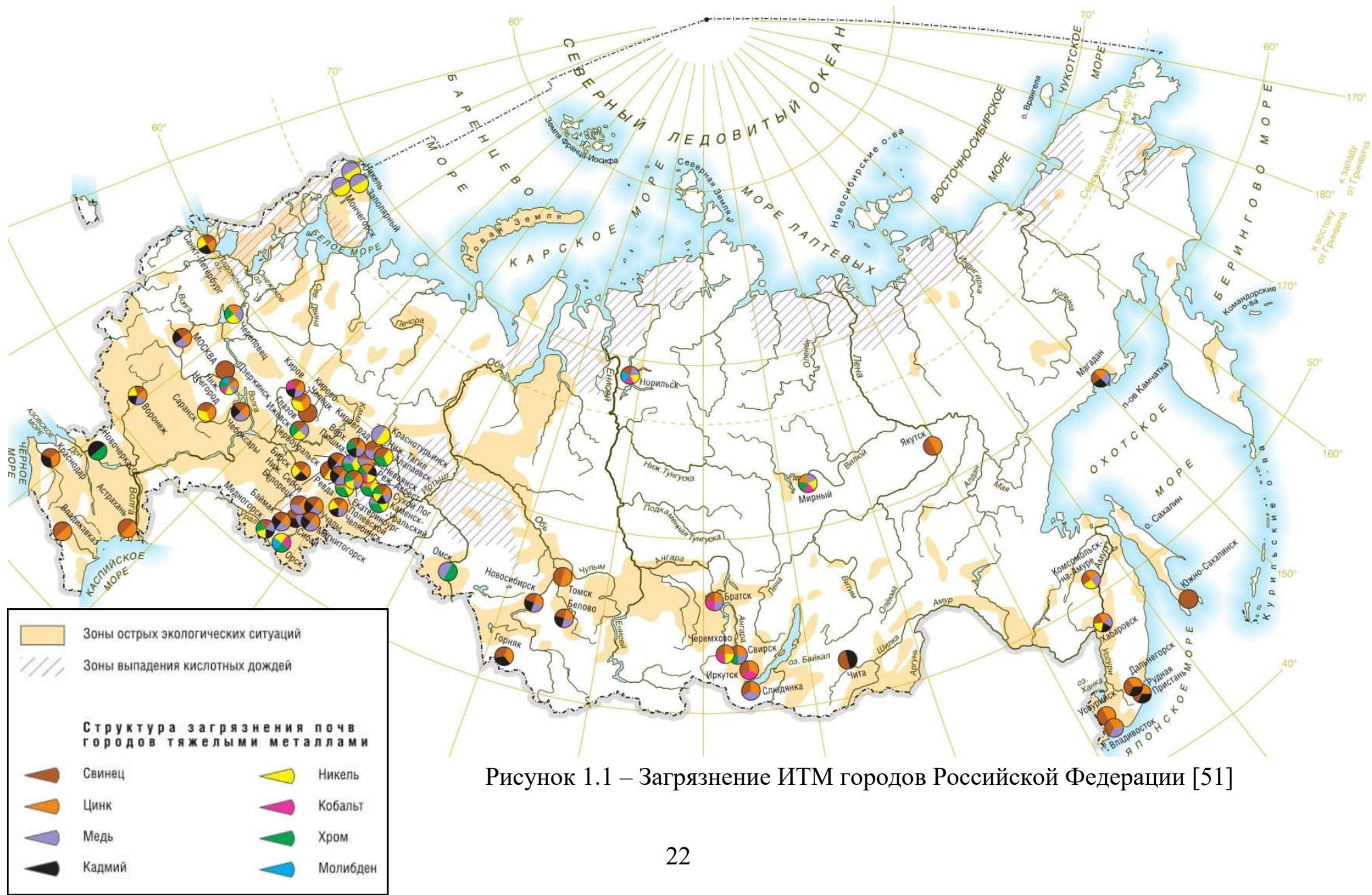


Рисунок 1.1 – Загрязнение ИТМ городов Российской Федерации [51]

По данным Российского геоэкологического центра (РГЭЦ) в Санкт-Петербурге содержание ИТМ в техногенном грунте почти везде превышает ПДК, местами – в несколько десятков раз. Обследование городских земель с шагом 200x200 метров в жилых районах, промзонах и в зонах перспективной застройки показали, что среднее содержание свинца в городских почвах – 2,6 ПДК, цинка – 6,5 ПДК, кадмия – 1,96 ПДК, мышьяка – 2,3 ПДК. Содержание ртути в историческом центре местами доходит до 27 ПДК [52, 286].

На рисунке 1.2 представлены результаты исследования загрязнения почв административных районов г. Санкт-Петербурга по показателю суммарной загрязнённости почвы Z_c за период 2018 г. По городу Санкт-Петербургу в целом в 2018 году суммарный показатель загрязнения почвы составил $Z_c=5,1$. Отмечен высокий показатель суммарного загрязнения почв в Адмиралтейском районе ($Z_c=29,6$), что обусловлено исторически сложившимся размещением промышленных предприятий (в том числе теплоэнергокомплекса) [53].

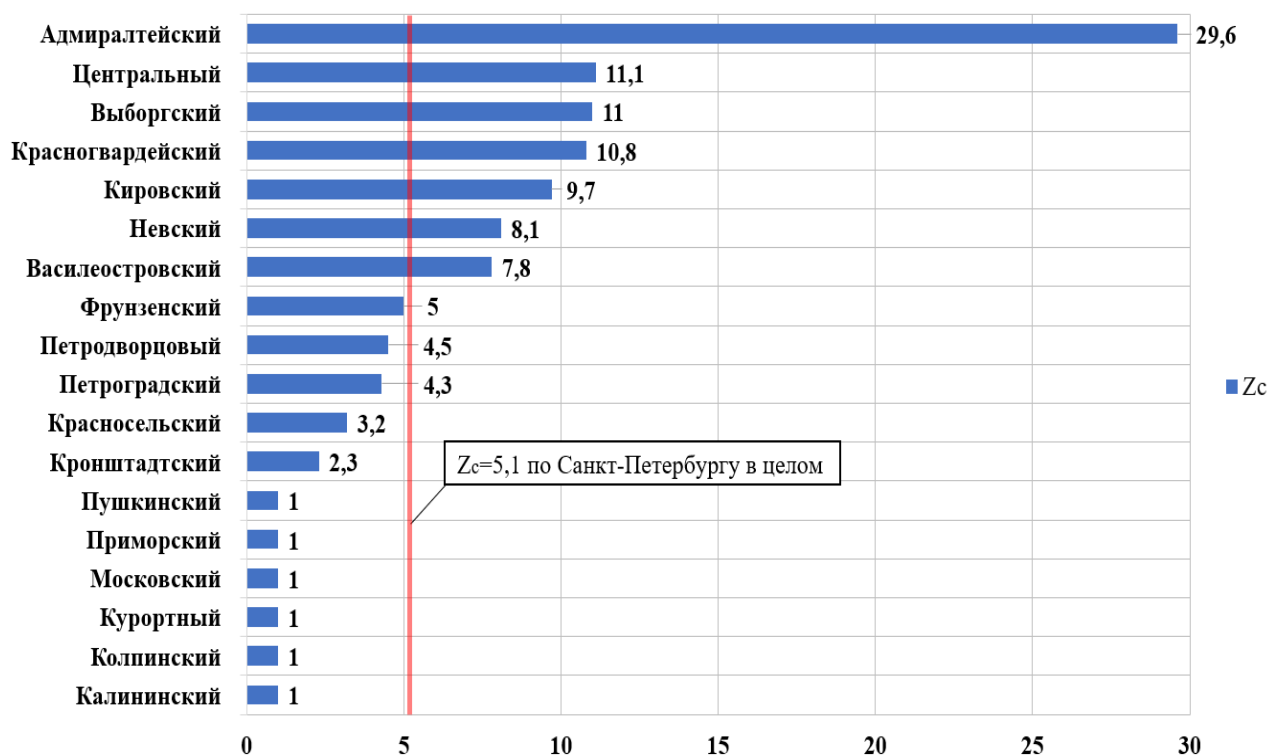


Рисунок 1.2 – Загрязнение почв Санкт-Петербурга по административным районам (2018 г.)

Оценка качества почв и техногенных грунтов оказывает влияние на решения о возможности строительства объектов различного назначения. Результаты такой оценки изменяют стоимость участков строительства или размещенных на них объектов [286].

По данным Минприроды Санкт-Петербург входит в тройку регионов с самой загрязненной почвой (таблицы 1.4-1.5) [54].

Таблица 1.4 – Тяжелые металлы в техногенном грунте Санкт-Петербурга

Элементы	Содержание в техногенном грунте		Степень опасности по СанПиН 2.1.3684-21 [10]
	мг/г	ед. ПДК	
Свинец	до 83,0	2,6	опасная
Цинк	до 355,0	6,5	опасная
Кадмий	до 1,0	1,96	опасная
Мышьяк	до 5,0	2,3	опасная

Таблица 1.5 – Выявление проб с превышением ПДК тяжелых металлов 1 класса опасности (данные 2006 года)

Элементы	Всего проб	в том числе							
		<ПДК		1-2 ПДК		2-5 ПДК		> 5 ПДК	
		проб	%	проб	%	проб	%	проб	%
Всего по Санкт-Петербургу									
Ртуть	885	876	99	9	1	-	-	-	-
Свинец	885	266	30	207	23	255	29	157	18
Кадмий	885	442	50	164	19	153	17	126	14
Цинк	885	343	39	220	24	166	19	156	18
В том числе: Рекреационные зоны									
Ртуть	79	79	100	-	-	-	-	-	-
Свинец	79	5	6	22	28	37	47	15	19
Кадмий	79	59	75	11	14	9	11	-	-
Цинк	79	19	24	33	42	14	18	13	16
Селитебные зоны									
Ртуть	288	288	100	-	-	-	-	-	-
Свинец	288	122	42	80	28	70	24	16	6
Кадмий	288	162	56	79	27	34	12	13	5
Цинк	288	121	42	98	34	43	15	26	9

Элементы	Всего проб	в том числе							
		<ПДК		1-2 ПДК		2-5 ПДК		> 5 ПДК	
		проб	%	проб	%	проб	%	проб	%
Промышленные зоны									
Ртуть	200	193	97	4	2	3	1	-	-
Свинец	200	15	7	29	14	77	39	79	40
Кадмий	200	36	18	29	15	61	30	74	37
Цинк	200	26	13	44	22	58	29	72	36

Загрязнённость почв в Санкт-Петербурге ухудшается с каждым годом, а её степень такова, что земную поверхность участков города уже нельзя отнести к почвам, а только к техногенным грунтам, что в свою очередь объясняет отсутствие биологического самоочищения таких грунтов. Они только накапливают загрязнения. На загрязнённых территориях ведется интенсивное строительство, однако тяжелые металлы не обезврежены. Многие петербургские парки расположены на месте промышленных свалок, например Сад 9-го Января (Сад памяти жертв расстрела 1905 года) расположен на отходах завода «Красный химик», превышение ПДК по тяжелым металлам в 10 раз, по свинцу – в 15 раз, по марганцу – приравнено к рудному месторождению.

Ниже приведены карты, на которых показаны суммарное загрязнение техногенных грунтов Санкт-Петербурга, загрязнение техногенных грунтов Санкт-Петербурга тяжелыми металлами, загрязнение техногенных грунтов Санкт-Петербурга свинцом (рисунки 1.3, 1.4, 1.5) [55].

В 2019 году по инициативе Комитета по природопользованию, охране окружающей среды и обеспечению экологической безопасности Санкт-Петербурга (по данным Доклада об экологической ситуации в Санкт-Петербурге в 2019 году) ООО «ТехноТерра» обследовала восемь базовых площадок в восьми районах города, шесть из которых располагались в селитебных и две на промышленных территориях. Исследования осуществлялись в Василеостровском, Выборгском, Красносельском, Московском, Фрунзенском и Центральном районах, а также на промышленных территориях Невского и Приморского района. Исследования проводились для оценки санитарного состояния

техногенных грунтов по таким показателям как, тяжелые металлы, а также органические загрязнители: бензапирен, нефтепродукты и стойкие органические загрязнители – полихлорированные бифенилы (ПХБ) и диоскины и фураны (ПХДД/ПХДФ).

Для комплексной оценки загрязненности техногенных грунтов в исследованных районах были рассчитаны показатель суммарного загрязнения Z_c по тяжелым металлам и металлоидам и индекс загрязнения почв ИЗП

По всем исследованным показателям (тяжелым металлам и металлоидам, бензапирену (БаП), нефтепродуктам (НФП), ПХБ, ПХДД/ПХДФ) Индекс Z_c характеризует превышение содержания тяжелых металлов и металлоидов над фоном. ИЗП характеризует превышение содержания загрязнения над ПДК/ОДК. Результаты исследований приведены в таблице 1.6 [3].

Таблица 1.6 – Показатели загрязненности техногенных грунтов в Санкт-Петербурге тяжелыми металлами (по данным Комитета по природопользованию, охране окружающей среды и обеспечению экологической безопасности Санкт-Петербурга, 2020 год)

Район	$Z_{\text{смедiana}}$	ИЗП _{медiana}	Показатели, превышающие ПДК/ОДК
Василеостровский	3,5	1,5	Cd, Cu, Pb, Zn, БаП, ПХБ
Выборгский	2,4	1,0	Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, БаП
Красносельский	3,4	0,9	Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, БаП, ПХБ
Московский	5,7	1,3	Cd, Cu, Pb, Zn, БаП, ПХБ
Невский	8	1,4	Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, БаП, ПХБ, НФП
Приморский	2	0,8	Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, БаП, ПХБ
Фрунзенский	7	2,8	Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, БаП, ПХБ
Центральный	8,1	2,1	Cd, Cu, Pb, Zn, БаП, НФП

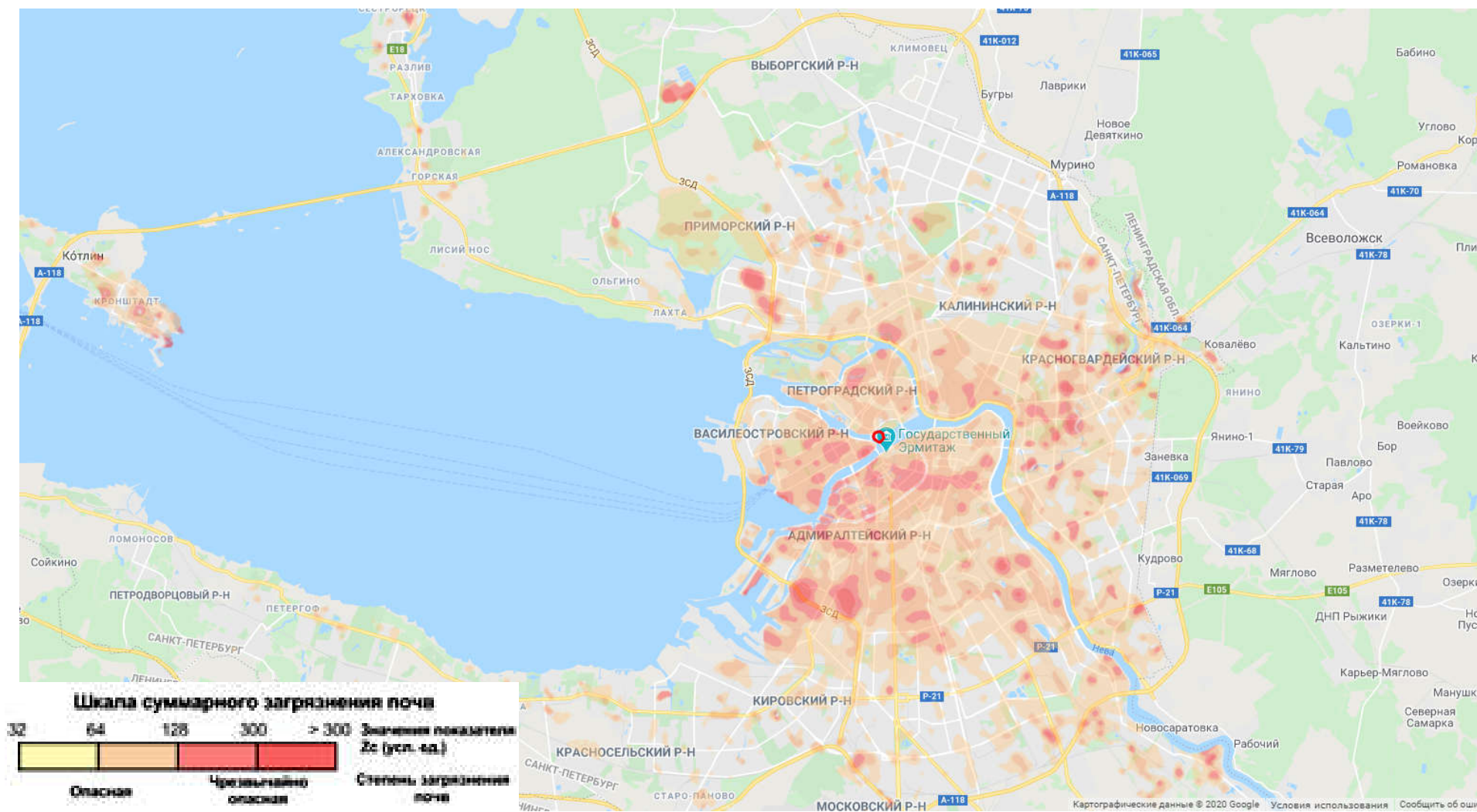


Рисунок 1.3 – Суммарное загрязнение техногенных грунтов Санкт-Петербурга [55]

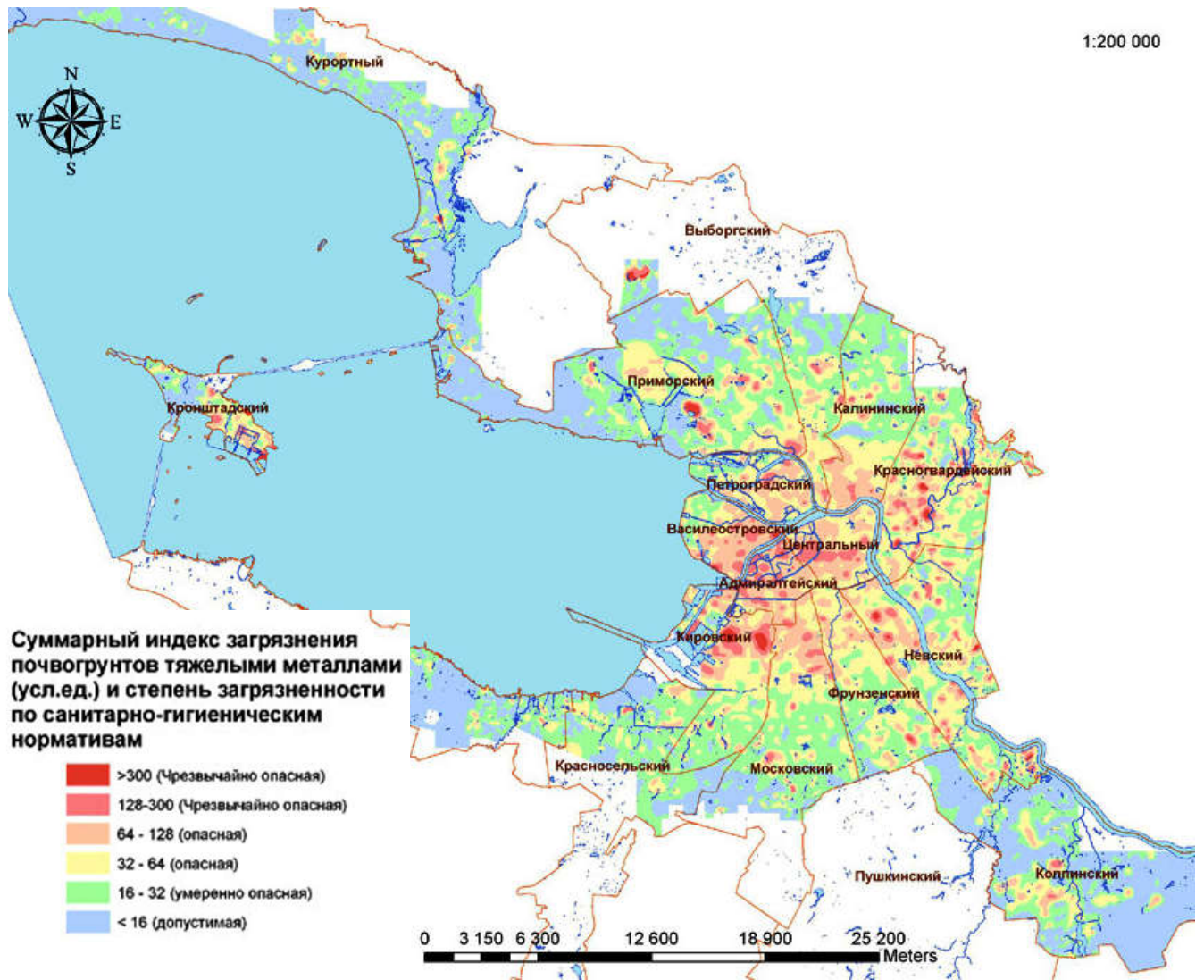


Рисунок 1.4 – Загрязнение техногенных грунтов Санкт-Петербурга тяжелыми металлами [55]

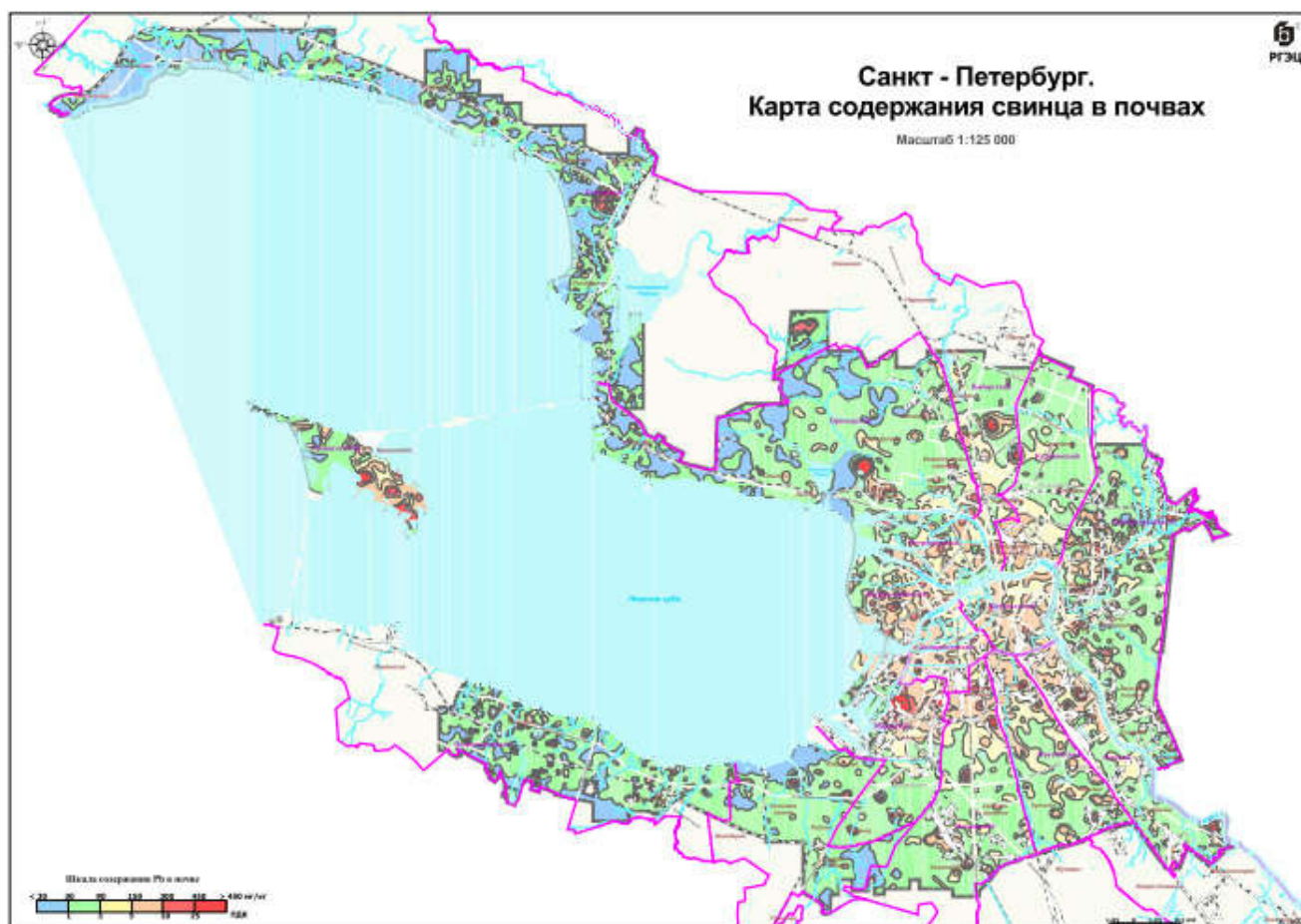


Рисунок 1.5 – Загрязнение техногенных грунтов Санкт-Петербурга свинцом [55]

Анализ исследований показал превышение установленных нормативов некоторых тяжелых металлов и органических загрязнений в техногенных грунтах на базовых площадках, как правило, превышения были ассоциированы с автомобильным и железнодорожным транспортом.

Анализ динамики загрязнения техногенных грунтов (1990-2000, 2013-2015 и 2019 г.г.) показал увеличение концентрации кадмия в Выборгском, Красносельском, Московском, Невском и Приморском районах, в отдельных районах увеличение содержания никеля, хрома, марганца и меди. Во Фрунзеском районе обнаружено значительное увеличение содержания кобальта в техногенных грунтах базовой площадки.

Таким образом, в результате исследований показано, что к постоянным компонентам загрязнения городских почв относятся в том числе кадмий, медь, свинец и цинк. По данным отчета Комитета по природопользованию, охране

окружающей среды и обеспечению экологической безопасности Санкт-Петербурга основным источником поступления указанных поллютантов является автомобильный и железнодорожный транспорт [4].

Степень загрязнения ИТМ существенно зависит от некоторых свойств техногенных грунтов: тяжелый гранулометрический состав обуславливает более высокие концентрации ИТМ, в отличие от песчаных и супесчаных грунтов; также необходим учет кислотности почв [56-59].

Исследования ученых подтверждают негативное воздействие тяжелых металлов на биоту Земли [60-88].

1.3 Способы нейтрализации ИТМ в техногенных грунтах

Среди методов санации и рекультивации техногенных грунтов наиболее известна типология, согласно которой они объединены в зависимости от способа воздействия (таблица 1.7) [89-94].

Таблица 1.7 – Классификация методов санации и рекультивации техногенных грунтов в зависимости от способа воздействия

Категория	Суть метода	Преимущества	Недостатки
Физические методы очистки			
- Изъятие и захоронение загрязненного грунта [95-97]	Суть метода заключается в снятие верхнего контаминированного слоя и замене его чистым грунтом.	- Возможность снижения стоимости работ при очистке глинистого или суглинистого грунта, так как для его очистки требуется более сложный комплекс действий, чем для песчаного и супесчаного грунта	- Грунт фактически не очищают, а перемещают на другое место, что провоцирует вторичное загрязнение; - Не всегда представляется возможным найти необходимое и достаточное количество свободного чистого грунта.
- Сорбция [98-108]	Суть метода заключается в применении искусственных и природных адсорбентов. Искусственные адсорбенты: алюмосиликатные адсорбенты, углеалюмогели, ионообменные смолы, активированный уголь, адсорбент «СОРБЭКС», адсорбент «МЕРКАПТО-8-ТРИАЗИН», полистирол.	- Возможность использования природных адсорбентов на основе торфа, глауконитовых песков и глины.	- Высокая стоимость и высокий расход адсорбентов; - Необходима дополнительная активация адсорбентов.

Категория	Суть метода	Преимущества	Недостатки
- Электрохимический [109]	Основан на воздействии электрического тока на слои грунта, провоцирующем электролиз воды, электрокоагуляцию, окислительно-восстановительные реакции.	- Эффект очистки данного метода составляет 95-100%. [110].	- Высокая стоимость осуществления метода: 7-20 тыс. рублей за 1 м ³ грунта.
- Электрокинетический [111-112]	Применяется для очистки глинистых и суглинистых грунтов, основан на применении процессов электрофореза и электроосмоса. В качестве примера электрокинетической очистки выступает запатентованный способ обезвреживания грунта от нефтепродуктов, радионуклидов и ИТМ при использовании явления электроосмоса [113].	- Для осуществления метода применяются химические реактивы или растворы ПАВ, которые снижают затраты электроэнергии и времени на очистку; - Исходные концентрации ИТМ могут быть снижены с 10-50 мг/кг до 1-10 мг/кг. Эффект очистки составляет 80-99%.	- Высокая стоимость осуществления метода: 7-15 тыс. рублей за 1 м ³ грунта.
- Термический (прокаливание, сжигание, стеклование, термическая экстракция) [114]	Метод основан на термической обработке в печах извлеченного грунта, где высокая температура способствует испарению	- Термическая обработка может осуществляться как на воздухе, так и в вакууме – в специальных герметичных установках.	- Тотальное уничтожение биологически активной части грунта; - Высокая стоимость работ на транспортировку

Категория	Суть метода	Преимущества	Недостатки
	веществ. Затем прокаленный грунт остывает, а образовавшийся газ подвергается химической очистке.		загрязненного грунта к месту обезвреживания.
Методы, основанные на осуществлении химических реакций			
- Метод промывки [115-116]	Предполагает использование сильных окислителей – активный хлор, активный кислород, щелочные растворы. Выщелачивание осуществляется с помощью 2%-ого раствора HCl. После очищения грунт возвращается и используется для рекультивации земель.	- Эффект очистки при выщелачивании ИТМ (цинк, свинец, кадмий, никель, медь, мышьяк) составляет 85-95%.	- Длительные сроки реализации – в среднем требуется 12-48 месяцев; - Образование в процессе очистки большого количества загрязненной воды, требующей дополнительной очистки. - Не рентабелен для очистки больших объемов техногенного грунта.
- Иммобилизация/ стабилизация грунта [117-121]	Используется для очистки грунтов, загрязненных ИТМ, путем перевода их в безопасное состояние «in situ» (на месте, исключая перемещение). Особое внимание уделяется образованию в грунте	- Возможность обезвреживания техногенного грунта на месте образования.	- Сложность определения срока действия реагента, поскольку это зависит от многих факторов, включая состав и свойства техногенного грунта.

Категория	Суть метода	Преимущества	Недостатки
	труднорастворимых соединений – химические реагенты, добавляемые в грунт, вступают в реакцию с загрязняющими веществами и образуют менее токсичные и менее подвижные соединения.		
Биологические методы очистки (биоремедиация)			
- Фиторемедиация [122-128]	Метод заключается в использовании фотосинтезирующих организмов, которые занимаются разложением нефти и удалением ИТМ. Также допустимо добавление определенных микробных культур в грунт. Примером фиторемедиации может выступать запатентованный способ извлечения ИТМ из твердых материалов [129].	- Позволяет осуществлять обезвреживание на больших территориях, требует незначительных денежных средств, по сравнению с другими технологиями, слабый негативный побочный эффект на окружающую среду; - Метод рекомендуется для всех типов грунтов с концентрациями поллютантов до 50 ПДК.	- Необходимость поиска и выращивания фотосинтезирующих организмов; - Вероятность гибели фотосинтезирующих организмов из-за природных условий; - Длительные сроки реализации – в среднем требуется 3-8 месяцев.
- Фитоэкстракция [130-139]	Метод заключается в выращивании определенных специальных видов растений	- Высокий эффект очистки; - Метод рекомендуется для всех типов грунтов с	- Требуется несколько циклов осуществления; - Возникает вопрос утилизации

Категория	Суть метода	Преимущества	Недостатки
	(фитомелиорантов (сафлор) [140]; растений-аккумуляторов [141]; декоративных цветочных растений (тюльпаны, бархатцы, амарант) [142]) на загрязненных территориях с дальнейшим их удалением. Загрязнители накапливаются в растениях.	концентрациями поллютантов до 50 ПДК.	растений, что может провоцировать вторичное загрязнение; - Вероятность гибели растений ввиду природных условий.

В трудах Санкт-Петербургской научной школы, под руководством профессора Сватовской Л.Б. (ПГУПС), было доказано, что многие строительные материалы различной природы и отходы, их содержащие, в виде дисперсий способны к обезвреживанию ИТМ [143-156]. В диссертационной работе [157] предложены геоэкозащитные решения для обезвреживания составляющих геосферы от ионов тяжелых металлов на основе применения строительных и промышленных отходов гидросульфатной и гидросиликатной природы.

1.4 Выводы по главе 1

1. В анализе литературных данных рассмотрена одна из основных геоэкологических проблем современного мирового сообщества – негативное техногенное воздействие ряда отраслей промышленности на окружающую среду, заключающаяся в загрязнении геосферных оболочек ионами тяжелых металлов. Проведен обзор источников попадания тяжелых металлов в окружающую среду, а также степеней загрязнения окружающей среды ИТМ. Рассмотрено негативное влияние загрязнения ИТМ на здоровье населения страны.

2. Приведена классификация методов санации и рекультивации техногенных грунтов в зависимости от способа воздействия. Показано, что в настоящее время, несмотря на значительный объем исследований в области санации и рекультивации земель, технологических решений по обезвреживанию ионов свинца и других тяжелых металлов в техногенно измененных дисперсных грунтах, решающих одновременно задачи ресурсосбережения и утилизации, недостаточно.

3. Отмечена необходимость разработки и оценки качества технологических решений для обезвреживания ИТМ при санации и рекультивации техногенно измененных дисперсных грунтов с применением средств для минимизации негативного воздействия ИТМ.

Глава 2. Основные положения по прогнозу и возможности управления обезвреживающими свойствами искусственного магнезиального и гипсового камня, а также природных минеральных растворов

2.1 Искусственный магнезиальный и гипсовый камень. Природные минеральные растворы.

Для исследования в работе были выбраны сульфатсодержащие строительные материалы на основе магнезиального и гипсового камня, а также сульфатсодержащие природные растворы.

Магнезиальный и гипсовый камень используют в рамках реализации строительной и хозяйственной деятельности. Такие материалы отвечают всем современным требованиям включая огнестойкость, звукопоглощение, экологические требования по ИСО 14000. Они не требуют больших трудовых и энергетических затрат, затрат времени и сложного технологического оборудования, поэтому их можно отнести к современным эффективным строительным материалам.

На сегодняшний день существуют различные классификации [158-161] гипсовых материалов и изделий. По назначению их классифицируют:

- стеновые и перегородочные для ограждающих конструкций;
- конструктивные, в том числе несущие;
- акустические;
- облицовочные;
- огнезащитные;
- специальные.

По конструкции:

- сплошные;
- пустотелые;
- армированные или неармированные.

На основе гипсового камня изготавливают: камни бетонные стеновые, блоки строительные замковые, блоки стеновые из ячеистого (поризованного) бетона, гипсовый кирпич, гипсовые плиты, гипсобетонные панели и т.п.

С использованием магнезиальных вяжущих можно получить магнолит. Магнезиальный камень активно используется при изготовлении полов и различных облицовок [162-168].

Для исследования обезвреживающих свойств магнезиального и гипсового камня были изготовлены образцы размером 20 x 20 x 20 мм (рис. 2.1).

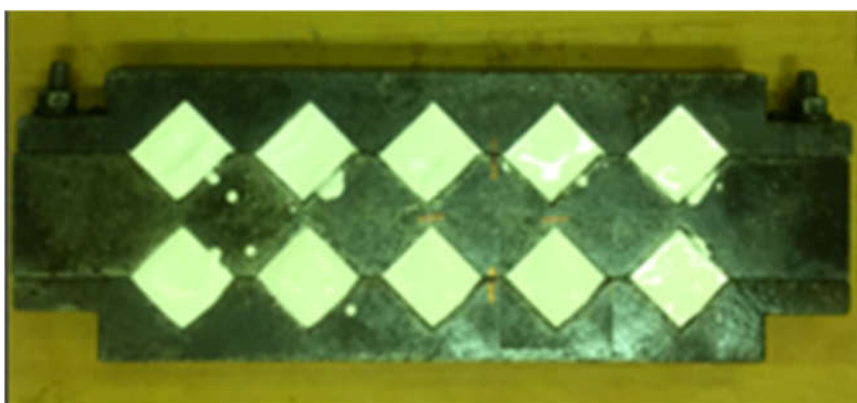


Рисунок 2.1 – Образцы гипсового камня

Искусственный гипсовый камень был получен в результате твердения смеси полуводного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и дистиллированной воды [169].

Искусственный магнезиальный камень был получен путем твердения оксида магния в присутствии сульфата магния. Концентрация сульфата магния составляла 1 моль/л [170].

Среди природных растворов к сульфатсодержащим относятся воды сульфатного класса магниевой группы ($S^{\text{Mg}_{II}}$) и морская вода (с учетом солёности Балтийского моря).

Водные объекты с водой сульфатного класса ($S^{\text{Mg}_{II}}$) встречаются на территории РФ (рис. 2.2).

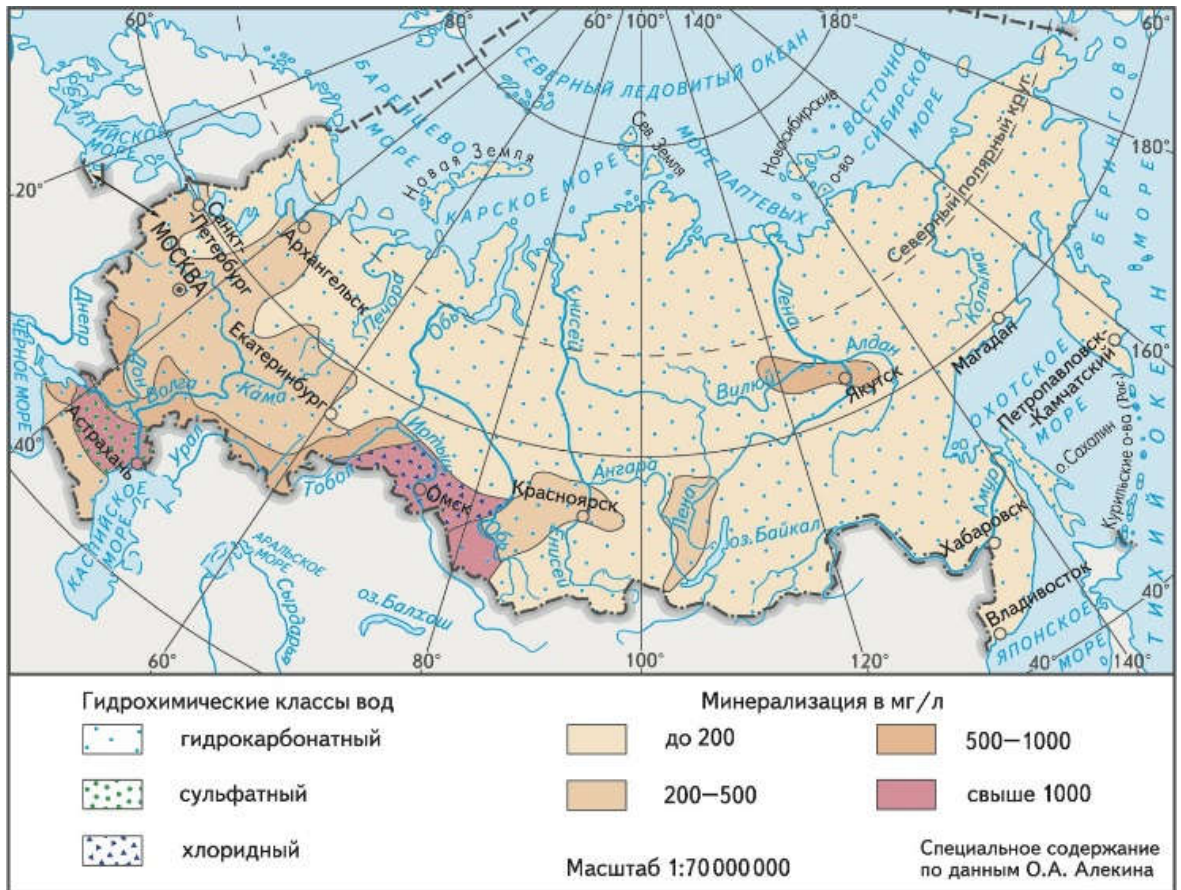


Рисунок 2.2 – Карта природных вод РФ

Кроме этого, анализ содержания морской соли свидетельствует о присутствии в ней сульфатов (рис. 2.3) [171-172].

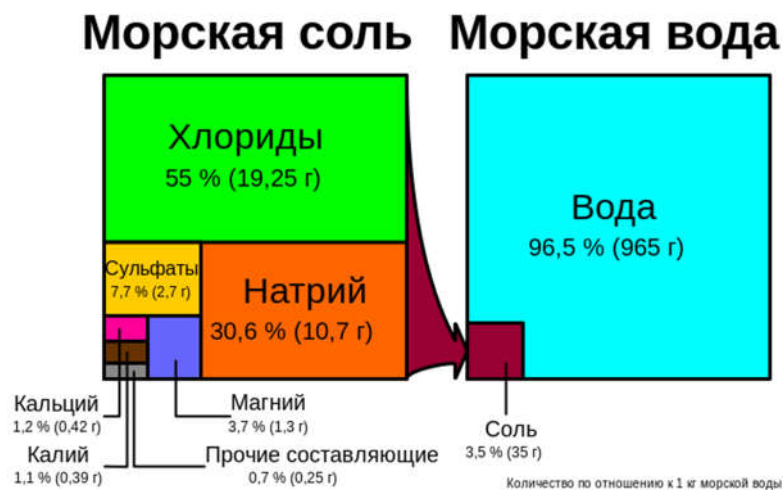


Рисунок 2.3 – Химические показатели морской воды

При проведении исследований были приготовлены растворы, по своему составу соответствующие морской воде и природной воде $S^{Mg_{II}}$ [173] с

концентрацией сульфатов 1 моль/л. Концентрация ИТМ в растворах составляла от 0,1М до 0,0001М.

2.2 Методы исследования

В процессе выполнения работы применялись следующие методы исследования: оценка качества методом расчёта индекса PQ, индикаторный метод, ионометрический метод, микроскопический метод.

2.2.1 Ионометрический метод

Определение ИТМ осуществлялось ионометрическим методом с применением рН-метр-иономера.

Он предназначен для определения рН, температуры, концентрации ионов тяжелых металлов, в том числе. Для использования прибора «Эксперт-001» необходимы ионоселективные электроды на определенные ионы и электрод сравнения (рис. 2.4-2.5).

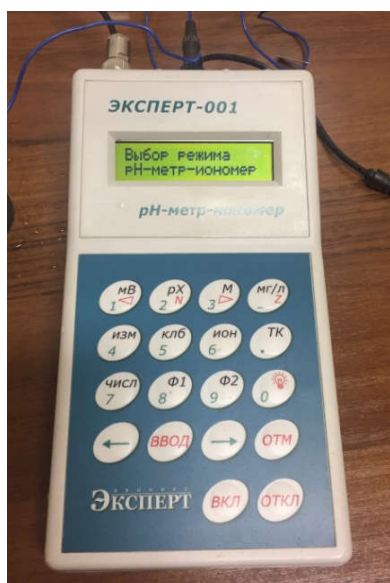


Рисунок 2.4 – рН-метр-иономер «Эксперт-001»

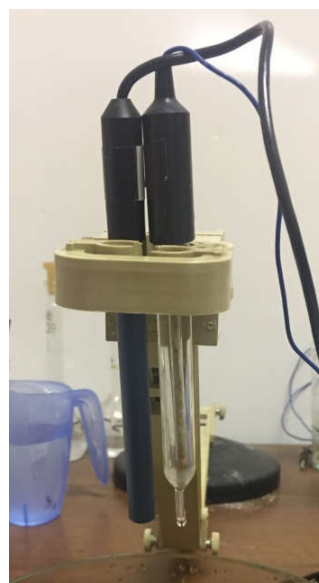


Рисунок 2.5 – Электроды-анализаторы

Температура при измерении может быть в интервале 5 - 80°C [174].
Пределы обнаружения концентрации ионов: $5 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л.

2.2.2 Микроскопический метод

Для исследования обработанного природными растворами техногенного грунта использовался микроскопический метод с применением металлографического микроскопа «Альтами МЕТ 6С» (рис.2.6).



Рисунок 2.6 – Металлографический микроскоп «Альтами МЕТ 6С»

Кратность увеличения микроскопа: 5X - 100X.

При помощи программного обеспечения возможно получение цифровых изображений данных с микроскопа [175].

2.2.3 Метод статистической обработки результатов невоспроизводимых косвенных измерений

Определение емкости искусственного магнезиального и гипсового камня относятся к косвенным измерениям, так как емкость рассчитывается по формулам с учетом измерений концентрации ионов тяжелых металлов, объема модельного раствора и массы магнезиального и гипсового камня. Измерения считаются невоспроизводимыми, так как практически не представляется возможным повторить определение емкости в одинаковых условиях относительно концентрации ионов тяжелых металлов, объема модельного раствора и массы магнезиального и гипсового камня.

Алгоритм обработки таких результатов представлен в соответствующей литературе [176, 177].

2.2.4 Метод расчёта индекса PQ (property quality)

Данный метод, применяется для оценки качества различных материалов, технологий или технологических решений [178, 179].

Идея, положенная в основу метода заключается в том, что качество объекта (материал, технология, технологическое решение) можно оценить по одной шкале, которая состоит из нескольких блоков; сначала объект оценивается по блокам, а затем комплексно. В результате расчет получаем индекс в интервале от 0 до 1, при этом, чем больше значение, тем качество объекта выше. Алгоритм методики оценки качества представлен на рисунке 2.7.

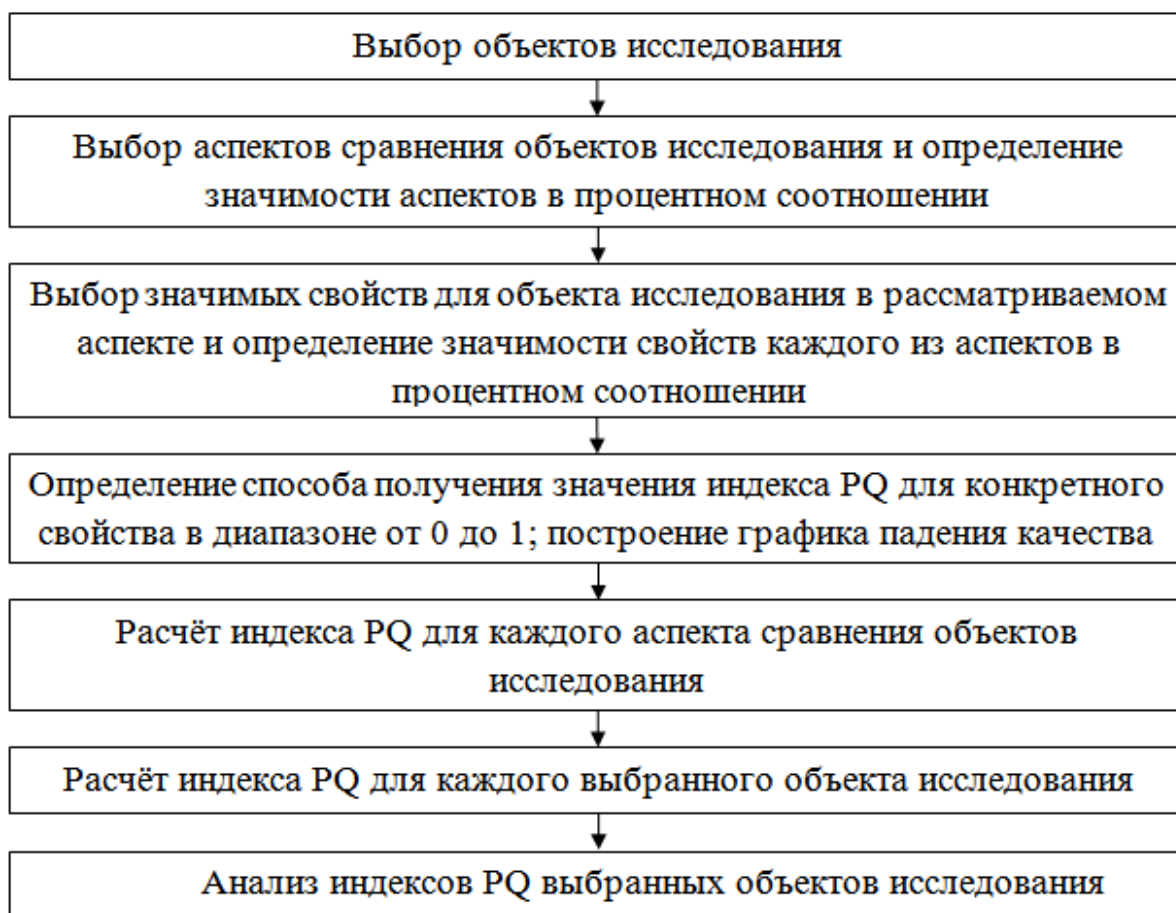


Рисунок 2.7 – Алгоритм методики определения индекса PQ

2.3 Обоснование прогнозирования и управления обезвреживающими свойствами искусственного магнезиального и гипсового камня

В области геоэкологической безопасности большой вклад внесен учеными Слесаревым М.Ю. [180-186], Теличенко В.И. [180, 184-193], Тупицыной О.В. [194-199], Чертесом К.Л. [195,197-201] и другими.

В области ресурсосбережения, санации и рекультивации земель и утилизации отходов большой вклад внесен работами Масликова В.И. [202-206], Свергузовой С.В. [207-211], Шершневой М.В. [212-219], Бабак Н.А. [220-225] и других ученых.


Настоящее исследование относится к геоэкологической научной школе ФГБОУ ВО ПГУПС, которая под руководством д.т.н., профессора Сватовской Л.Б. с девяностых годов прошлого века обосновывает возможность осуществления геоэкозащитных процессов на основе самопроизвольного обезвреживания загрязнений с помощью минеральных веществ. В работах учёных этой научной школы были обнаружены обезвреживающие свойства многих строительных отходов различной природы [143-157, 212-219, 220-225, 238-240, 243, 245-246, 252-256, 260-262].

В данной главе предложен критерий для геоэкологического обоснования использования искусственного магнезиального и гипсового камня при санации и рекультивации техногенно измененных дисперсных грунтов, позволяющий выбрать самопроизвольные процессы обезвреживания. Критерий заключается в том, что обезвреживание ИТМ должно осуществляться путем самопроизвольного образования труднорастворимых безопасных соединений, являющихся аналогами природных минералов.

Поскольку магнезиальный и гипсовый камень имеют сульфатную природу, то в первую очередь можно предположить возможность обезвреживания таких ионов тяжелых металлов, которые образуют труднорастворимые сульфатные соединения. Анализ растворимости ионов тяжелых металлов показал, что с помощью магнезиального и гипсового камня наиболее возможным является обезвреживание ионов свинца, которое может происходить с образованием

труднорастворимых соединений аналогичных природным минералам, содержащим свинец (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Природные свинецсодержащие минералы

Название минерала	Вещество	Вид минерала	Произведение растворимости
Англезит	Сульфат свинца		$1,6 \cdot 10^{-8}$
Церуссит	Карбонат свинца		$7,5 \cdot 10^{-14}$
Галенит	Сульфид свинца		$2,5 \cdot 10^{-27}$

Для оценки безопасности ИТМ в осадке соответствующих солей, было проведено сравнение концентрации осадка с учетом насыщенного раствора с предельно допустимой концентрацией в почве (на примере ионов свинца) (таблица 2.2):

$$\text{ПДК}_{\text{Pb}^{2+}} (\text{валовое содержание}) = 32 \text{ мг/л} = 1,5 \cdot 10^{-4} (\text{моль/л})$$

Таблица 2.2 – Расчет концентрации свинца

Соль	Произведение растворимости	Концентрация свинца в насыщенном растворе, моль/л
Сульфат свинца	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$
Карбонат свинца	$7,5 \cdot 10^{-14}$	$2,74 \cdot 10^{-7}$
Сульфид свинца	$2,5 \cdot 10^{-27}$	$0,5 \cdot 10^{-14}$

По данным таблицы 2.2 видно, что концентрация ниже предельно допустимой концентрации, таким образом, процесс обезвреживания является безопасным для техногенных грунтов.

Поскольку, со многими ионами тяжелых металлов образуются растворимые сульфатные соединения, была рассмотрена возможность модификации магнезиального и гипсового камня, путем добавления модификаторов: **йодид калия, карбонат натрия и сульфид натрия**. Анализ растворимости возможных продуктов взаимодействия магнезиального и гипсового камня с ионами тяжелых металлов с учетом модификаторов представлен в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Произведение растворимости возможных продуктов взаимодействия ИТМ магнезиального или гипсового камня





Вещество	Произведение растворимости
Сульфат свинца	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Сульфат марганца	растворим
Сульфат кобальта	растворим
Сульфат железа	растворим
Сульфат кадмия	растворим
Сульфат меди	растворим
Иодид свинца	$1,1 \cdot 10^{-9}$
Иодид марганца	растворим
Иодид кобальта	растворим
Иодид железа	растворим
Иодид кадмия	растворим

Вещество	Произведение растворимости
Карбонат свинца	$7,5 \cdot 10^{-14}$
Карбонат марганца	$1,8 \cdot 10^{-11}$
Карбонат кобальта	$1,05 \cdot 10^{-10}$
Карбонат железа	$3,5 \cdot 10^{-11}$
Карбонат кадмия	$1 \cdot 10^{-12}$
Карбонат меди	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Сульфид свинца	$2,5 \cdot 10^{-27}$
Сульфид марганца	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Сульфид кобальта	$4 \cdot 10^{-21}$
Сульфид железа	$5 \cdot 10^{-18}$
Сульфид кадмия	$1,6 \cdot 10^{-28}$
Сульфид меди	$6,3 \cdot 10^{-36}$

Следует отметить, что использование модифицированного магниального и гипсового камня для обезвреживания ионов тяжелых металлов также может привести к образованию минералов, аналогичных природным (таблица 2.4) [273].

Таблица 2.4 – Природные соединения тяжелых металлов

Вещество	Название минерала	Вид минерала
Карбонат марганца	Родохрозит (марганцевый шпат, малиновый шпат)	

Вещество	Название минерала	Вид минерала
Карбонат кобальта	Сферокобальтит	
Карбонат железа	Сидерит	
Карбонат кадмия	Отавит	
Карбонат меди	Малахит (возможно в виде $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$)	

Вещество	Название минерала	Вид минерала
Сульфид марганца	Алабандин	
Сульфид кобальта	Джайпурит	
Дисульфид железа	Пирит (серный колчедан, железный колчедан)	
Сульфид кадмия	Гринобит	

Вещество	Название минерала	Вид минерала
Сульфид меди	Ковеллин (или ковеллит) (возможно в виде Cu_2S – халькозин)	

Для оценки самопроизвольного осуществления процессов обезвреживания ИТМ (на примере ионов свинца и кадмия) магнезиальным и гипсовым камнем и оценки управления обезвреживающими свойствами магнезиального и гипсового камня (модифицированных образцов) был выполнен термодинамический расчет по величине изменения изобарно-изотермического потенциала возможных реакций обезвреживания.

В этом случае отрицательное изменение изобарно-изотермического потенциала информирует нас о том, что процесс идёт **самопроизвольно**, что может быть предварительно рассчитано на основе известных фундаментальных закономерностей.

Изобарно-изотермический потенциал, $\Delta G^{\circ}_{298, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}}$ – термодинамическая характеристика, отражающая энергию Гиббса или свободную энергию реакции.

Для химической реакции при стандартных условиях изобарно-изотермический потенциал $\Delta G^{\circ}_{298(\text{реакции})}$ рассчитывается с учетом стехиометрических коэффициентов по формуле 2.1:

$$\Delta G^{\circ}_{298(\text{реакции})} = \sum n \Delta G^{\circ}_{298(\text{продуктов реакции})} - \sum n \Delta G^{\circ}_{298(\text{исходных веществ})}, \quad (2.1)$$

где n – стехиометрические коэффициенты в реакции.

По оценке возможных реакций обезвреживания $\Delta G^{\circ}_{298(\text{реакции})}$ можно определить, что наиболее предпочтительна та реакция, где значение изобарно-изотермического потенциала $\Delta G^{\circ}_{298(\text{реакции})}$ наиболее отрицательно [226].

Результаты расчетов изменения изобарно-изотермического потенциала для возможных реакций обезвреживания магнезиальным и гипсовым камнем ионов тяжелых металлов (на примере взаимодействия с ионами свинца и кадмия) приведены в таблице 2.5. Термодинамический расчет реакций приведен в Приложении А.

Таблица 2.5 – Изменение изобарно-изотермического потенциала для возможных процессов обезвреживания ИТМ искусственным магнезиальным или гипсовым камнем (на примере ионов свинца и кадмия)

№ п/п	Процесс	$\Delta G^{\circ}_{298},$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta G^{\circ}_{298},$ $\frac{\text{кДж}}{\text{т}}$
1	2	3	4
1	Взаимодействие гипсового камня с ионами свинца	-20,85	-12,1·10⁴
2	Взаимодействие гипсового камня, модифицированного йодидом калия, с ионами свинца	-66,67	-38,8·10⁴
3	Взаимодействие гипсового камня, модифицированного карбонатом натрия, с ионами свинца	-100,86	-58,6·10⁴
4	Взаимодействие гипсового камня, модифицированного сульфидом натрия, с ионами свинца	-261,56	-151,9·10⁴
5	Взаимодействие гипсового камня, модифицированного йодидом калия, с ионами кадмия	-20,90	-12,14·10⁴
6	Взаимодействие гипсового камня, модифицированного карбонатом натрия, с ионами кадмия	-53,12	-30,9·10⁴
7	Взаимодействие гипсового камня, модифицированного сульфидом натрия, с ионами кадмия	-1246,45	-723,9·10⁴
8	Взаимодействие магнезиального камня с ионами свинца	-168,81	-58,9·10⁴
9	Взаимодействие магнезиального камня, модифицированного йодидом калия, с ионами свинца	-214,63	-74,8·10⁴
10	Взаимодействие магнезиального камня, модифицированного карбонатом натрия, с ионами свинца	-248,82	-86,8·10⁴

№ п/п	Процесс	$\Delta G^{\circ}_{298},$ $\frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$	$\Delta G^{\circ}_{298},$ $\frac{\text{кДж}}{\text{Т}}$
1	2	3	4
11	Взаимодействие магнезиального камня, модифицированного сульфидом натрия, с ионами свинца	-409,52	-142,8·10⁴
12	Взаимодействие магнезиального камня, модифицированного йодидом калия, с ионами кадмия	-891,2	-310,8·10⁴
13	Взаимодействие магнезиального камня, модифицированного карбонатом натрия, с ионами кадмия	-946,28	-329,9·10⁴
14	Взаимодействие магнезиального камня, модифицированного сульфидом натрия, с ионами кадмия	-1112,55	-387,9·10⁴

Данные, приведённые в таблице 2.5, показывают, что изменения изобарно-изотермического потенциала имеют отрицательное значение (столбец 3) для процессов взаимодействия магнезиального или гипсового камня с ионами свинца, что обеспечивает самопроизвольность процесса обезвреживания: процессы 1, 8.

Количественно эти изменения энергии в приведённом значении на тонну магнезиального и гипсового камня соответствуют порядку величин до $-60 \cdot 10^4$ кДж/т.

Подсчитанный изобарно-изотермический потенциал характеризует полезную работу по обезвреживанию ионов тяжелых металлов, которую количественно можно оценить величиной поглотительной ёмкости магнезиального и гипсового камня по отношению к ионам тяжелых металлов.

Если это так, то полезную работу и соответствующую ей ёмкость можно увеличить, внося вещества, названные в настоящей работе модификаторами, которые с ионами тяжелых металлов образуют более труднорастворимые вещества и поэтому более безопасны для литосферы.

Более отрицательные значения изменения изобарно-изотермического потенциала в присутствии модификаторов прогнозируют возможность управления обезвреживающими свойствами магнезиального или гипсового камня: процессы 2-7, 9-14.

Если данное положение справедливо, то емкости модифицированных материалов должны быть больше.

Полезная работа в приведённом значении на тонну модифицированного магнезиального и гипсового камня достигает порядка $-700 \cdot 10^4$ кДж/т.

Таким образом, проведённые расчеты, во-первых, подтвердили возможность обезвреживания ИТМ (на примере ионов свинца и кадмия) с образованием труднорастворимых веществ, и, во-вторых, самопроизвольность процесса [266-267].

Для оценки возможности самопроизвольного протекания реакций в нестандартных условиях расчет может быть проведен несколькими способами.

Для вычисления изменения стандартного изобарно-изотермического потенциала можно воспользоваться энтропийным методом расчёта (путём трех приближений) или методом Темкина-Шварцмана [226].

В основе энтропийного метода лежит термодинамическое уравнение Гиббса-Гельмгольца (формула 2.2).

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_T - T \cdot \Delta S^{\circ}_T \quad (2.2)$$

Исходными данными для расчёта служат ΔH°_{298} , ΔS°_{298} и теплоёмкости веществ, участвующих в реакции.

Первое приближение. Полагаем, что $\Delta C^{\circ}_p = 0$, тогда

$$\Delta H^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{298}; \Delta S^{\circ}_T = \Delta S^{\circ}_{298};$$

Второе приближение. Полагаем, что $\Delta C^{\circ}_p = \text{const} = \Delta C^{\circ}_{p,298}$, тогда

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{298} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{298} + \Delta C^{\circ}_{p,298} [T - 298 - T \ln(T/298)].$$

Для химической реакции при стандартных условиях $\Delta C^{\circ}_{p,298}$ рассчитывается с учетом стехиометрических коэффициентов по формуле 2.3:

$$\Delta C^{\circ}_{p,298} (\text{реакции}) = \sum n \Delta C^{\circ}_{p,298} (\text{продуктов реакции}) - \sum n \Delta C^{\circ}_{p,298} (\text{исходных веществ}), \quad (2.3)$$

где n – стехиометрические коэффициенты в реакции.

Третье приближение. Рассчитываем для реакции изменение теплоёмкости ΔC°_P как функцию температуры, используя для каждого вещества соответствующий температурный ряд по формуле 2.4:

$$\Delta C^{\circ}_P = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \Delta c' / T^2 \quad (2.4)$$

Расчет изменения изобарно-изотермического потенциала для рассматриваемой реакции можно провести методом Темкина-Шварцмана согласно формуле 2.5:

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{298} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{298} - T (M_0 \cdot \Delta a + M_1 \cdot \Delta b + M_2 \cdot \Delta c + M_{-2} \cdot \Delta c') \quad (2.5)$$

Расчёт изменения изобарно-изотермического потенциала в нестандартных условиях проведен на примере реакции взаимодействия магнезиального камня с ионами свинца (таблица 2.5, процесс 8).

Первое приближение:

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ}_{298}(8) &= (-813,67 + 2 \cdot (-457,3) + 8 \cdot (-237,24)) - (-24,4 + (-3432,98) + 2 \cdot 0) = \\ &= -3626,19 - (-3457,38) = -168,81 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

С учётом уравнения (2.2) рассчитали:

$$\Delta G^{\circ}_{274} = -175,44 \text{ кДж/моль;}$$

$$\Delta G^{\circ}_{313} = -177,50 \text{ кДж/моль.}$$

Второе приближение:

$$\begin{aligned} \Delta C^{\circ}_{P,298}(8) &= (103,2 + 2 \cdot 23,9 + 8 \cdot 75,299) - (26,44 + (37,8 + 96,48 + 7 \cdot 75,299) + \\ &+ 2 \cdot 0) = 753,392 - 687,813 = 65,579 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}_{274} &= \Delta H^{\circ}_{298} + \Delta C^{\circ}_{P,298} \cdot (274-298) = -161,01 + 65,579 \cdot (-24) = \\ &= -162583,896 \text{ Дж/моль.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^{\circ}_{274} &= \Delta S^{\circ}_{298} + \Delta C^{\circ}_{P,298} \cdot \ln(274/298) = 52,68 + 65,579 \cdot \ln(0,91946) = \\ &= 52,68 + 65,579 \cdot (-0,084) = 47,173 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ}_{274} &= \Delta H^{\circ}_{274} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{274} = (-162583,896) - (274 \cdot 47,173) = \\ &= -175508 \text{ Дж/моль} = -175,508 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}_{313} &= \Delta H^{\circ}_{298} + \Delta C^{\circ}_{P,298} \cdot (313-298) = -161,01 + 65,579 \cdot 15 = \\ &= -160026,315 \text{ Дж/моль.} \end{aligned}$$

$$\Delta S_{313}^{\circ} = \Delta S_{298}^{\circ} + \Delta C_{P,298}^{\circ} \cdot \ln(313/298) = 52,68 + 65,579 \cdot \ln(1,050) =$$

$$= 52,68 + 65,579 \cdot 0,0491 = 55,899 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

$$\Delta G_{313}^{\circ} = \Delta H_{313}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{313}^{\circ} = (-160026,315) - 313 \cdot 55,899 =$$

$$= -177522,702 \text{ Дж/моль} = -177,523 \text{ кДж/моль}.$$

Третье приближение:

Рассчитываем значения коэффициентов [227]:

$$\Delta a = \sum_{i=1}^i (\Delta a_i)' - \sum_{i=1}^i (\Delta a_i) = (45,86 + 2 \cdot 22,3 + 8 \cdot 93,02) - (23,93 + 42,59 +$$

$$+ 106,44 + 7 \cdot 93,02 + 0) = 834,62 - 824,1 = 10,52$$

$$\Delta b = \sum_{i=1}^i (\Delta b_i)' - \sum_{i=1}^i (\Delta b_i) = (129,70 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 10,64 \cdot 10^{-3} + 8 \cdot 76,64 \cdot 10^{-3}) -$$

$$- (8,70 \cdot 10^{-3} + 7,28 \cdot 10^{-3} + 46,28 \cdot 10^{-3} + 7 \cdot 76,64 \cdot 10^{-3} + 0) = 764,1 \cdot 10^{-3} - 598,74 \cdot 10^{-3} =$$

$$= 165,36 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta c' = \sum_{i=1}^i (\Delta c'_i)' - \sum_{i=1}^i (\Delta c'_i) = (17,57 \cdot 10^{-5} + 2 \cdot (-0,42) \cdot 10^{-5} + 8 \cdot 11,96 \cdot 10^{-5}) -$$

$$- (0 + (-6,19 \cdot 10^{-5}) + (-21,90) \cdot 10^{-5} + 7 \cdot 11,96 \cdot 10^{-5} + 0) = 112,41 \cdot 10^{-5} - 55,63 \cdot 10^{-5} =$$

$$= 56,78 \cdot 10^{-5}$$

$$\Delta C_P^{\circ} = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \Delta c' / T^2 =$$

$$= 10,52 + 165,36 \cdot 10^{-3} \cdot T + 56,78 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta H_{274}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{274}^{298} \Delta C_{P,298}^{\circ} dT =$$

$$= -161010 + \int_{274}^{298} (10,52 + 165,36 \cdot 10^{-3} \cdot T + 56,78 \cdot 10^{-5} \cdot T^2) dT =$$

$$= -161010 + (10,52 \cdot T + \frac{165,36 \cdot 10^{-3} \cdot T^2}{2} - \frac{56,78 \cdot 10^{-5}}{T}) =$$

$$= -161010 + ((10,52 \cdot 298 + \frac{165,36 \cdot 10^{-3} \cdot 298^2}{2} - \frac{56,78 \cdot 10^{-5}}{298}) -$$

$$- (10,52 \cdot 274 + \frac{165,36 \cdot 10^{-3} \cdot 274^2}{2} - \frac{56,78 \cdot 10^{-5}}{274})) =$$

$$= -161010 + ((3134,96 + 7342,31 - 0,00000191) - (2882,48 + 6207,28 -$$

$$- 0,00000207)) = -161010 + 1387,51 = -159622,49 \text{ Дж/моль}.$$

$$\Delta S_{274}^{\circ} = \Delta S_{298}^{\circ} + \int_{274}^{298} \Delta C_{P,298}^{\circ} / T dT =$$

$$= 52,68 + \int_{274}^{298} (10,52/T + 165,36 \cdot 10^{-3} \cdot T/T + 56,78 \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2}/T) dT =$$

$$= 52,68 + (10,52 \cdot \ln(T) + 165,36 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{56,78 \cdot 10^{-5}}{2T^2}) =$$

$$= 52,68 + ((10,52 \cdot \ln(298) + 165,36 \cdot 10^{-3} \cdot 298 - \frac{56,78 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 298^2}) -$$

$$\begin{aligned}
& - (10,52 \cdot \ln(274) + 165,36 \cdot 10^{-3} \cdot 274 - \frac{56,78 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 274^2}) = \\
& = 52,68 + ((59,93 + 49,27 - 0) - (59,05 + 45,21 - 0)) = 57,62 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta G^{\circ}_{274} &= \Delta H^{\circ}_{274} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{274} = (-159622,49) - (274 \cdot 57,62) = \\
&= -159622,49 - 15787,88 = -175,410 \text{ кДж/моль}.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta H^{\circ}_{313} &= \Delta H^{\circ}_{298} + \int_{298}^{313} \Delta C_{p,298}^{\circ} dT = \\
&= -161010 + \int_{298}^{313} (10,52 + 165,36 \cdot 10^{-3} \cdot T + 56,78 \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2}) dT = \\
&= -161010 + (10,52 \cdot T + \frac{165,36 \cdot 10^{-3} \cdot T^2}{2} - \frac{56,78 \cdot 10^{-5}}{T}) = \\
&= -161010 + ((10,52 \cdot 313 + \frac{165,36 \cdot 10^{-3} \cdot 313^2}{2} - \frac{56,78 \cdot 10^{-5}}{313}) - \\
&- (10,52 \cdot 298 + \frac{165,36 \cdot 10^{-3} \cdot 298^2}{2} - \frac{56,78 \cdot 10^{-5}}{298})) = \\
&= -161010 + ((3292,76 + 8100,076 - 0) - (3134,96 + 7342,31 - 0)) = \\
&= -160094,434 \text{ Дж/моль}.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta S^{\circ}_{313} &= \Delta S^{\circ}_{298} + \int_{298}^{313} \Delta C_{p,298}^{\circ} / T dT = \\
&= 52,68 + \int_{298}^{313} (10,52/T + 165,36 \cdot 10^{-3} \cdot T/T + 56,78 \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2}/T) dT = \\
&= 52,68 + (10,52 \cdot \ln(T) + 165,36 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{56,78 \cdot 10^{-5}}{2T^2}) = \\
&= 52,68 + ((10,52 \cdot \ln(313) + 165,36 \cdot 10^{-3} \cdot 313 - \frac{56,78 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 313^2}) - \\
&- (10,52 \cdot \ln(298) + 165,36 \cdot 10^{-3} \cdot 298 - \frac{56,78 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 298^2})) = \\
&= 52,68 + ((60,45 + 51,758 - 0) - (59,93 + 49,27 - 0)) = 55,68 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta G^{\circ}_{313} &= \Delta H^{\circ}_{313} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{313} = (-160094,434) - (313 \cdot 55,68) = \\
&= -160094,434 - 17428,153 = -177,522 \text{ кДж/моль}.
\end{aligned}$$

Расчет методом Темкина-Шварцмана:

$$\begin{aligned}
\Delta G^{\circ}_{274} &= \Delta H^{\circ}_{298} - 274 \cdot \Delta S^{\circ}_{298} - 274 \cdot (M_0 \cdot \Delta a + M_1 \cdot \Delta b + M_2 \cdot \Delta c + M_2' \cdot \Delta c') = \\
&= -161010 - 274 \cdot 52,68 - 274 \cdot ((0,0038 \cdot 10,52) + (0,0011 \cdot 10^3 \cdot 165,36 \cdot 10^{-3}) + \\
&+ (0,0045 \cdot 10^5 \cdot 56,78 \cdot 10^{-5})) = \\
&= -161010 - 14434,32 - 274 \cdot (0,0399 + 0,1819 + 0,2555) = \\
&= -175575,1 \text{ Дж/моль} = -175,575 \text{ кДж/моль}.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ}_{313} &= \Delta H^{\circ}_{298} - 313 \cdot \Delta S^{\circ}_{298} - 313 \cdot (M_0 \cdot \Delta a + M_1 \cdot \Delta b + M_2 \cdot \Delta c + M_{-2} \cdot \Delta c') = \\ &= -161010 - 313 \cdot 52,68 - 313 \cdot ((0,0051 \cdot 10,52) + (0,0017 \cdot 10^3 \cdot 165,36 \cdot 10^{-3}) + \\ &+ (0,0047 \cdot 10^5 \cdot 56,78 \cdot 10^{-5})) = -161010 - 16488,84 - 313 \cdot (0,0537 + 0,2811 + 0,2669) = \\ &= -177687,161 \text{ Дж/моль} = -177,687 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Результаты расчетов различными методами приведены в таблице 2.6 [277].

Таблица 2.6 – Значения ΔG°_T , полученные различными методами

Метод расчета ΔG°_T	Значения ΔG°_T , кДж/моль, при температуре	
	274 К	313 К
Первое приближение	-175,44	-177,50
Второе приближение	-175,508	-177,523
Третье приближение	-175,410	-177,522
Метод Темкина-Шварцмана	-175,575	-177,687

Разницы между результатами расчетов изменения изобарно-изотермического потенциала в нестандартных условиях разными методами практически нет, поэтому в дальнейших расчетах был использован метод первого приближения.

Для проверки возможности самопроизвольного протекания реакции в нестандартных условиях, было просчитано изменение изобарно-изотермического потенциала для температур 1°C и 40°C (табл. 2.7).

Результаты расчета изменения изобарно-изотермического потенциала при различных температурах в первом приближении показывают, что значения изменения энергии Гиббса на примере взаимодействия магнезиального камня с ионами свинца и ионами кадмия существенно не меняются и являются отрицательными, что свидетельствует о самопроизвольности процессов обезвреживания [277].

Таблица 2.7 – Изменение изобарно-изотермического потенциала в нестандартных условиях для процессов взаимодействия ИТМ с магнезиальным камнем (на примере ионов свинца и ионов кадмия)

№ п/п	Процесс	T=274 К	T=313 К
		$\Delta G^{\circ}_{274}, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta G^{\circ}_{313}, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
1	Взаимодействие магнезиального камня с ионами свинца	-175,44	-177,50
2	Взаимодействие магнезиального камня, модифицированного йодидом калия, с ионами свинца	-230,15	-230,89
3	Взаимодействие магнезиального камня, модифицированного карбонатом натрия, с ионами свинца	-260,23	-267,23
4	Взаимодействие магнезиального камня, модифицированного сульфидом натрия, с ионами свинца	-419,94	-427,55
5	Взаимодействие магнезиального камня, модифицированного йодидом калия, с ионами кадмия	-1063,96	-1061,41
6	Взаимодействие магнезиального камня, модифицированного карбонатом натрия, с ионами кадмия	-1115,39	-1118,41
7	Взаимодействие магнезиального камня, модифицированного сульфидом натрия, с ионами кадмия	-1280,94	-1285,13

2.4 Выводы по главе 2

1. Предложен критерий для геоэкологического обоснования использования искусственного магнезиального и гипсового камня при санации и рекультивации техногенно измененных дисперсных грунтов, заключающийся в том, что обезвреживание ИТМ должно осуществляться путем самопроизвольного образования труднорастворимых безопасных соединений, являющихся аналогами природных минералов.

2. Расчеты показали, что концентрация ИТМ (на примере ионов свинца) при выпадении осадка, ниже предельно допустимой концентрации, таким образом, процесс обезвреживания безопасен для техногенных грунтов.

3. Использование модифицированного магнезиального и гипсового камня для обезвреживания ионов тяжелых металлов может привести к образованию минералов, аналогичных природным [273].

4. Изменение изобарно-изотермического потенциала имеет отрицательное значение для процессов взаимодействия магнезиального или гипсового камня с ионами свинца, что обеспечивает самопроизвольность процесса обезвреживания. Более отрицательные значения изменения изобарно-изотермического потенциала в присутствии модификаторов прогнозируют возможность управления обезвреживающими свойствами магнезиального или гипсового камня.

5. Результаты расчета изменения изобарно-изотермического потенциала при различных температурах показывают, что значения изменения изобарно-изотермического потенциала на примере реакций взаимодействия магнезиального камня с ионами свинца и ионами кадмия существенно не меняются и являются отрицательными, что свидетельствует о самопроизвольности реакций обезвреживания [277].

Глава 3. Обезвреживающие свойства магнезиального камня, гипсового камня и природных минеральных растворов

3.1 Обезвреживающие свойства магнезиального и гипсового камня

Под обезвреживающими свойствами магнезиального и гипсового камня понимается их способность обезвреживать ионы тяжелых металлов из контактных сред. Обезвреживающие свойства оцениваются ёмкостью, которая для массы образца магнезиального или гипсового камня может быть рассчитана по формуле 3.1:

$$a_m = \frac{(C_{исх} - C_{кон}) * V_{р-ра}}{m} \quad (3.1)$$

Ёмкость магнезиального и гипсового камня, с учетом площади их поверхности рассчитывалась по формуле 3.2:

$$a_s = \frac{(C_{исх} - C_{кон}) * V_{р-ра}}{S_{пов}} \quad (3.2)$$

где a_m – ёмкость камня на единицу массы, мг/г;

a_s – ёмкость камня на единицу площади, мг/см²;

m – масса камня, г;

$S_{пов}$ – площадь поверхности камня, см²;

$V_{р-ра}$ – объем загрязненного раствора, мл;

$C_{исх}$, $C_{кон}$ – начальная и конечная концентрации загрязнителя, мг/л; [241].

3.1.1 Изучение обезвреживающих свойств искусственного магнезиального и гипсового камня

На первом этапе исследования обезвреживающих свойств искусственного магнезиального и гипсового камня необходимо было определить период контакта образцов с раствором, содержащим ИТМ, за который протекает реакция обезвреживания. Исследования проводились при использовании в качестве модельного раствора, раствора нитрата свинца с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, в качестве образца – гипсовый камень (табл. 3.1).

Таблица 3.1 – Время контакта образца гипсового камня с нитратом свинца

Период контакта, час	№ образца п/п	Масса образца, г	Площадь поверхности, см ²	Степень очистки, %
0,15	1	9,0	23,40	26,65
	2	8,8	23,60	24,59
	3	9,0	23,40	32,80
	4	9,0	23,00	34,94
	5	9,1	24,00	29,79
0,3	6	9,2	23,60	29,01
	7	9,3	24,00	29,22
	8	9,3	23,80	30,66
	9	9,3	24,00	43,25
	10	9,3	23,80	35,86
1	11	8,9	24,38	38,84
	12	9,0	23,20	42,95
	13	9,0	23,98	47,46
	14	8,8	23,20	45,57
	15	8,9	22,40	46,07
24	21	10,8	24,00	99,22
	22	10,7	24,00	99,28
	23	10,5	25,24	99,17
	24	10,8	23,98	99,30
	25	10,6	24,80	99,39
48	26	10,7	24,80	99,68
	27	10,6	24,80	99,68
	28	10,4	23,22	99,67
	29	10,5	23,96	99,69
	30	11,0	24,00	99,72
72	31	10,3	24,72	99,66
	32	10,2	23,96	99,66
	33	10	23,96	99,64
	34	10,2	23,96	99,68
	35	10,1	23,96	99,70

Результаты определения оптимального времени контакта образцов с растворами ИТМ, приведенные в таблице 3.1, показали, что их взаимодействие более 48 часов не целесообразно, так как обезвреживание происходит в этот период.

На рисунке 3.1 представлены образцы искусственного гипсового камня при контакте с раствором нитрата свинца.



Рисунок 3.1 – Образцы искусственного гипсового камня при контакте с раствором нитрата свинца

Для исследования зависимости емкости искусственного магниезиального и гипсового камня от площади поверхности контакта с загрязнителем, образцы были измельчены (рисунок 3.2.) и было проведено сравнение емкостей (табл. 3.2).



Рисунок 3.2 – Измельчение гипсового образца

Таблица 3.2 – Зависимость степени очистки от измельчения образца

Вид образца	Площадь поверхности, см ²	Конечная концентрация ионов свинца в растворе, мг/л	Степень очистки, %
исходный	22,80	4,945	99,87
исходный	23,96	5,037	99,87
измельченный	-	0,510	99,99
измельченный	-	0,566	99,99
измельченный	-	0,620	99,98

Исследования показали, что степень очистки с использованием целых образцов ниже по сравнению с использованием измельчённых образцов, что объясняется меньшей площадью контакта.

Результаты по определению емкостей искусственного магнезиального и гипсового камня в зависимости от эффекта очистки представлены в таблицах 3.3 и 3.4.

Таблица 3.3 – Емкость искусственного гипсового камня

Масса образца, г	Площадь поверхности образца, см ²	Остаточная концентрация ионов свинца, мг/л	Степень очистки, %	Емкость	
				мг/г	мг/см ²
9,9	24,0	25,72	99,33	38,68	15,96
19,6	46,8	20,11	99,48	19,57	8,19
28,6	69,2	7,39	99,81	13,45	5,56
36,8	95,6	5,79	99,85	10,46	4,03
45,9	116,1	5,28	99,86	8,39	3,32
58,9	140,1	2,29	99,94	6,54	2,75
68,8	164,8	0,03	≈100,00	5,60	2,34

Таблица 3.4 – Емкость искусственного магнезиального камня

Масса образца, г	Площадь поверхности образца, см ²	Остаточная концентрация ионов свинца, мг/л	Степень очистки, %	Емкость	
				мг/г	мг/см ²
9,8	23,50	24,96	99,35	39,08	16,30
18,9	47,30	20,00	99,48	20,29	8,11
28,5	69,60	7,24	99,81	13,50	5,53
37,7	93,60	5,42	99,86	10,21	4,11
47,3	117,20	5,02	99,87	8,14	3,28
55,2	140,70	2,07	99,95	6,98	2,74
64,2	164,00	0,03	≈100,00	6,00	2,35

Анализ результатов исследований показал, что емкость искусственного магнезиального и гипсового камня при очистке до уровня ПДК свинца в воде составляет 6,0 мг/г и 5,6 мг/г соответственно [241, 257-258].

На следующем этапе была проведена проверка проявления обезвреживающих свойств искусственного магнезиального и гипсового камня в

техногенных дисперсных грунтах. Образцы были помещены в техногенный дисперсный грунт (фракция зерен 0,014 - 1,25 мм), который предварительно был обработан раствором нитрата свинца с различной концентрацией. После процесса обезвреживания в приготовленных в соответствии с ГОСТ 26423-85 [228] водных вытяжках техногенного дисперсного грунта была определена концентрация ионов свинца (табл. 3.5 и 3.6).

Таблица 3.5 – Эффект очистки техногенных дисперсных грунтов искусственным гипсовым камнем

№ пробы	[Pb ²⁺] в модельном растворе, моль/л	[Pb ²⁺] в водной вытяжке из техногенного дисперсного грунта, мг/л		Степень очистки, %
		исходная	конечная	
1	1·10 ⁻⁴	20,7	0,56	97,29
2	1·10 ⁻³	206,5	1,08	99,48
3	1·10 ⁻²	2069	2,13	99,89

Таблица 3.6 – Эффект очистки техногенных дисперсных грунтов искусственным магнезиальным камнем

№ пробы	[Pb ²⁺] в модельном растворе, моль/л	[Pb ²⁺] в водной вытяжке из техногенного дисперсного грунта, мг/л		Степень очистки, %
		исходная	конечная	
1	1·10 ⁻⁴	20,7	0,51	97,54
2	1·10 ⁻³	206,5	1,03	99,50
3	1·10 ⁻²	2069	2,05	99,90

По данным таблиц 3.5 и 3.6 можно сделать вывод, что искусственный магнезиальный и гипсовый камень обезвреживают 97% ионов свинца в техногенном дисперсном грунте при очистке до уровня ПДК (рис. 3.3). Следовательно, искусственный магнезиальный и гипсовый камень (и отходы на их основе) могут быть использованы в превентивной и ликвидационной защите техногенного дисперсного грунта.



Рисунок 3.3 – Искусственный магниальный камень в техногенном дисперсном грунте

На следующем этапе была проведена проверка «вымываемости» ИТМ из отработанного искусственного магниального и гипсового камня (на примере взаимодействия с ионами свинца). Отработанные образцы (поглощавшие ионы свинца из модельного раствора) были помещены в дистиллированную воду на 48 часов, в которой, после окончания контакта, определялась концентрация ионов свинца: для проб, контактировавших с гипсовыми образцами, концентрация составила – 0,43 мг/л; для проб, контактировавших с магниальными образцами – 0,41 мг/л.

3.1.2 Исследования по управлению обезвреживающими свойствами искусственного магниального и гипсового камня

Для управления обезвреживающими свойствами магниальный и гипсовый камень были модифицированы – в образцы были добавлены карбонат натрия, сульфид натрия или йодид калия, которые при взаимодействии с ИТМ образуют труднорастворимые соединения.

В работе предложены два способа модификации магниального и гипсового камня.

Первый способ модификации заключался в добавлении модификатора (йодид калия, карбонат натрия или сульфид натрия) в состав смеси при изготовлении строительных изделий, при этом доза модификатора составила от

1% до 15% от массы образца. Приготовленная смесь помещалась в формы 20x20x20 мм и застывала.

Второй способ модификации камня осуществлялся путём пропитки (насыщения) готового изделия: изделия помещались в растворы солей модификаторов с концентрациями от 0,1М до 2М на 48 часов.

Модифицированные изделия в течение 48 часов контактировали с раствором нитрата свинца (0,01М), далее была определена их емкость (табл. 3.7).

Таблица 3.7 – Емкость искусственного магнезиального и гипсового камня в зависимости от дозы модификатора на примере взаимодействия с ионами свинца

Способ модификации	При изготовлении образцов		При насыщении образцов	
	Доза модификатора, % от массы образца	Емкость, мг/г	Концентрация модификатора, моль/л	Емкость, мг/г
Гипсовый камень				
Без модификатора	-	5,6	-	-
Йодид калия	1	23,2	0,1	23,1
	5	24,9	0,5	24,7
	10	25,9	1	26,0
	15	27,2	2	27,3
Карбонат натрия	1	23,5	0,1	23,4
	5	25,1	0,5	25,2
	10	26,1	1	26,2
	15	27,4	2	27,5
Сульфид натрия	1	25,2	0,1	25,3
	5	26,4	0,5	26,4
	10	27,2	1	27,1
	15	27,7	2	27,6

Способ модификации	При изготовлении образцов		При насыщении образцов	
Модификатор	Доза модификатора, % от массы образца	Емкость, мг/г	Концентрация модификатора, моль/л	Емкость, мг/г
Магнезиальный камень				
Без модификатора	-	6,0	-	-
Йодид калия	1	23,4	0,1	23,3
	5	25,0	0,5	25,2
	10	26,0	1	26,2
	15	27,3	2	27,4
Карбонат натрия	1	23,6	0,1	23,4
	5	25,2	0,5	25,4
	10	26,2	1	26,3
	15	27,4	2	27,4
Сульфид натрия	1	25,4	0,1	25,3
	5	26,8	0,5	26,6
	10	27,5	1	27,3
	15	27,9	2	27,9

Результаты исследований показали, что емкость искусственного магнезиального или гипсового камня увеличивается в зависимости от увеличения дозы модифицирующего вещества в нём (или концентрации раствора для пропитки образца) [266].

Наблюдение процесса твердения камня ограничило дозу модифицирующего вещества до 15%.

В соответствии с высказанной идеей о возможности обезвреживания ионов марганца, кобальта, железа, кадмия и меди, были определены емкости модифицированного магнезиального и гипсового камня по отношению к перечисленным ИТМ (табл. 3.8) [273].

Таблица 3.8 – Емкость чистого и модифицированного искусственного магнезиального и гипсового камня по отношению к ионам свинца, марганца, кобальта, железа, кадмия и меди

Материал	Емкость, мг/г (мг/см ²)					
	Pb ²⁺	Mn ²⁺	Co ²⁺	Fe ³⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺
Гипсовый камень	5,6 (2,34)	-	-	-	-	-
Гипсовый камень, модифицированный йодидом калия	27,2 (11,36)	-	-	-	-	-
Гипсовый камень, модифицированный карбонатом натрия	27,4 (11,4)	12,8 (5,20)	12,6 (5,14)	15,1 (6,22)	12,5 (5,45)	13,3 (5,12)
Гипсовый камень, модифицированный сульфидом натрия	27,6 (11,50)	13,3 (5,43)	12,9 (5,57)	15,9 (6,40)	13,2 (5,36)	13,5 (5,45)
Магнезиальный камень	6,0 (2,35)	-	-	-	-	-
Магнезиальный камень, модифицированный йодидом калия	27,4 (11,05)	-	-	-	-	-
Магнезиальный камень, модифицированный карбонатом натрия	27,4 (11,05)	13,1 (5,24)	12,5 (4,96)	16,3 (6,30)	15,1 (6,00)	14,2 (5,50)
Магнезиальный камень, модифицированный сульфидом натрия	27,9 (11,00)	14,7 (5,45)	13,5 (5,24)	17,2 (6,98)	15,8 (6,29)	14,9 (6,12)

Поскольку в реальных условиях в контактной среде могут находиться несколько ИТМ одновременно, то были проведены эксперименты по определению емкости искусственного магнезиального и гипсового камня при одновременном присутствии ионов свинца, кадмия и железа.

Для создания условий одновременного нахождения в растворе ионов свинца, кадмия и железа был подготовлен многокомпонентный модельный раствор из растворов солей нитрата свинца, хлорида железа и хлорида кадмия с исходной концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Объем пробы многокомпонентного модельного раствора составлял 100 мл.

Исследования обезвреживающих свойств искусственного магнезиального и гипсового камня в условиях одновременного нахождения в растворе ионов свинца, кадмия и железа показали, что емкость по каждому из металлов в присутствии двух других снижается по отношению к емкости по каждому из металлов отдельно (табл. 3.9, рис. 3.4). По результатам исследований селективности по отношению к ИТМ при одновременном поглощении различных металлов для модифицированного магнезиального и гипсового камня обнаружено не было.

Таблица 3.9 – Емкость модифицированного искусственного магнезиального и гипсового камня при одновременном присутствии разных ИТМ, мг/г

Материал	Емкость по каждому из металлов отдельно, мг/г			Емкость, в присутствии других ИТМ, мг/г		
	Pb ²⁺	Fe ³⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Fe ³⁺	Cd ²⁺
				в присутствии		
				Fe ³⁺ и Cd ²⁺	Pb ²⁺ и Cd ²⁺	Pb ²⁺ и Fe ³⁺
Гипсовый камень, модифицированный карбонатом натрия	27,4	15,1	12,5	11,0	7,1	8,6
Гипсовый камень, модифицированный сульфидом натрия	27,6	15,9	13,2	10,8	7,6	9,4
Магнезиальный камень, модифицированный карбонатом натрия	27,4	16,3	15,1	11,3	7,3	8,1
Магнезиальный камень, модифицированный сульфидом натрия	27,9	17,2	15,8	10,2	7,2	9,8

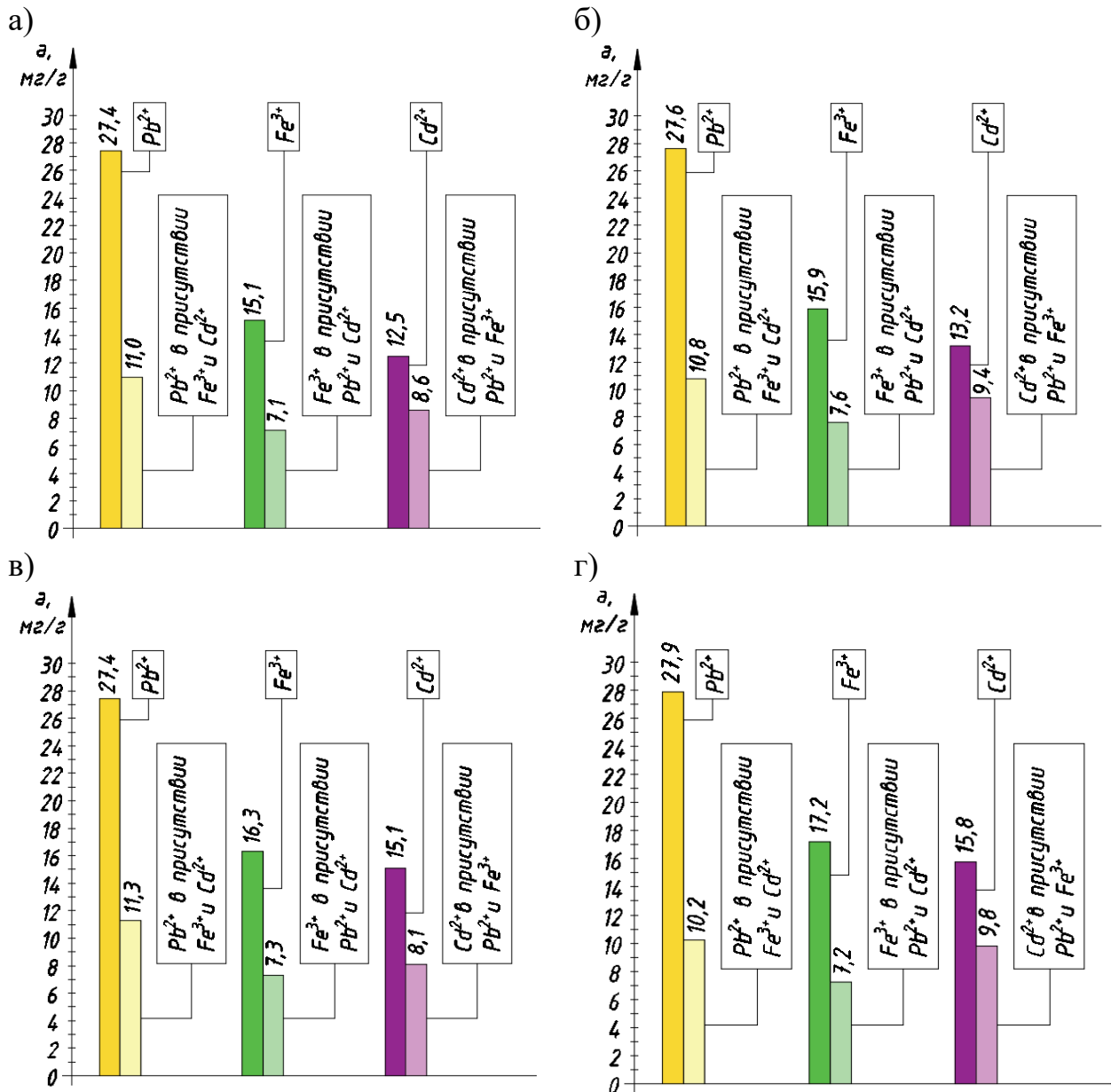


Рисунок 3.4 Емкость материалов в условиях одновременного нахождения в растворе ионов свинца, кадмия и железа: а) гипсовый камень, модифицированный карбонатом натрия; б) гипсовый камень, модифицированный сульфидом натрия; в) магнезиальный камень, модифицированный карбонатом натрия; г) магнезиальный камень, модифицированный сульфидом натрия

Для исследования обезвреживающих свойств искусственного магнезиального и гипсового камня в нестандартных условиях (изменение температуры) были приготовлены следующие модельные растворы: из нитрата свинца; из сульфата марганца; из нитрата кобальта; из хлорида железа; из хлорида кадмия; из нитрата меди – с концентрацией 0,01М. Объем пробы составлял 100 мл. Емкость искусственного магнезиального и гипсового камня была определена в условиях температуры раствора 1°C, 25°C и 40°C.

Верхний температурный предел в условиях эксперимента выбран равным 40°C, так как такая температура является средним температурным максимумом по России; нижний предел – 1°C – обусловлен началом процесса замерзания влаги в грунте и невозможности процессов взаимодействия. Температура в 25°C – это стандартные условия для расчета в термодинамике процессов взаимодействия.

Условия проведения эксперимента аналогичны условиям для определения емкости по каждому из металлов в отдельности.

Для получения растворов, содержащих ионы одного из металлов, были использованы следующие соли: сульфат марганца, хлорид железа, хлорид кадмия.

Охлаждение растворов до 1°C проводилось в холодильной камере, а нагревание растворов до 40°C проводилось с использованием термостата.

Результаты экспериментов по исследованию величины емкости магнезиального и гипсового камня не выявили ее зависимости от температуры окружающей среды (табл. 3.10, рис. 3.5), что подтверждается расчётами изменения изобарно-изотермического потенциала при разных температурах [277, 280].

Таблица 3.10 – Емкость искусственного магнезиального и гипсового камня в нестандартных условиях, мг/г

Материал	T=274 K (1°C)						T=313 K (40°C)					
	Pb ²⁺	Mn ²⁺	Co ²⁺	Fe ³⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Mn ²⁺	Co ²⁺	Fe ³⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺
Гипсовый камень	5,7	-	-	-	-	-	5,5	-	-	-	-	-
Гипсовый камень, модифицированный йодидом калия	27,2	-	-	-	-	-	27,2	-	-	-	-	-
Гипсовый камень, модифицированный карбонатом натрия	27,5	12,9	12,6	15,0	12,4	13,2	27,4	12,7	12,5	15,1	12,6	13,3
Гипсовый камень, модифицированный сульфидом натрия	27,4	13,1	12,9	15,8	13,1	13,6	27,5	13,3	12,7	15,5	13,1	13,5
Магнезиальный камень	6,1	-	-	-	-	-	5,9	-	-	-	-	-
Магнезиальный камень, модифицированный йодидом калия	27,4	-	-	-	-	-	27,4	-	-	-	-	-
Магнезиальный камень, модифицированный карбонатом натрия	27,5	13,2	12,5	16,4	15,1	14,4	27,6	13,1	12,5	16,2	15,1	14,2
Магнезиальный камень, модифицированный сульфидом натрия	27,8	14,7	13,3	17,3	15,8	14,9	27,8	14,7	13,5	17,3	15,8	14,9

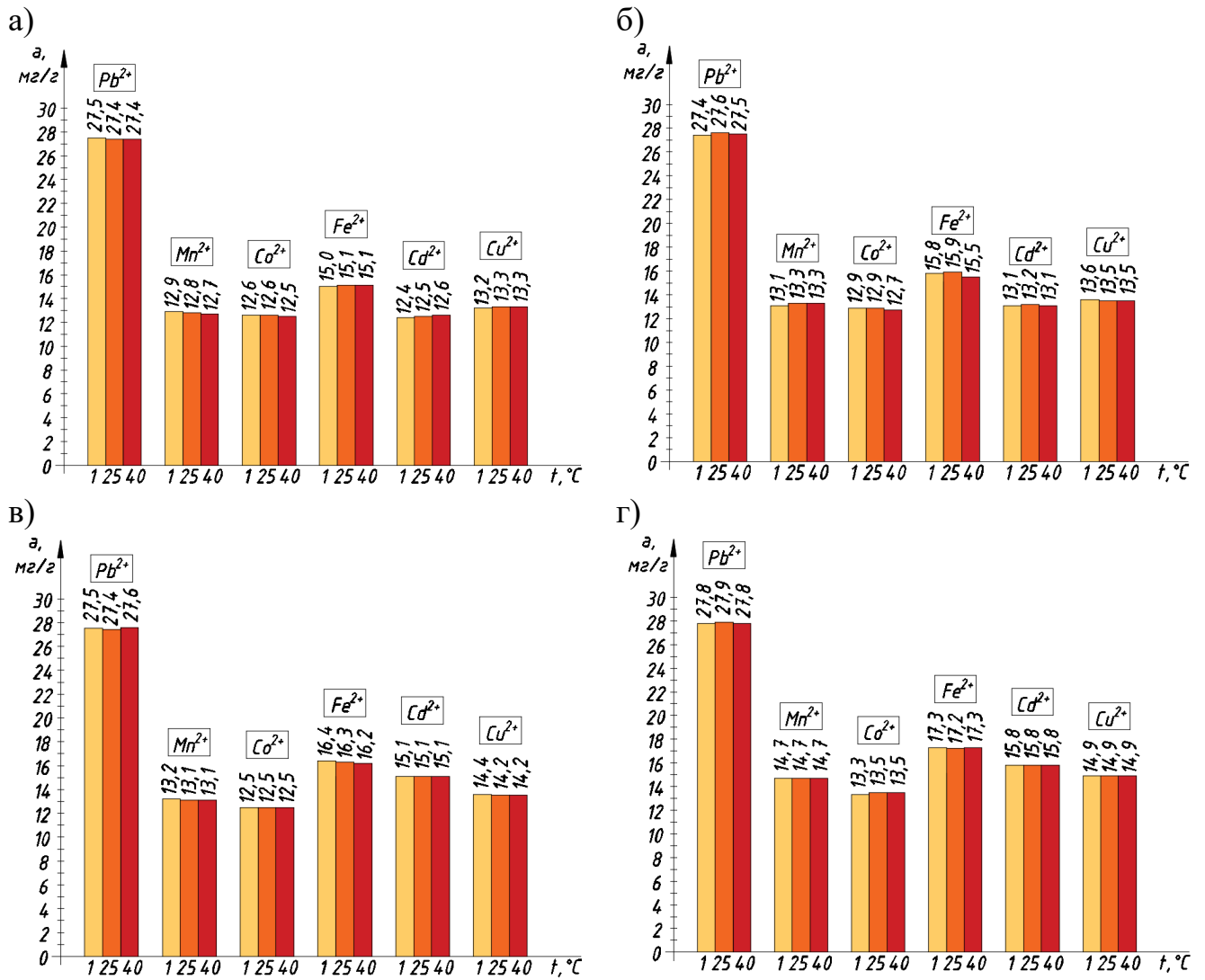


Рисунок 3.5 – Зависимость емкости материалов от температуры окружающей среды в 1°С, 25°С и 40°С: а) гипсовый камень, модифицированный карбонатом натрия; б) гипсовый камень, модифицированный сульфидом натрия; в) магнезиальный камень, модифицированный карбонатом натрия; г) магнезиальный камень, модифицированный сульфидом натрия

Модифицированные йодидом калия магнезиальный и гипсовый камень могут быть использованы как *геоиндикаторы ионов свинца*, так как в присутствии указанного загрязнителя образуется золотисто-желтый осадок (йодид свинца) (рисунки 3.6-3.7).

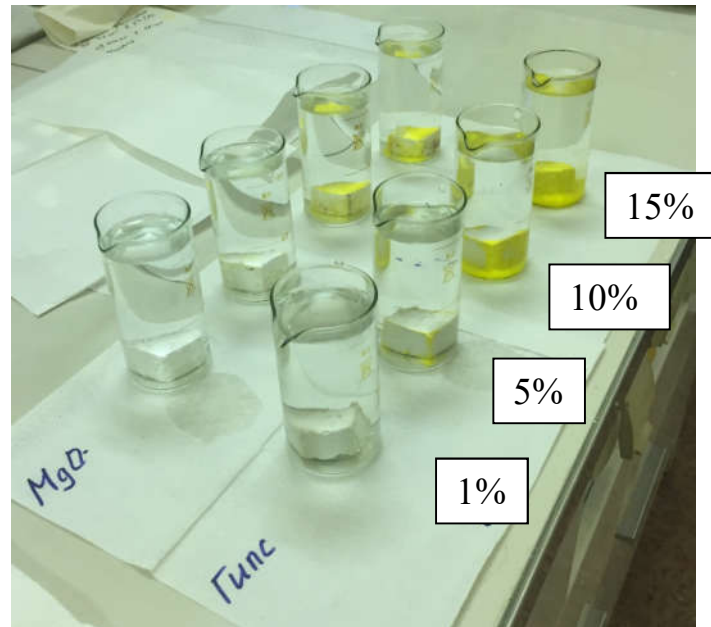


Рисунок 3.6 – Модифицированный искусственный магнезиальный и гипсовый камень в присутствии нитрата свинца (начало эксперимента)

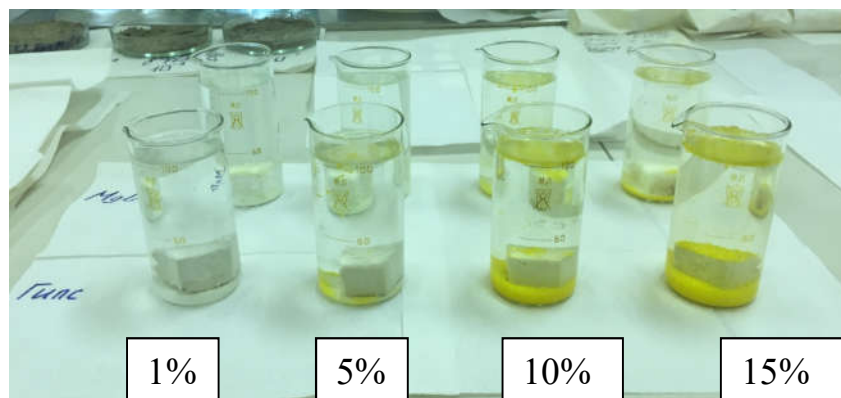


Рисунок 3.7 – Модифицированный искусственный магнезиальный и гипсовый камень после 48-часового контакта с нитратом свинца

На следующем этапе были проведены исследования по оценке вымывания модификатора (на примере йодида калия) из искусственного магнезиального и гипсового камня. Модифицированные образцы содержались 48 часов в дистиллированной воде, затем высушивались. Качественный анализ водной

вытяжки и образцов показал присутствие в них анионов йода, что свидетельствует о частичной вымываемости модификатора (рис. 3.8).

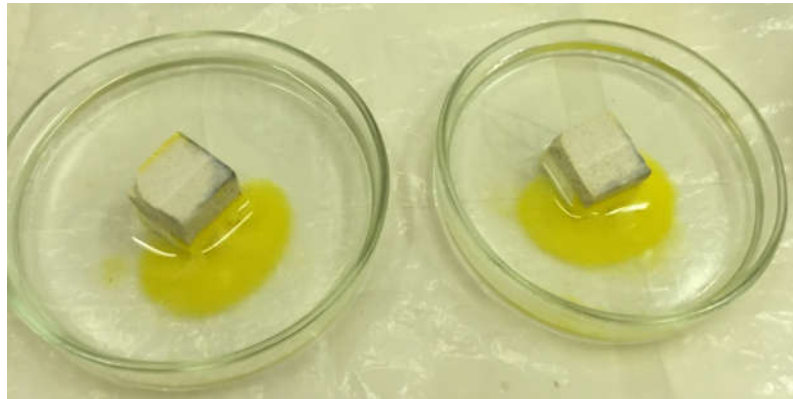


Рисунок 3.8 – Качественный анализ модифицированных образцов магниезиального и гипсового камня после насыщения дистиллированной водой

3.1.3 Обработка результатов измерений

Определение емкости искусственного магниезиального и гипсового камня относится к косвенным невоспроизводимым измерениям [176].

Далее приведены примеры обработки результатов измерений при определении их емкости:

1) Искусственный гипсовый камень.

Таблица 3.11 – Результаты определения емкости искусственного гипсового камня

№ п/п	a, г/кг	Δa , г/кг	$(\Delta a)^2$, (г/кг) ²
1	5,61	-0,0129	0,0002
2	5,64	0,0171	0,0003
3	5,58	-0,0429	0,0018
4	5,60	-0,0229	0,0005
5	5,68	0,0571	0,0033
6	5,71	0,0871	0,0076
7	5,54	-0,0829	0,0069
	$a_{cp} = 5,6229$		$\Sigma(\Delta a)^2 = 0,0205$

Среднеквадратичная погрешность $S(\bar{x})$ среднего арифметического результата измерения рассчитывается по результатам таблицы 3.11:

$$S(a_{cp}) = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \Sigma(\Delta a)^2} = \sqrt{\frac{0,0205}{7 \cdot 6}} = 0,02209 \text{ г/кг}$$

$P = 0,90$ – доверительная вероятность;

Коэффициент Стьюдента $t_{n,P}$ с учетом $P = 0,90$ и числа экспериментов $n = 7$ составляет $t_{7;0,90} = 1,9$.

Следовательно, случайная погрешность составляет:

$$\Delta a_{сл} = t_{7;0,90} \cdot S(a_{cp}) = 1,9 \cdot 0,02209 = 0,0419 \approx 0,04 \text{ г/кг}$$

Емкость искусственного гипсового камня с учетом погрешности составляет:

$$a = (5,6229 \pm 0,04) \text{ г/кг}$$

2) Искусственный магнезиальный камень.

Таблица 3.12 – Результаты определения емкости искусственного магнезиального камня

№ п/п	a, г/кг	Δa , г/кг	$(\Delta a)^2$, (г/кг) ²
1	5,97	-0,0614	0,0038
2	6,00	-0,0314	0,0010
3	6,12	0,0886	0,0078
4	6,14	0,1086	0,0118
5	5,94	-0,0914	0,0084
6	6,07	0,0386	0,0015
7	5,98	-0,0514	0,0026
	$a_{cp} = 6,0314$		$\Sigma(\Delta a)^2 = 0,0369$

Среднеквадратичная погрешность $S(\bar{x})$ среднего арифметического результата измерения рассчитывается по результатам таблицы 3.12:

$$S(a_{cp}) = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \Sigma(\Delta a)^2} = \sqrt{\frac{0,0369}{7 \cdot 6}} = 0,02964 \text{ г/кг}$$

$P = 0,90$ – доверительная вероятность;

Коэффициент Стьюдента $t_{n,P}$ с учетом $P = 0,90$ и числа экспериментов $n = 7$ составляет $t_{7;0,90} = 1,9$.

Следовательно, случайная погрешность составляет:

$$\Delta a_{сл} = t_{7;0,90} \cdot S(a_{cp}) = 1,9 \cdot 0,02964 = 0,0563 \approx 0,06 \text{ мг/г}$$

Емкость искусственного магнезиального камня с учетом погрешности составляет:

$$a = (6,0314 \pm 0,06) \text{ г/кг}$$

Обработка результатов остальных определений емкости искусственного магнезиального и гипсового камня (чистого и модифицированного) осуществлялась аналогично.

3.1.4 Геоиндикационные свойства искусственного магнезиального и гипсового камня в присутствии модификатора

Способность модифицированного искусственного магнезиального и гипсового камня изменять цвет в присутствии загрязнителя (на примере ионов свинца) может быть названа геоиндикационным свойством, которое позволяет определять Pb^{2+} в контактной среде. Процесс модификации и способы изложены в п. 3.1.2.

Геоиндикация основана на образовании нерастворимого ярко жёлтого осадка йодида свинца (золотой дождь).

В процессе взаимодействия модифицированного искусственного магнезиального и гипсового камня с нитратом свинца с концентрацией от $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л до $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л наблюдается образование осадка, степень интенсивности окрашивания которого зависит от концентрации загрязнителя и дозы модификатора (табл. 3.13, рис. 3.9).

Таблица 3.13 – Геоиндикационные свойства искусственного гипсового камня

Гипсовый камень		Концентрация нитрата свинца, моль/л					
Вид модификации		$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$
При изготовлении. Доза (KI), % от масс.	1	-	-	-	-	-	-
	5	+	+	-	-	-	-
	10	+	+	-	-	-	-
	15	+	+	-	-	-	-
При пропитке. Доза (KI), конц., моль/л	0,1	+	-	-	-	-	-
	0,5	+	+	-	-	-	-
	1	+	+	-	-	-	-
	2	+	+	-	-	-	-

Примечание: «+» – присутствует «золотой дождь»; «-» – отсутствует «золотой дождь».



Рисунок 3.9 – Геоиндикация свинца с использованием модифицированного искусственного гипсового камня

Анализ результатов проведенного эксперимента показал, что порог идентификации ионов свинца для модифицированного искусственного гипсового камня в водных средах составляет:

для модификации при изготовлении – 5% йодида калия от массы гипсового камня;

для модификации при пропитке – раствор йодида калия с концентрацией 0,1 моль/л.

В сыпучих контактных средах (техногенный дисперсный грунт) порог идентификации составляет:

для модификации при изготовлении – 15% йодида калия от массы гипсового камня;

для модификации при пропитке – раствор йодида калия с концентрацией 1 моль/л [242].

3.1.5 Исследование физико-механических характеристик искусственного магниезиального и гипсового камня

Цель физико-механических исследований искусственного магниезиального и гипсового камня (чистого и модифицированного), заключалась в проверке прочности образцов, во-первых, при их модификации, во-вторых, при контакте с загрязнителем.

Исследования осуществлялись на испытательном прессе ЗИМ ИП-100, используемом для испытаний материалов на сжатие в статических условиях, результаты представлены в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Прочность на сжатие искусственного магнезиального и гипсового камня

Вид образца			Прочность на сжатие			
			Контрольное состояние		После пропитки нитратом свинца	
			кН	МПа	кН	МПа
Гипсовый камень						
«чистый»			3,20	8,00	3,20	8,00
модификация	Карбонат натрия	5%	1,80	4,50	1,80	4,50
		15%	0,50	1,25	0,40	1,00
		2М	1,70	4,25	1,60	4,00
	Йодид калия	5%	1,70	4,25	1,60	4,00
		15%	0,30	0,75	0,30	0,75
		2М	1,70	4,25	1,50	3,75
	Сульфид натрия	5%	1,9	4,75	1,8	4,50
		15%	0,8	2,00	0,7	1,75
		2М	2,0	5,00	1,9	4,75
Магнезиальный камень						
«чистый»			3,30	8,25	3,20	8,00
модификация	Карбонат натрия	5%	2,10	5,25	1,90	4,75
		15%	1,20	3,00	1,00	2,50
		2М	2,20	5,50	2,00	5,00
	Йодид калия	5%	1,60	4,00	1,50	3,75
		15%	1,00	2,50	0,90	2,25
		2М	2,10	5,25	2,00	5,00
	Сульфид натрия	5%	2,20	5,50	2,10	5,25
		15%	1,50	3,75	1,40	3,50
		2М	2,20	5,50	2,00	5,00

По результатам исследований видно, что прочность искусственного магнезиального и гипсового камня снижается при увеличении дозы модификатора и в присутствии ионов свинца.

Исходные образцы гипсового камня соответствовали прочности гипсового вяжущего Г-7 (ГОСТ 125-79 [169]), присутствие модификатора приводило к снижению марки образца.

3.2 Обезвреживающие свойства природных минеральных растворов

Ввиду особой опасности ионов свинца (вредное вещество 1-го класса опасности) и его негативного воздействия на состояние здоровье человека, в работе рассмотрена возможность санации техногенных грунтов от ионов свинца с помощью природных минеральных растворов ($S^{Mg_{II}}$ и морская вода с учетом солености Балтийского моря) с образованием труднорастворимого соединения, которое аналогично природному англезиту.

Актуальность данного исследования подтверждается тем, что вследствие пожара в соборе Парижской Богоматери (Франция), произошедшего 15 апреля 2019 года, обрушились шпиль и части крыши собора из-за расплавления 400 тонн свинца, который использовался в конструкциях. Произошедшее привело к обширному свинцовому заражению территории вокруг собора и близлежащих территорий. По данным Агентства здравоохранения Парижа оно достигало нескольких сотен тысяч микрограмм на квадратный метр. Зафиксировано несколько случаев свинцового отравления у детей. Сразу после пожара в районе Нотр-Дама были закрыты три школы. Предпринятые властями города мероприятия по обеззараживанию, основанные на обработке поверхностей водой, не привели к ожидаемым результатам, и уровень загрязнения оставался крайне высоким [229-230, 283].

3.2.1 Определение порога индикации ионов свинца

В исследованиях обезвреживающих свойств $S^{Mg_{II}}$ и морской воды в качестве индикатора был использован 2М раствор йодида калия, объём пробы нитрата свинца составлял 50 мл. Расчет дозы индикатора был рассчитан по закону эквивалентов:

$$V_{H.CB.} \cdot H_{H.CB.} = V_{Й.К.} \cdot H_{Й.К.},$$

где $V_{H.CB.}$ – объём пробы нитрата свинца (50 мл);

$H_{H.CB.}$ – нормальность нитрата свинца (0,2Н);

$V_{Й.К.}$ – объём йодида калия;

$H_{Й.К.}$ – нормальность йодида калия (2Н).

$$V_{Й.К.} = \frac{V_{H.CB.} \cdot H_{H.CB.}}{H_{Й.К.}} = \frac{50 \text{ мл} \cdot 2 \cdot 10^{-1} \frac{\text{МЭ}}{\text{л}}}{2 \text{ МЭ/л}} = 5 \text{ мл}.$$

В результате эксперимента была получена цветовая шкала чувствительности (рис. 3.10), которая показывает, что для регистрации ионов свинца 0,001М концентрации можно использовать 5 мл индикатора.

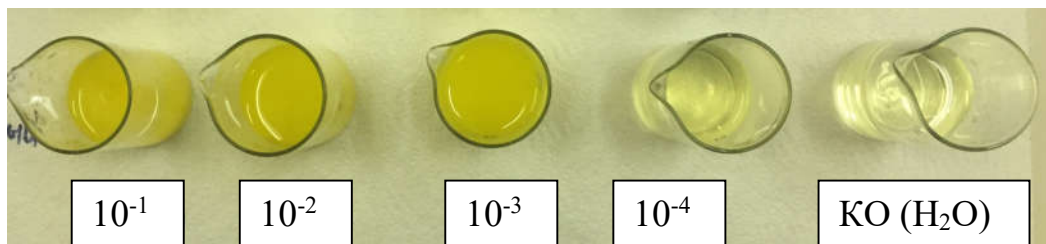


Рисунок 3.10 – Экспериментальная цветовая шкала

3.2.2 Исследование обезвреживающих свойств природных минеральных растворов

Исследование обезвреживающих свойств $S^{Mg_{II}}$ и морской воды при нейтрализации нитрата свинца 0,1М концентрации и объемом 50 мл осуществлялся путем смешения растворов; контроль присутствия загрязнителя в конечном растворе проводился с помощью индикатора (качественный анализ), результаты представлены в таблице 3.15.

Таблица 3.15 – Обезвреживание ионов свинца в жидкой среде $S^{Mg_{II}}$ и морской водой

Объём $S^{Mg_{II}}$, мл										
0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-
Объём морской воды, мл										
0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-

Примечание: «+» – присутствует эффект «золотого дождя»; «-» – отсутствует эффект «золотого дождя».

По результатам исследований было определено, что 35 мл $S^{Mg_{II}}$ или морской воды достаточно для нейтрализации ионов свинца в 50 мл 0,1М раствора [275].

Исследования возможности использования $S^{Mg_{II}}$ и морской воды для обезвреживания ионов свинца в техногенных дисперсных грунтах проводились следующих условиях:

- масса техногенного грунта (фракция зерен 0,014 - 1,25 мм) – 100 г;
- объём нитрата свинца для увлажнения – 20 мл (рис. 3.11);
- концентрации нитрата свинца для загрязнения техногенного грунта: $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (рис. 3.12);
- период высыхания 72 часа (условия – естественные).

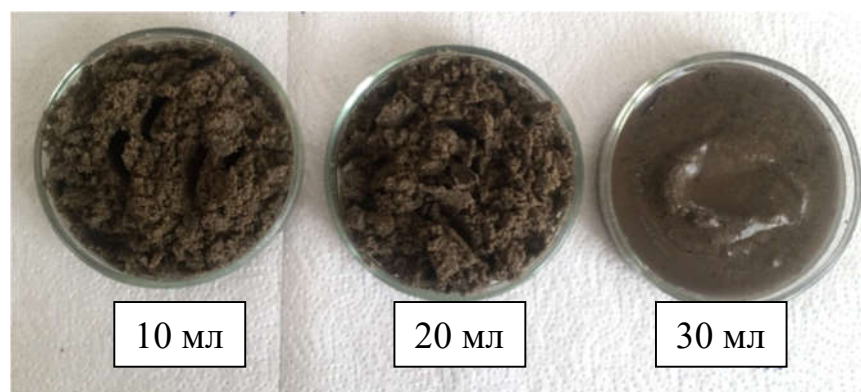


Рисунок 3.11 – Подбор объёма нитрата свинца для максимального увлажнения экспериментального объёма техногенного дисперсного грунта



Рисунок 3.12 – Техногенный дисперсный грунт с загрязнителем

Для сравнения было приготовлено два контрольных образца:

- КО № 1 содержал нитрат свинца с концентрацией $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, но не подвергался обезвреживанию;

- КО № 2 содержал чистый дисперсный грунт для сравнения.

После обработки нитратом свинца и высыхания, в образцы способом инъектирования были добавлены $S^{Mg_{II}}$ или морская вода (по 35 мл), затем образцы перемешивались и высушивались в естественных условиях (рис. 3.13).

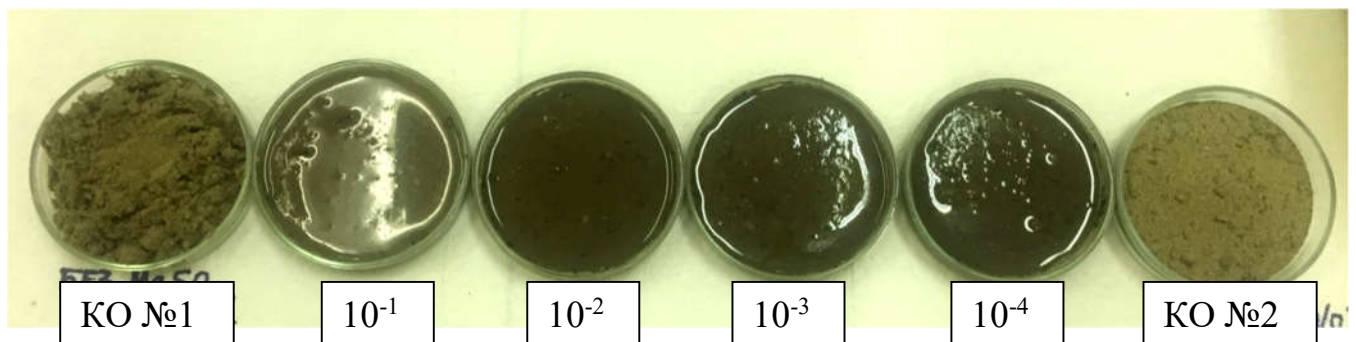


Рисунок 3.13 – Техногенный дисперсный грунт, обезвреженный $S^{Mg_{II}}$

После повторного высыхания из образцов техногенного грунта были приготовлены водные вытяжки в соответствии с ГОСТ 26423-85 [228].

В таблице 3.16 представлены результаты исследований по обезвреживанию ионов свинца природными растворами в техногенном дисперсном грунте с различной степенью загрязненности, которые свидетельствуют о возможности санации техногенного дисперсного грунта от ионов свинца с помощью природных растворов [259, 275, 283].

Таблица 3.16 – Результаты санации техногенно измененных дисперсных грунтов от ионов свинца природными растворами

Концентрация ионов свинца			
в растворе для загрязнения грунта, моль/л	в водной вытяжке загрязненного грунта, моль/л	в водной вытяжке грунта после обработки природными растворами, моль/л	
		$S^{Mg_{II}}$	Морская вода
$1 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$0,34 \cdot 10^{-3}$
$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$< 1,0 \cdot 10^{-6}$	$< 1,0 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$< 1,0 \cdot 10^{-6}$	$< 1,0 \cdot 10^{-6}$

Образцы техногенного дисперсного грунта, содержащие ионы свинца и обезвреженные $S^{Mg_{II}}$ или морской водой, были исследованы с помощью металлографического микроскопа Альтами МЕТ 6С, увеличение составляло 5X (рис. 3.14, рис. 3.15).



Рисунок 3.14 – Техногенный дисперсный грунт с нитратом свинца

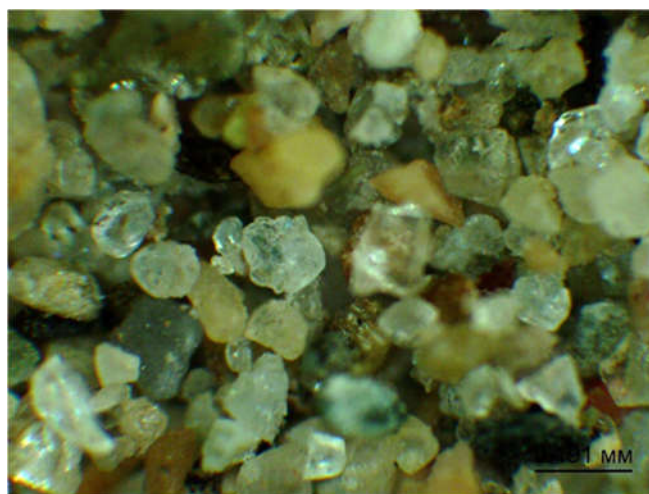


Рисунок 3.15 – Техногенный дисперсный грунт после обезвреживания

Исследование показало присутствие белых кристаллов в техногенном грунте, обработанном нитратом свинца, а также уменьшение количества осадка после обезвреживания природными растворами: $S^{Mg_{II}}$ или морской водой.

Также была исследована возможность индикации ионов свинца в техногенном дисперсном грунте с использованием йодида калия. Для лучшей

фиксации цвета был использован молочно-белый кварцевый песок. Результаты эксперимента представлены на рисунке 3.16.

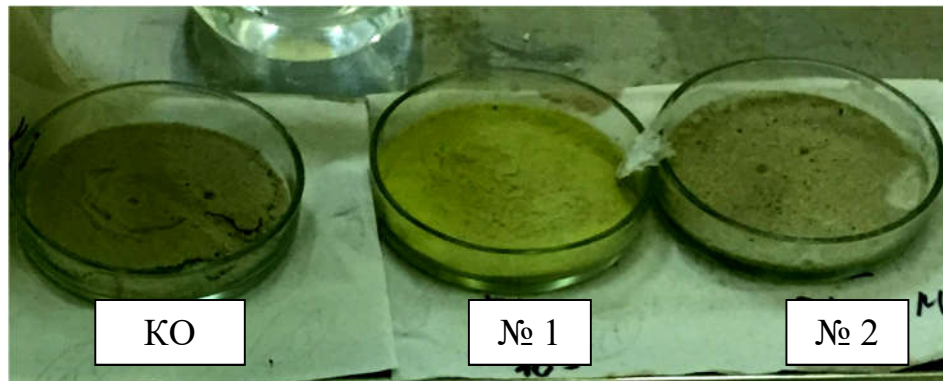


Рисунок 3.16 – Индикация свинца в кварцевом песке

Контрольный образец КО – чистый кварцевый песок. Образец № 1 загрязнен 0,001М нитратом свинца. Образец № 2 загрязнен 0,001М нитратом свинца и обезврежен $S^{Mg_{II}}$.

В каждый образец был введен индикатор йодид калия объемом 5 мл с концентрацией 2М.

Наличие эффекта «золотой дождь» в образце № 1 показывает присутствие ионов свинца в образце. Результаты эксперимента подтверждают возможность качественного анализа ионов свинца при помощи йодида калия.

3.3 Выводы по главе 3

1. Исследованы и доказаны обезвреживающие свойства искусственного магнезиального и гипсового камня по отношению к ионам свинца, емкости достигают значений до 6 мг/г (2,35 мг/см²).

2. Установлено, что емкости модифицированного искусственного магнезиального и гипсового камня по ионам меди, кадмия, марганца, железа и кобальта составляют от 12,5 до 27,9 мг/г.

3. Для управления обезвреживающими свойствами искусственного магнезиального и гипсового камня предложены два способа модификации: во-первых, при их изготовлении (до 15% от массы), во-вторых, путем пропитки готового образца. Модификация обуславливает увеличение емкости искусственного магнезиального и гипсового камня в 4 раза (до 27,5 мг/г).

4. По результатам обнаружения, исследования и доказательства обезвреживающих свойств искусственного магнезиального и гипсового камня получено 5 патентов (см. Приложение Б) [247-251].

5. Исследования обезвреживающих свойств магнезиального и гипсового камня в условиях одновременного нахождения в растворе ионов свинца, кадмия и железа показали, что емкость снижается по отношению к емкости по каждому из металлов отдельно.

6. Результаты экспериментов по исследованию величины емкости магнезиального и гипсового камня не выявили ее зависимости от температуры окружающей среды, что подтверждается расчётами изменения изобарно-изотермического потенциала при разных температурах (1°C, 25°C и 40°C).

7. Показано, что искусственный магнезиальный или гипсовый камень в присутствии модификатора может быть использован как геоиндикатор. В водных средах порог идентификации составляет: для модификации при изготовлении – 5% йодида калия от массы гипсового камня; для модификации при пропитке – раствор йодида калия с концентрацией 0,1 моль/л. В сыпучих контактных средах (техногенный дисперсный грунт) порог идентификации составляет: для

модификации при изготовлении – 15% йодида калия от массы гипсового камня; для модификации при пропитке – раствор йодида калия с концентрацией 1 моль/л.

8. Физико-механические исследования показали, что прочность искусственного магнезиального и гипсового камня снижается при увеличении дозы модификатора и в присутствии ионов свинца.

9. Подтверждена возможность использования природных минеральных растворов, а именно $S^{Mg_{II}}$ и морской воды, для обезвреживания ионов свинца в жидкой среде и в техногенном дисперсном грунте [275].

10. Исследованные и доказанные обезвреживающие свойства искусственного магнезиального и гипсового камня и природных минеральных растворов дают основание использовать их для санации и рекультивации техногенно измененных дисперсных грунтов от ионов тяжелых металлов, и позволяют создавать на их основе превентивные и ликвидационные обезвреживающие технологические решения.

Глава 4. Разработка, апробация и эколого-экономическая оценка технологических решений по обезвреживанию ИТМ при санации и рекультивации техногенно измененных дисперсных грунтов

При рассмотрении вопросов строительства и эксплуатации объектов, возведенных на техногенно измененных грунтах, выдвигается комплексная геоэкологическая задача прогнозирования неблагоприятного воздействия загрязненных техногенно измененных грунтов на геосреду и разработка оптимальных мероприятий по ее охране.

В силу разнообразия входящих в техногенно измененные грунты веществ, в том числе и вредных для человека, технологические решения для их обезвреживания могут быть разнообразными.

Данная глава посвящена разработке, апробации и эколого-экономической оценке технологических решений по обезвреживанию ионов тяжелых металлов при санации и рекультивации техногенно измененных дисперсных грунтов с использованием обнаруженных, изученных и доказанных обезвреживающих свойств магнезиального и гипсового камня (чистого и модифицированного), а также природных минеральных растворов [263, 283, 285].

Магнезиальный и гипсовый камень (чистый или модифицированный), а также природные минеральные растворы, можно применять в технологических решениях для санации и рекультивации техногенно измененных дисперсных грунтов на стадии подготовки участка к строительству. При этом может рассматриваться строительство различного назначения, во-первых, промышленное, во-вторых, транспортное, в-третьих, гражданское строительство. Кроме этого, предлагаемые технологические решения могут быть использованы при рекультивации полигонов твердых коммунальных отходов, то есть в хозяйственной деятельности [265, 271-273, 276, 278-279].

Анализ негативного воздействия на биосферу ионов тяжелых металлов на примере ионов свинца показал, что они оказывают негативное воздействие на все составляющие биосферы Земли (рис. 4.1).

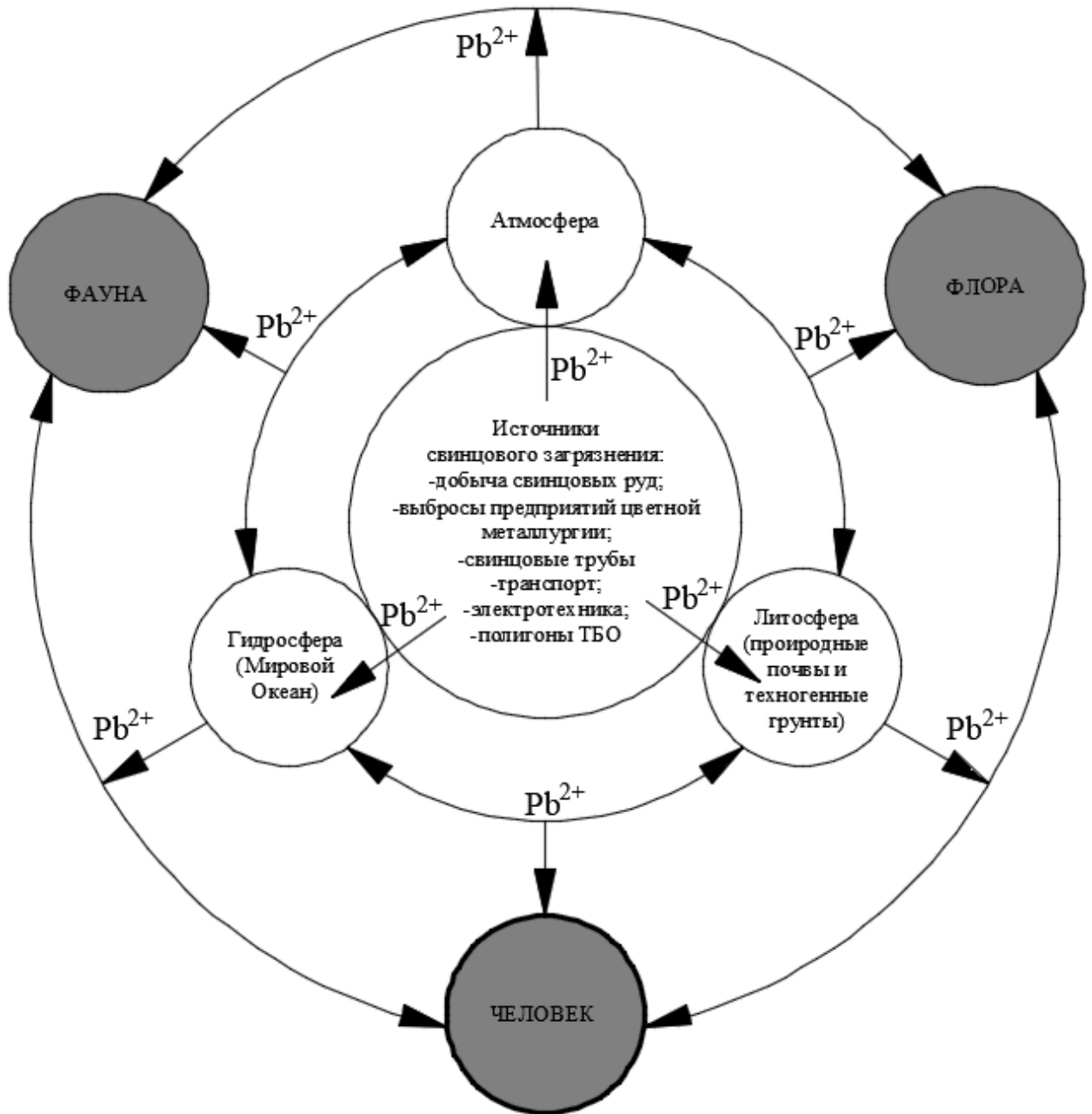


Рисунок 4.1 – Круговорот ионов тяжелых металлов на примере ионов свинца в биосфере Земли

Предлагаемые технологические решения ориентированы на обезвреживание ионов тяжелых металлов в техногенно измененных дисперсных грунтах, под которыми понимаются искусственные грунты, сформировавшиеся в результате антропогенной деятельности.

4.1 Превентивное технологическое решение для обезвреживания ионов тяжелых металлов магнезиальным или гипсовым камнем

Превентивное технологическое решение от негативного воздействия ионов тяжелых металлов на техногенно измененные дисперсные грунты основано на внесении модифицированного магнезиального или гипсового камня непосредственно в техногенно измененный дисперсный грунт (рис. 4.2).

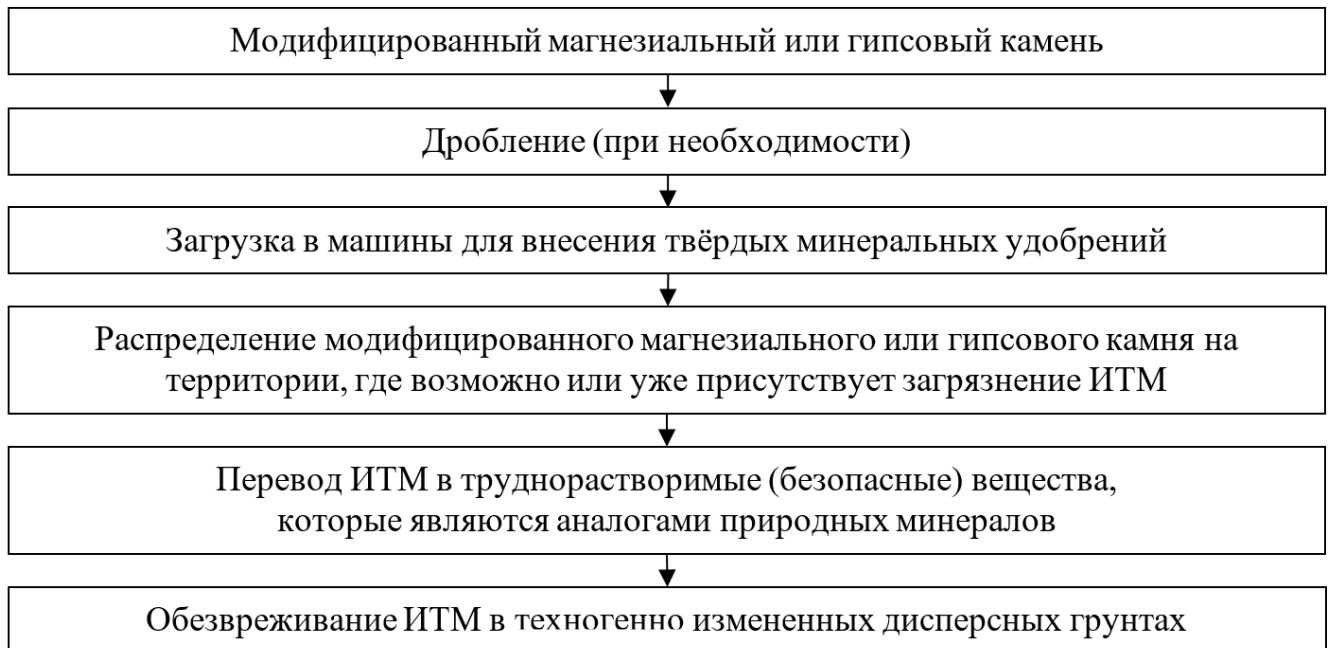


Рисунок 4.2 – Технологическое решение с использованием модифицированного магнезиального или гипсового камня

Анализ возможных механизмов для реализации предлагаемого технологического решения приведен в Приложении В (пункт В.1).

При применении магнезиального и гипсового камня для обезвреживания ионов тяжелых металлов особенно актуальным является определение их необходимой дозы для удельного (на 1 ПДК) снижения концентрации ионов тяжелых металлов в техногенно измененном грунте. Такой расчет должен учитывать емкость, показывающую количество миллиграммов ионов тяжелых металлов, которую может обезвредить один грамм магнезиального или гипсового камня (а, мг/г) [268].

Знание взаимосвязи ПДК, массы загрязненного техногенно измененного дисперсного грунта и определенной емкости позволили предложить формулы для расчета.

Доза магнезиального или гипсового камня (чистого или модифицированного), необходимая для снижения концентрации загрязнения ИТМ на 1 ПДК, может быть рассчитана по формулам 4.1 и 4.2:

$$m = \frac{\text{ПДК}_Г \cdot m_Г}{a}, \text{ г (для сыпучих сред)} \quad (4.1)$$

$$m = \frac{\text{ПДК}_В \cdot V}{a}, \text{ г (для водных сред)} \quad (4.2)$$

где m – масса магнезиального или гипсового камня (чистого или модифицированного), г;

$\text{ПДК}_Г$ – предельно допустимая концентрация ИТМ в грунте, мг/кг;

$\text{ПДК}_В$ – предельно допустимая концентрация ИТМ в воде, мг/л;

$m_Г$ – масса грунта, кг;

V – объём воды, л

a – емкость магнезиального или гипсового камня, мг/г.

Формулы 4.1 и 4.2 являются базовыми, и значение массы m умножается на величину индекса ПДК, и общее значение массы магнезиального или гипсового камня определяется с учетом индекса ПДК, понимая под ним кратность превышения ПДК [265, 283].

Одна тонна техногенно измененного дисперсного грунта с учетом активного загрязнения ИТМ $h_{\text{загр}} = 20$ см и средней плотностью $\rho = 1250$ кг/м³ представляет собой призму объёмом $V = 0,8$ м³, где высота $h = h_{\text{загр}} = 0,2$ м, а площадь основания призмы $S = 4$ м² (рис. 4.3).

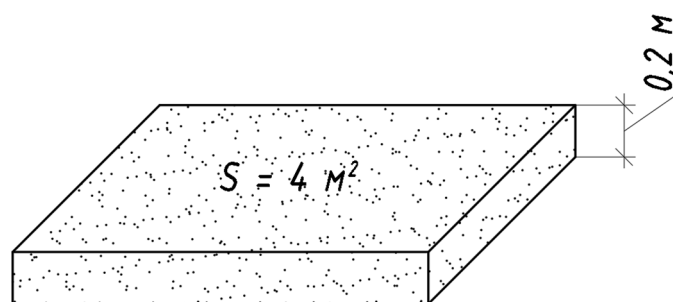


Рисунок 4.3 – Геометрические параметры техногенно измененного дисперсного грунта массой $m_{\text{г}} = 1 \text{ т}$

Расчет дозы модифицированного магнезиального или гипсового камня, необходимой для снижения концентрации загрязнения ИТМ на 1 ПДК в 1 тонне техногенно измененного грунта, с учетом определенной емкости по отношению к различным ИТМ (см. Глава 3, табл. 3.8), а также расчет расхода на 1 м^2 при глубине активного загрязнения ИТМ до $0,2 \text{ м}$ представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Расчет дозы модифицированного магнезиального или гипсового камня для снижения на 1 ПДК по ИТМ в 1 тонне техногенно измененного грунта

ИТМ	ПДК ИТМ в почве, мг/кг	Масса техног. изм. грунта, кг	Емкость по ИТМ, мг/г	Доза для снижения на 1 ПДК по ИТМ для $m_{\text{г}} = 1 \text{ т}$ ($S = 4 \text{ м}^2$), г	Расход на 1 м^2 , кг
Pb^{2+}	6,0	1000	27,2	220,6	0,05
Mn^{2+}	60,0		12,8	4687,5	1,17
Co^{2+}	5,0		12,5	400	0,1
Cu^{2+}	3,0		13,3	225,6	0,06

В соответствии с проведенными расчетами определено, что для снижения на 1 ПДК по ИТМ в среднем на 1 тонну техногенно измененного дисперсного грунта необходимо от $0,2$ до $4,7$ кг модифицированного магнезиального или гипсового камня; при глубине активного загрязнения ИТМ до $0,2 \text{ м}$ расход на 1 м^2 составляет от $0,05$ до $1,2$ кг.

В насыпи земляного полотна автомобильной дороги на территории ООО «УМиАТ-98» проведена опытно-промышленная апробация и получен акт по использованию гипсового камня для обезвреживания ИТМ (на примере ионов

свинца). Апробация показала снижение концентрации загрязнителя в 10 раз (Приложение Г).

4.2 Ликвидационное технологическое решение для обезвреживания ионов свинца с использованием природных минеральных растворов

Для ликвидационной защиты от ионов свинца при санации и рекультивации предполагается внесение в техногенно измененный дисперсный грунт природных минеральных растворов (сульфатная вода магниевой группы ($S^{Mg_{II}}$) и морская вода (МВ)) [278]. Обработка грунта может осуществляться при помощи машин для внесения жидких удобрений, во-первых, способом орошения, во-вторых, способом инъецирования (рис. 4.4).

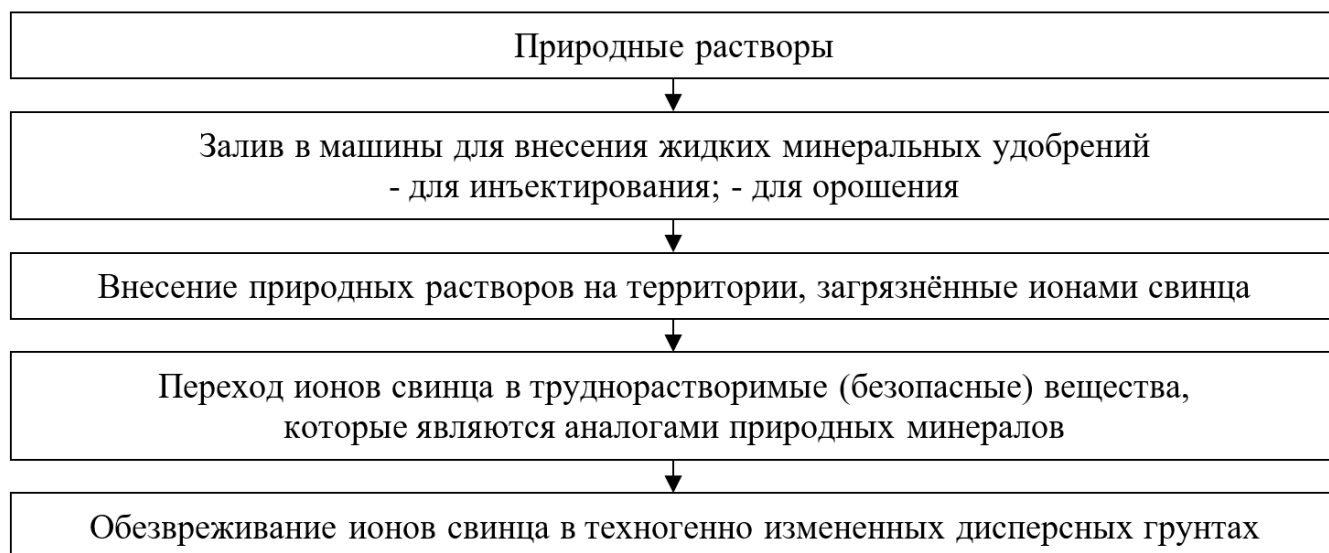


Рисунок 4.4 – Ликвидационное технологическое решение

Анализ возможных механизмов для реализации предлагаемого технологического решения приведен в Приложении В (пункт В.2).

При осуществлении ликвидационного технологического решения актуальным является оценка необходимой дозы природного раствора для снижения концентрации загрязнения в техногенно измененном дисперсном грунте на 1 ПДК [265, 269].

Для расчета дозы природного раствора можно использовать Закон эквивалентов; тогда необходимо пересчитать ПДК на количество моль эквивалентов (формула 4.3) [265]:

$$n = \frac{\text{ПДК}}{\text{МЭ}_{\text{св.}}}, \text{ моль экв./кг} \quad (4.3)$$

где n – количество моль эквивалентов свинца в 1 кг почвы;

ПДК – предельно допустимая концентрация ионов свинца, **г/кг**;

$\text{МЭ}_{\text{св.}}$ – моль эквивалентная масса ионов свинца, г/моль эквивалент.

С учетом нормальной концентрации анионов, связывающих ионы свинца в труднорастворимые соединения, объем рассчитывается по формуле 4.4 [265]:

$$V = \frac{n}{N}, \text{ л} \quad (4.4)$$

где V – требуемый объем (доза) природного раствора, л;

N – молярная концентрация эквивалентов природного раствора с учетом сульфат-анионов в растворе, моль эквивалент/л.

Доза природного раствора для снижения на 1 ПДК по ионам свинца рассчитывается по формуле 4.5 [265]:

$$V = \frac{\text{ПДК}}{\text{МЭ}_{\text{св.}} \cdot N}, \text{ л/кг} \quad (4.5)$$

Формула 4.5 также является базовой, и значение объёма V умножается на величину индекса ПДК [265, 283].

На основании предложенной формулы 4.5 были рассчитаны объёмы $S^{\text{Mg}_{\text{II}}}$ и морской воды, необходимые для уменьшения концентрации ионов свинца на 1 ПДК в техногенно измененном дисперсном грунте.

Согласно литературным данным [172, 231-232], $S^{\text{Mg}_{\text{II}}}$ слабой минерализации имеют концентрацию сульфат-анионов от 1 до 2 г/л (для расчета используем 1 г/л). Молярная масса сульфата магния составляет 120 г/моль, значит молярная

концентрация $M = 1/120 = 0,0083$ моль/л; следовательно, молярная концентрация эквивалентов $H = 0,0166$ моль экв./л.

$$V = \frac{\text{ПДК}}{\text{МЭ}_{\text{св.}} \cdot H} = 0,032/103,6 \cdot 0,0166 = 0,020 \text{ л/кг} = 20 \text{ л/тонну.}$$

С учетом состава морской воды, имеющей концентрацию хлорид-ионов 0,5 моль/л, а также с учетом солёности Балтийского моря, которая примерно в 20 раз ниже солёности Мирового океана, для расчетов необходимой дозы морской воды при обезвреживании ионов свинца была использована концентрация хлорид-ионов $0,025M = 0,025H$.

$$V = \frac{\text{ПДК}}{\text{МЭ}_{\text{св.}} \cdot H} = 0,032/103,6 \cdot 0,025 = 0,012 \text{ л/кг} = 12 \text{ л/тонну.}$$

В таблице 4.2 представлен расчет расхода природного раствора на 1 м² техногенно измененного грунта при глубине активного загрязнения ионами свинца до 0,2 м.

Таблица 4.2 – Расчет расхода природного раствора на 1 м² при глубине активного загрязнения ионами свинца до 0,2 м

Природный раствор	Доза для снижения на 1 ПДК по ионам свинца для $m_{\Gamma} = 1 \text{ т}$ ($S = 4 \text{ м}^2$), л/т	Расход на 1 м ² , л
$S^{\text{Mg}_{\text{II}}}$	20	5
Морская вода	12	3

В соответствии с проведенными расчетами определено, что для обезвреживания ионов свинца, 1 тонну техногенно измененного дисперсного грунта нужно обработать 20 л сульфатной воды или 12 л морской воды; при глубине активного загрязнения до 0,2 м расход на 1 м² составляет 5 л и 3 л соответственно.

Опытно-промышленная апробация на территории строительной площадки, принадлежащей ООО «Строительная компания «Выдрица», показала снижение концентрации ионов свинца в 10 раз; акты по апробации представлены в приложениях (Приложение Д, Приложение Е) [283].

4.3 Исследование кинетики содержания ионов свинца в техногенно измененном дисперсном грунте при их обезвреживании гипсовым камнем

Целью данного исследования является анализ изменения концентрации ионов свинца в техногенно измененном дисперсном грунте при обезвреживании их гипсовым камнем. Ранее было установлено, что гипсовый камень обезвреживает ионы свинца из водного раствора путем связывания их в труднорастворимые соединения с низким произведением растворимости. При этом емкость гипсового камня может достигать значений до 5,6 мг/г по отношению к ионам свинца.

В насыпи земляного полотна автомобильной дороги на территории ООО «УМиАТ-98» была проведена опытно-промышленная апробация по использованию гипсового камня для обезвреживания ионов свинца, которая включала искусственное загрязнение опытного участка ионами свинца, внесение в него образцов гипсового камня, ручное перемешивание грунта с гипсовым камнем путем перекопки опытного участка и анализ водных вытяжек техногенно измененного дисперсного грунта на присутствие в нем ионов свинца. Необходимая доза гипсового камня была рассчитана на основе предлагаемой в работе формулы 4.1.

Пробы техногенно измененного дисперсного грунта отбирались через 25 см из активного загрязненного горизонта (0–20 см) опытного участка. Из проб, в соответствии с ГОСТ 26423-85 [228], были приготовлены водные вытяжки, которые анализировались на содержание ионов свинца рН-метр-иономером марки «Эксперт-001» с использованием ионоселективных электродов [278].

После искусственного загрязнения, концентрация ионов свинца на участке достигала значений 50 мг/кг. Мониторинг концентрации ионов свинца в техногенно измененном дисперсном грунте осуществлялся каждые 10 дней в течение трех месяцев. Данные по изменению концентрации ионов свинца представлены на графике (рис. 4.5).

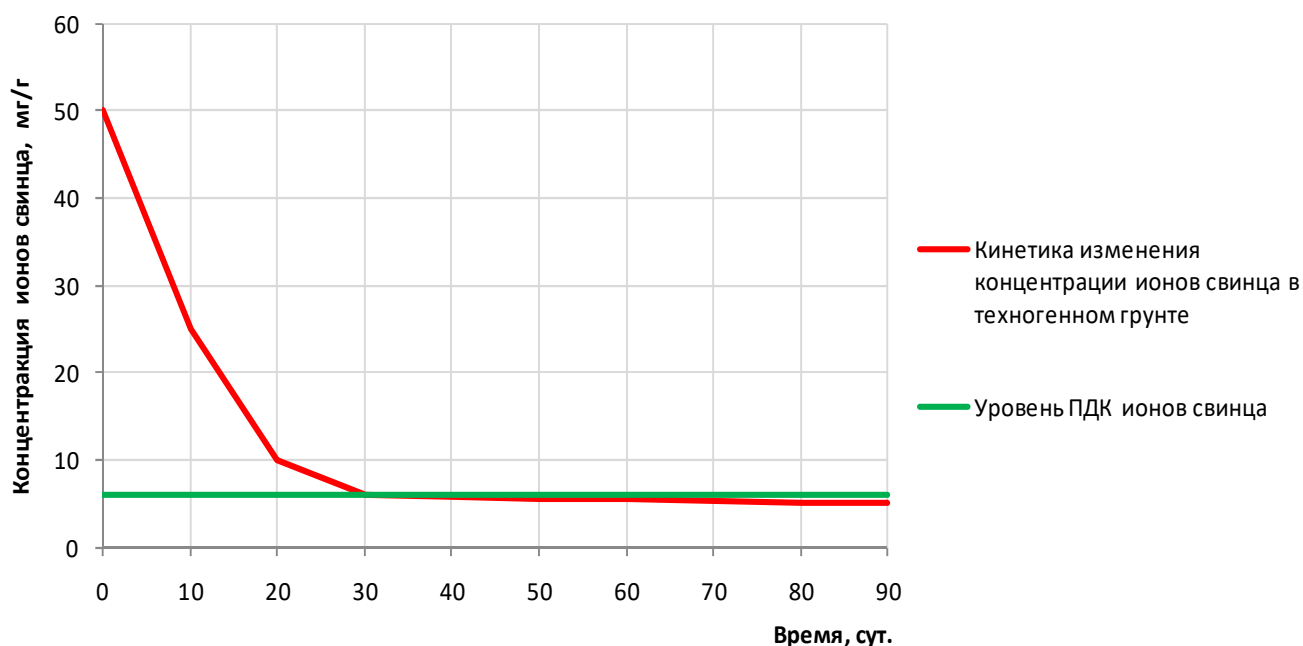


Рисунок 4.5 – Кинетика изменения концентрации ионов свинца в техногенно измененном дисперсном грунте

По результатам исследований можно сделать вывод, что концентрация ионов свинца в техногенно измененном дисперсном грунте на протяжении всего мониторинга постепенно снижалась. Остаточная концентрация ионов свинца составила 5 мг/г, что ниже предельно допустимой концентрации (ПДК_{рв} = 6 мг/г). Исследования показывают, что гипсовый камень может быть использован для локализации ионов свинца в техногенно измененном дисперсном грунте при осуществлении ликвидационных и превентивных технологических решений.

4.4 Исследование содержания ионов свинца в техногенно измененном дисперсном грунте в условиях пониженного значения рН

Целью данного исследования является обнаружение и количественное определение ионов свинца в техногенно измененном дисперсном грунте в условиях, приближенных к реальным. Наиболее адекватно прогнозировать негативное содержание ионов свинца в техногенно измененном дисперсном грунте позволяет буферная вытяжка, так как она отражает кислотность грунтового раствора и кислотных дождей. Наличие ионов свинца в такой вытяжке характеризует их максимальную миграционную способность и, в конечном итоге, максимальное негативное воздействие на окружающую геосреду [278, 281-282].

Для исследования были взяты образцы техногенно измененного дисперсного грунта с пяти участков, на которых осуществлялась апробация гипсового камня и природных растворов (сульфатная вода магниевой группы ($S^{Mg_{II}}$), морская вода (МВ)) в качестве средств ликвидации и локализации ионов свинца в техногенно измененном дисперсном грунте. Пробы техногенно измененного дисперсного грунта отбирались через 25 см из активного загрязненного горизонта (0 – 20 см) модельных участков. Из проб, в соответствие с ГОСТ 26423-85 [228], были приготовлены водные вытяжки, которые анализировались на содержание ионов свинца рН-метр-иономером марки «Эксперт-001» с использованием ионоселективных электродов. Средняя концентрация свинца, зарегистрированная в грунте модельных участков после искусственного загрязнения, составляла 50 мг/кг. Затем загрязнённый техногенно измененный грунт на каждом отдельном участке был обработан соответствующим средством защиты:

- природными растворами ($S^{Mg_{II}}$ и МВ) способом инъектирования;
- природными растворами ($S^{Mg_{II}}$ и МВ) способом орошения;
- внесением гипсового камня ручным способом.

Доза средств защиты рассчитана на основе предложенных формул 4.1 и 4.5. Далее, с каждого участка были повторно взяты пробы техногенно измененного дисперсного грунта, из которых были приготовлены водные вытяжки в соответствии с ГОСТ 26423-85 [228] и вытяжки ацетатно-аммонийным буферным раствором рН 4,8 в соответствии с ПНД Ф 16.2.2:2.3.71-2011 [233]. Буферный раствор был приготовлен с использованием бидистиллированной воды и ледяной уксусной кислоты. Для анализа ионов свинца в вытяжке была приготовлена суспензия, для которой, около 20 г измельченной и просеянной через сито усредненной пробы с размером зерен 2-2,5 мм смешивали с буферным раствором и взбалтывали в течение 1 часа, а затем фильтровали. Результаты исследования приведены в таблице 4.3 [278].

Таблица 4.3 – Содержание ионов свинца в техногенно измененном дисперсном грунте

Вид средства защиты и способом внесения	Концентрация ионов свинца в техногенно измененном дисперсном грунте, мг/кг		
	До обработки (водная вытяжка)	После обработки	
		Водная вытяжка	Ацетатно- аммонийная вытяжка
S ^{Mg_{II}} способом инъектирования	50,5	4,9	4,9
МВ способом инъектирования	50,1	4,8	4,9
S ^{Mg_{II}} способом орошения	50,2	5,0	5,0
МВ способом орошения	50,4	4,8	5,0
Гипсовый камень ручным способом	50,4	5,0	5,0

По результатам, приведенным в таблице 4.3, можно сделать вывод, что в условиях избыточной кислотности геосреды, вымывания ионов свинца из труднорастворимых сульфатных соединений не происходит [278].

4.5 Результаты опытно-промышленной апробации технологических решений по обезвреживанию ИТМ при санации и рекультивации техногенно измененных дисперсных грунтов

По предложенным формулам 4.1 и 4.5 был проведен расчет необходимой дозы магниального и гипсового камня, а также природных растворов. Опытно-промышленная апробация в насыпи земляного полотна автомобильной дороги на территории ООО «УМиАТ-98» и на территории строительной площадки, принадлежащей ООО «Строительная компания «Выдрица», показала, что в технологических решениях при санации и рекультивации техногенно измененных дисперсных грунтов от ИТМ можно использовать модифицированный магниальный или гипсовый камень и природные растворы, при этом ИТМ переходят в максимально безопасное состояние, образуя труднорастворимое соединение, подобное природному англезиту.

Практическая ценность диссертационной работы от внедрения технологических решений для обезвреживания ИТМ при санации и рекультивации техногенно измененных дисперсных грунтов представлена в таблице 4.4.

Предлагаемые технологические решения могут быть реализованы при создании геоэкохимических барьеров в зонах возможного загрязнения ионами тяжелых металлов, например, вокруг металлургических комбинатов или вдоль автомобильных и железнодорожных магистралей. Такие барьеры могут служить препятствием для миграции ионов тяжелых металлов. Одним из направлений в перспективе дальнейшей разработки темы может быть исследование вопроса об использовании магнезиального и гипсового камня для обезвреживания ионов тяжелых металлов в фильтрате от полигонов твердых коммунальных отходов. Также кажется перспективным использование ликвидационных способов орошения и инъектирования природными растворами на полигонах твердых коммунальных отходов, в том случае если на таких полигонах есть превышения норм ПДК по свинцу [270, 274, 286].

Таблица 4.4 – Практическая ценность диссертационной работы по результатам опытно-промышленной апробации технологических решений

Технологическое решение	Географический регион	Результат опытно-промышленной апробации						
		Практическая ценность	Фактический				Документальный	
			Доза для снижения на 1 ПДК		Концентрация ионов свинца, мг/кг		ПДК ионов свинца по [237]	Акт апробации
			на 1 т грунта	на 1 м ² грунта	исходн.	остаточн.		
для превентивной защиты	СПб, Кировский район	Снижение концентрации ионов свинца в техногенно измененном дисперсном грунте до значения ПДК	0,2 - 4,7 кг	0,05 - 1,2 кг	50	5,0	6,0	
для ликвидационной защиты способом инъецирования	ЛО, Гатчинский район		12-20 л	3-5 л	50	5,0	6,0	Акт внедрения № 1 (Приложение Д)
для ликвидационной защиты способом орошения	ЛО, Гатчинский район				50	5,0	6,0	Акт внедрения № 2 (Приложение Е)

4.6 Эколого-экономическая оценка технологических решений по обезвреживанию ИТМ

По технологическим решениям, прошедшим опытно-промышленную апробацию, проведена эколого-экономическая оценка на основе расчета предотвращенного экологического ущерба (ПЭУ) и рейтингового метода расчёта индекса PQ (property quality) [284] (см. Приложение Ж).

Качественная оценка предложенных технологических решений на основе расчёта индекса PQ проводилась по технологическому, геоэкозащитному, эксплуатационному и экономическому аспектам. Результаты эколого-экономической оценки показали, что значения индексов PQ^n технологических решений, по сравнению с технологией утилизации техногенно измененного дисперсного грунта на полигоны, выше на 90%, что свидетельствует о перспективности их использования (табл. 4.5).

Таблица 4.5 – Данные по определению индексов PQ^n

Технологические решения	Обозначение	Значение индекса PQ^n
Превентивное решение с использованием гипсового камня (n = 1)	PQ^1	0,975
Ликвидационное решение с использованием инъектирования (n = 2)	PQ^2	0,883
Ликвидационное решение с использованием орошения (n = 3)	PQ^3	0,883
Утилизация техногенно измененного дисперсного грунта на полигоны (n = 4)	PQ^4	0,091

Результаты определения общего значения ПЭУ по предлагаемым технологическим решениям для обезвреживания ИТМ (на примере ионов свинца) при санации и рекультивации техногенно измененных дисперсных грунтов представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Эколого-экономические результаты по предлагаемым технологическим решениям для обезвреживания ИТМ при санации и рекультивации техногенно измененных дисперсных грунтов

Технологическое решение	Область применения, географический регион	Размер опытной площадки, га	Геоэкозащитный эффект	ПЭУ У, тыс. руб/год на 1 га
для превентивной защиты	Грунт насыпи земляного полотна автомобильной дороги на территории ООО «УМиАТ-98»; СПб, Кировский район	1 га	Обезвреживание ИТМ (на примере ионов свинца) гипсовым камнем	2 328,85
для ликвидационной защиты способом инъектирования	Грунт на территории строительной площадки ООО «Строительная компания «Выдрица»; ЛО, Гатчинский район	1 га	Обезвреживание ионов свинца природной водой $S^{Mg_{II}}$	2 580,30
		1 га	Обезвреживание ионов свинца морской водой	2 539,18
для ликвидационной защиты способом орошения	«Строительная компания «Выдрица»; ЛО, Гатчинский район	1 га	Обезвреживание ионов свинца природной водой $S^{Mg_{II}}$	2 177,10
		1 га	Обезвреживание ионов свинца морской водой	2 135,85

4.7 Выводы по главе 4

1. Предложены и прошли опытно-промышленную апробацию превентивное и ликвидационное технологические решения по обезвреживанию ионов тяжелых металлов (на примере ионов свинца) при санации и рекультивации техногенно измененных дисперсных грунтов.

2. Разработаны формулы для расчета дозы искусственного магнезиального и гипсового камня, а также природных минеральных растворов при санации и рекультивации техногенно измененных дисперсных грунтов от ИТМ.

3. В соответствии с проведенными расчетами определено, что для снижения на 1 ПДК по ИТМ в среднем на 1 тонну техногенно измененного дисперсного грунта необходимо от 0,2 до 4,7 кг модифицированного магнезиального или гипсового камня; при глубине активного загрязнения ИТМ до 0,2 м расход на 1 м² составляет от 0,05 до 1,2 кг.

4. В насыпи земляного полотна автомобильной дороги на территории ООО «УМиАТ-98» проведена опытно-промышленная апробация и получен акт по использованию гипсового камня для обезвреживания ИТМ (на примере ионов свинца). Апробация показала снижение концентрации загрязнителя в 10 раз.

5. В соответствии с проведенными расчетами определено, что для обезвреживания ионов свинца, 1 тонну техногенно измененного дисперсного грунта нужно обработать 20 л сульфатной воды или 12 л морской воды; при глубине активного загрязнения до 0,2 м расход на 1 м² составляет 5 л и 3 л соответственно. При расчете учитывалась сульфатная вода слабой минерализации и соленость морской воды Балтийского моря.

6. На территории строительной площадки, принадлежащей ООО «Строительная компания «Выдрица», проведена опытно-промышленная апробация и получены акты по использованию природных растворов для обезвреживания ИТМ (на примере ионов свинца) в техногенно измененном дисперсном грунте. Остаточная концентрация загрязнителя составила 5,0 мг/кг.

7. Проведена эколого-экономическая оценка технологических решений, прошедших опытно-промышленную апробацию. Значение индексов RQⁿ предлагаемых способов, по сравнению с технологией утилизации техногенного грунта, выше на 90%; величина предотвращенного экологического ущерба составляет 2 580,30 тыс. руб/год на 1 га.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненных научных исследований заключаются в следующем:

1. Предложен критерий для геоэкологического обоснования использования искусственного магнезиального и гипсового камня при санации и рекультивации техногенно измененных дисперсных грунтов, заключающийся в том, что обезвреживание ИТМ должно осуществляться путем самопроизвольного образования труднорастворимых безопасных соединений, являющихся аналогами природных минералов.

2. Расчеты показали, что концентрация ИТМ (на примере ионов свинца) при выпадении осадка, ниже предельно допустимой концентрации, таким образом, процесс обезвреживания безопасен для техногенных грунтов.

3. Изменение изобарно-изотермического потенциала имеет отрицательное значение для процессов взаимодействия магнезиального или гипсового камня с ионами свинца, что обеспечивает самопроизвольность процесса обезвреживания. Более отрицательные значения изменения изобарно-изотермического потенциала в присутствии модификаторов прогнозируют возможность управления обезвреживающими свойствами магнезиального или гипсового камня.

4. Результаты расчета изменения изобарно-изотермического потенциала при различных температурах показывают, что значения изменения изобарно-изотермического потенциала на примере реакций взаимодействия магнезиального камня с ионами свинца и ионами кадмия существенно не меняются и являются отрицательными, что свидетельствует о самопроизвольности реакций обезвреживания.

5. Впервые установлено, что обезвреживание ионов свинца магнезиальным камнем сопровождается понижением изобарно-изотермического потенциала до $-38,5 \cdot 10^{-4}$ кДж/т, а емкость камня составляет 6 мг/г.

6. Впервые установлено, что введение модификаторов в магнезиальный и гипсовый камень при обезвреживании ИТМ сопровождается понижением

изобарно-изотермического потенциала, емкость по отношению к ионам свинца достигает значений до 27,5 мг/г, по отношению к ионам меди, кадмия, марганца, железа и кобальта составляет от 12,5 до 27,9 мг/г.

7. Для управления обезвреживающими свойствами искусственного магнезиального и гипсового камня предложены два способа модификации: во-первых, при их изготовлении (до 15% от массы), во-вторых, путем пропитки готового образца. Модификация обуславливает увеличение емкости искусственного магнезиального и гипсового камня в 4 раза (до 27,5 мг/г).

8. Установлено, что температура окружающей среды существенно не влияет на емкость магнезиального и гипсового камня, их емкость увеличивается в зависимости дозы модификатора, и материалы не обладают селективностью, что обеспечивает одновременное обезвреживание различных ИТМ при санации и рекультивации техногенно измененных дисперсных грунтов.

9. Показано, что искусственный магнезиальный или гипсовый камень в присутствии модификатора может быть использован как геоиндикатор.

10. Подтверждена возможность использования природных минеральных растворов, а именно $S^{Mg_{II}}$ и морской воды, для обезвреживания ионов свинца в жидкой среде и в техногенном дисперсном грунте.

11. Разработаны и апробированы способы санации техногенно измененных дисперсных грунтов от ионов свинца с использованием магнезиального и гипсового камня, а также природных растворов:

- На территории строительной площадки, принадлежащей ООО «Строительная компания «Выдрица», проведена опытно-промышленная апробация и получены акты по использованию природных растворов для обезвреживания ИТМ (на примере ионов свинца) в техногенно измененном дисперсном грунте. Остаточная концентрация загрязнителя составила 5,0 мг/кг;

- В насыпи земляного полотна автомобильной дороги на территории ООО «УМиАТ-98» проведена опытно-промышленная апробация и получен акт по использованию гипсового камня для обезвреживания ИТМ (на примере ионов свинца). Апробация показала снижение концентрации загрязнителя в 10 раз.

12. Разработаны формулы для расчета дозы искусственного магнезиального и гипсового камня, а также природных растворов при санации и рекультивации техногенных грунтов от ИТМ.

13. По апробированным способам проведена качественная и количественная оценка на основе расчёта индекса PQ и предотвращенного экологического ущерба. Значение индексов PQ^n предлагаемых способов, по сравнению с технологией утилизации техногенного грунта, выше на 90%; величина предотвращенного экологического ущерба составляет 2 580,30 тыс. руб/год на 1 га.

14. Практическая значимость и техническая новизна предлагаемых способов подтверждена пятью патентами на изобретения.

15. Материалы диссертации используются в учебном процессе ФГБОУ ВО ПГУПС при подготовке бакалавров по направлению 08.03.01 «Строительство» [264].

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы:

1. Рекомендовано при санации и рекультивации техногенно измененных дисперсных грунтов от ИТМ использовать модифицированный магнезиальный и гипсовый камень.

2. Рекомендовано использовать предложенные в диссертационной работе формулы для расчета необходимой дозы магнезиального и гипсового камня при санации и рекультивации техногенно измененных дисперсных грунтов от ИТМ.

3. В качестве одного из перспективных направлений дальнейших исследований несомненный интерес представляет исследование возможности использования магнезиального и гипсового камня для обезвреживания загрязнений органической природы.

4. Одним из перспективных направлений может быть исследование вопроса об использовании магнезиального и гипсового камня для обезвреживания ионов тяжелых металлов в фильтрате от полигонов твердых бытовых отходов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

В диссертации использованы следующие сокращения и их обозначения:

АС – аспект сравнения

ВО – водные объекты

ГПК – график падения качества

ЗВ – загрязняющие вещества

ИТМ – ионы тяжелых металлов

КПК – коэффициент падения качества

ОДК – ориентировочно допустимая концентрация

ОИ – объект исследования

ПДК – предельно допустимая концентрация

ПУ – предотвращенный ущерб

ПЭУ – предотвращенный экологический ущерб

СВ – сточные воды

$S^{\text{Mg}}_{\text{II}}$ – природные воды сульфатного класса магниевой группы

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2017 году» от 28 декабря 2018. – Глава 6. Почвы и земельные ресурсы. – С. 189-208.
2. Государственный доклад «О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Российской Федерации в 2018 году» – М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2019. – 254 с.
3. Доклад об экологической ситуации в Санкт-Петербурге в 2019 году / Под редакцией Д. С. Беляева, И. А. Серебрицкого – СПб.: ООО «Типография Глори», 2020, 179 с.
4. ГОСТ 25100-2020 Грунты. Классификация [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200174302>, свободный. – Загл. с экрана.
5. Государственная программа Российской Федерации «Охрана окружающей среды» (с изменениями на 31 марта 2021 года) [Электронный ресурс: электронный фонд правовых и нормативно-технических документов]. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/499091755>, свободный. – Загл. с экрана.
6. Теплая, Г. А. Тяжелые металлы как фактор загрязнения окружающей среды / Г. А. Теплая // Астраханский вестник экологического образования. – 2013. – № 1 (23). – С. 182-192.
7. Национальный атлас России. Том 2. «Природа. Экология». – М.: ФГУП «Производственное картосоставительское объединение «Картография», 2014. – 495 с.
8. Экология. Справочник: Свинец в почве. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://ru-ecology.info/term/41721/>, свободный. – Загл. с экрана.
9. Всемирная организация здравоохранения. Отравление свинцом и здоровье. Бремя болезней, вызванных воздействием свинца [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.who.int/ru/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health>, свободный. – Загл. с экрана.

10. СанПиН 2.1.3684-21 «Санитарно-эпидемиологические требования к содержанию территорий городских и сельских поселений, к водным объектам, питьевой воде и питьевому водоснабжению населения, атмосферному воздуху, почвам, жилым помещениям, эксплуатации производственных, общественных помещений, организации и проведению санитарно-противоэпидемических (профилактических) мероприятий» [Электронный ресурс: электронный фонд правовых и нормативно-технических документов]. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/573536177>, свободный. – Загл. с экрана.
11. Государственный Комитет РФ по охране окружающей среды. Давыдова С.В. «Доклад о свинцовом загрязнении окружающей среды и его влиянии на здоровье населения» // Зеленый мир – 1997. – №5.
12. Октаноповышающие добавки / С. Онойченко, В. Емельянов, Н. Богомолова, Е. Александрова – Электронный аналитический портал химической промышленности. – Москва, 2006. – Режим доступа: newchemistry.ru/letter.php?n_id=1605, свободный.
13. Давыденкова, К. А. Последствия использования тетраэтилсвинца в качестве антидетонационной присадки автомобильных бензинов / К. А. Давыденкова // Высшая школа. – 2015. – № 10. – С. 51-52.
14. Федеральный закон «О запрете производства и оборота этилированного автомобильного бензина в Российской Федерации» от 22.03.2003 N 34-ФЗ: закон Российской Федерации.
15. Федонов, А. И. Охрана окружающей среды на автомобильном транспорте / А. И. Федонов // Модернизация и научные исследования в транспортном комплексе. – 2017. – Т. 1. – С. 147-150.
16. Черкасов, Е. А. Динамика содержания микроэлементов в почвах Ульяновской области по результатам локального мониторинга / Е. А. Черкасов, А. Х. Куликова, Б. К. Саматов // Вестник Ульяновской государственной сельскохозяйственной академии. – 2013. – №4. – С. 31-36.
17. Сергеева, Ю. Ф. Гидрометаллургическая технология переработки тонких пылей медеплавильного производства с использованием комплексообразующего

реагента / Ю. Ф. Сергеева, С. В. Мамяченков, В. А. Сергеев, С. В. Карелов, Н. Р. Галлямова // Цветные металлы. – 2013. – № 8 (848). – С. 79-82.

18. Смаил, Н. Н. Гигиеническая характеристика технологических процессов, технических усовершенствований и влияние их на условия труда рабочих заводов, получающих свинец пирометаллургическим способом / Н. Н. Смаил // Молодой ученый. – 2013. – № 11. – С. 225-228.

19. Смаил, Н. Н. Оценка состояния здоровья рабочих свинцовых заводов по результатам углубленных клинико-диагностических лабораторных исследований / Н. Н. Смаил, Л. Н. Окшина // Материалы II Международной научной конференции "Медицина: вызовы сегодняшнего дня" – 2013. – С. 45-48.

20. Уткин, Н. И. Производство цветных металлов / Н. И. Уткин – М.: Интермет Инжиниринг, 2004. – 442 с.

21. Водяницкий, Ю. Н. Загрязнение почв выбросами предприятий цветной металлургии / Ю. Н. Водяницкий, И. О. Плеханова, Е. В. Прокопович, А. Т. Савичев // Почвоведение. – 2011. – № 2. – С. 240-249.

22. Козыренко, М. И. Загрязнение почв при производстве лакокрасочных материалов / М. И. Козыренко, Т. И. Кухарчик // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геоэкология. – 2015. – № 3. – С. 230-238.

23. Мелконян, Р. Г. Экологические проблемы утилизации отходов горной промышленности для производства стекла и стройиндустрии / Р. Г. Мелконян // Научно-технологические инновации. Сборник докладов международной научно-практической конференции. – 2016. – С. 232-243.

24. Кетов, П. А. Проблемы загрязнения окружающей среды свинецсодержащими стеклами и вторичное использование стекла электронно-лучевых трубок для производства строительных материалов / П. А. Кетов П.А, В. А. Шведюк // Модернизация и научные исследования в транспортном комплексе. – 2012. – Т. 4. – С. 303-308.

25. Якутова, Т. Е. Переработка кинескопов: проблемы и тенденции / Т. Е. Якутова // Твердые бытовые отходы. – 2013. – № 3 (81). – С. 26-29.

26. Шварева, И. С. Исследование форм содержания тяжелых металлов в донных отложениях природных водоемов, загрязненных стоками машиностроительных предприятий / И. С. Шварева, Л. К. Садовникова, В. С. Савенко // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2006. – Т. 49. № 5. – С. 61-64.
27. ГОСТ 24641-81 (СТ СЭВ 1101-78, СТ СЭВ 3465-81) Оболочки кабельные свинцовые и алюминиевые. Технические условия (с Изменениями N 1-5) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200011998>, свободный. – Загл. с экрана.
28. Нурмагомедов, Т. Н. Извлечение свинца и других тяжелых цветных металлов из продуктов кабельной промышленности гидрметаллургическим способом / Т. Н. Нурмагомедов, П. К. Пархоменко, А. Н. Задиранов // Инновации в металлообработке: взгляд молодых специалистов. Сборник научных трудов Международной научно-технической конференции / под ред. С. А. Чевычелова. – 2015. – С. 269-274.
29. Моргачёва, В. И. Гигиенические требования при воздействии на рабочих вредных производственных физических факторов на аккумуляторных заводах / В. И. Моргачёва // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – 2013. – № 6 (183). – С. 35-39.
30. Кириченко, О. В. Тепловые воздействия на поверхность металлических обтекателей пиротехнических изделий в условиях выстрела и полета / О. В. Кириченко // Пожаровзрывобезопасность. – 2013. – Т. 22. № 9. – С. 6-11.
31. Ефанов, В. В. Проектирование детонационных устройств и систем космических аппаратов / В. В. Ефанов, Е. Н. Кузин // Проектирование автоматических космических аппаратов для фундаментальных научных исследований. – Москва, 2014. – С. 1201-1237.
32. Водяницкий, Ю. Н. Нормативы содержания тяжелых металлов и металлоидов в почвах / Ю. Н. Водяницкий // Почвоведение. – 2012. – № 3. – С. 368-375.

33. Заворыкин, А. А. Загрязнение охотничьих угодий элементами боеприпасов к гражданскому оружию: перспективы фискального регулирования / А. А. Заворыкин // Экономика и предпринимательство. – 2017. – № 9-2 (86-2). – С. 1080-1083.
34. Романтеев, Ю. П. Металлургия тяжелых цветных металлов. Свинец. Цинк. Кадмий / Ю. П. Романтеев, В. П. Быстров // М-во образования и науки РФ, Федеральное гос. образовательное учреждение высш. проф. образования Нац. исслед. технологический ун-т "МИСИС". – Москва. – 2010.
35. Высоцкая, Н. А. Качество кадмиевых покрытий, полученных из электролитов с серо- и фосфорсодержащими поверхностно-активными веществами / Н. А. Высоцкая, Б. Н. Кабылбекова, Л. Д. Айкозова, К. А. Бекжигитова // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2020. – № 1. – С. 58-62.
36. Егорова, О. С. Тяжелые металлы и мусоросжигание как источник их поступления в окружающую среду / О. С. Егорова, Э. В. Гоголь, Р. Р. Шипилова, Ю. А. Тунакова // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. – № 21. – С. 203-208.
37. Тарасова, Н. П. Воздействие отработанных источников тока на окружающую среду / Н.П.Тарасова, В. В. Горбунова, В. А. Зайцев, В. А. Кузнецов // Безопасность в техносфере. – 2012. – Т. 1. – № 2. – С. 17-24.
38. Зиленина, В. Г. Предпосылки утилизации отработанных химических источников тока в контексте внедрения принципов расширенной ответственности производителя в России / В. Г. Зиленина, О. В. Уланова, К. Дорнак // Экология и промышленность России. – 2017. – Т. 21. – № 11. – С. 58-63.
39. Проскурина, А. С. Изучение влияния антропогенных факторов и табакокурения на распределение катионов кадмия в биологических средах организма / А. С. Проскурина, Е. В. Невзорова, А. В. Гулин // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2017. – Т. 22. – № 6-2. – С. 1717-1721.

40. Слабко, Ю. И. Аккумуляция кадмия в почве и растениях сои под влиянием минеральных удобрений / Ю. И. Слабко, А. А. Лопатина // Вестник КрасГАУ. – 2016. – № 2 (113). – С. 19-23.
41. Гусаков, В. В. Актуальные вопросы организации безопасности различных отраслей жизнедеятельности, связанных с кобальтом / В. В. Гусаков, Е. И. Петренко // Международный студенческий научный вестник. – 2017. – № 5.
42. Липатов, Г. Я. Загрязнение воздуха производственной среды как фактор профессионального риска для рабочих, занятых в металлургии меди и никеля / Г. Я. Липатов, В. И. Адриановский // В книге: Медико-профилактические мероприятия в управлении химическими рисками. Материалы Всероссийской научно-практической конференции. под общей редакцией: А.Ю. Поповой, В.Б. Гурвича. – 2014. – С. 156-159.
43. Дашевский, В. Я. Проблемы использования марганца в российской металлургии / В. Я. Дашевский, В. И. Жучков, Л. И. Леонтьев // Сталь. – 2019. – № 1. – С. 16-23.
44. Семькин, Ю. А. Металлургия железа и металлообработка / Ю. А. Семькин // В сборнике: Великий Болгар Сер. "tartarica" Казань. – 2013. – С. 128-131.
45. Малахов, В. М. Городские отходы в России: состояние, проблемы, пути решения / В. М. Малахов, А. Г. Гриценко, С. В. Дружинин // Экология. Серия аналитических обзоров мировой литературы. – 2012. – № 98. – С. 1-126.
46. Ефремова, М. А. Оценка экологического состояния почв санитарной зоны полигона твердых бытовых отходов "Южный" / М. А. Ефремова, Ф.С. Могханм, А. С. Вяльшина // Известия Санкт-Петербургского государственного аграрного университета. – 2015. – № 38. – С. 95-99.
47. Павлов, П. Д. Оценка состояния загрязнения почвенного покрова тяжелыми металлами (на примере Александровского полигона захоронения ТБО г. Саратова) / П. Д. Павлов, М. В. Решетников, В. Н. Ерёмин // Аграрный научный журнал. – 2016. – № 1. – С. 21-23.
48. Оказова З. П. Влияние антропогенного фактора на экологическое состояние почв / З. П. Оказова, В. В. Зангелиди // Известия чеченского

государственного педагогического института. – 2016. – Том 8. - № 1 (13). – С. 37-41.

49. Карлович И. А. Основы техногенеза = the Fundamentals of Technogenesis / И. А. Карлович // Streams of Environmental Pollution. М-во образования Рос. Федерации. Владимир. гос. пед. ун-т. Владимир, 2003. Том Факторы загрязнения окружающей среды.

50. Митрохин, О. В. Оценка транслокального загрязнения как составная часть социально-гигиенического мониторинга / О. В. Митрохин // Здоровье населения и среда обитания. – 2001. – № 9. – С. 11-14.

51. Атлас почв РФ. Электронная версия Национального атласа почв Российской Федерации. Загрязнение почв тяжелыми металлами [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://soilatlas.ru/zagryaznenie-pochv-tyazhelymi-metallami>, свободный. – Загл. с экрана.

52. Фрумин Г. Т. Содержание металлов в почво-грунтах Санкт-Петербурга / Г. Т. Фрумин, А. В. Дикинис, Ю.В. Крашановская // Экологическая химия. – 2015. – Т. 24. – № 3. – С. 137-141.

53. Государственный доклад «О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Санкт-Петербурге в 2018 году» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://78.rospotrebнадзор.ru/c/document_library/get_file?uuid=965c76bc-5262-4482-9721-5ad6212ee9d9&groupId=935484, свободный. – Загл. с экрана.

54. Последствия проживания в районе Санкт-Петербурга, загрязненном тяжелыми металлами [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.cottagespb.ru/ekologiya/sankt-peterburga/zagryaznenie-metallami/>, свободный. – Загл. с экрана.

55. Экология Санкт-Петербурга – карты загрязнений тяжелыми металлами, свинцом, диоксином, бензапиреном, радоном [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.cottagespb.ru/ekologiya/sankt-peterburga/>, свободный. – Загл. с экрана.

56. Бородкина, Р. А. Процессы аккумуляции тяжелых металлов в органогенных почвах / Р. А. Бородкина, Н. В. Кузнецова, А. А. Боковиков, А. И. Иванова, А. А. Иванова // В сборнике: материалы XIII международного симпозиума проблемы экоинформатики. Доклады Московского научно-технического общества радиотехники, электроники и связи имени А.С. Попова. Под редакцией Мкртчяна Ф.А. – 2018. – С. 238-242.
57. Букин, А. В. Содержание подвижного кадмия и свинца в аллювиальных почвах Северного Зауралья / А. В. Букин, А. С. Моторин // Аграрный вестник Урала. – 2012. – № 9 (101). – С. 63-66.
58. Водяницкий, Ю. Н. Изучение соединений железа в почвах / Ю. Н. Водяницкий // Агрехимия. – 2010. – № 5. – С. 78-88.
59. Водяницкий, Ю. Н. Природные и техногенные соединения тяжелых металлов в почвах / Ю. Н. Водяницкий // Почвоведение. – 2014. – № 4. – С. 420.
60. Саприкина, Т. Ю. Химические элементы и их роль в организме человека: свинец, олово, ртуть / Т. Ю. Саприкина // Молодой исследователь: вызовы и перспективы сборник статей по материалам LIV междунар. науч.-практ. конф. – 2018. – С. 193-197.
61. Корбанова, А. И. Свинец и его действие на организм / А. И. Корбанова, Н. С. Сорокина, Н. Н. Молодкина и соавт. // Мед. труда и пром. экология. – 2001. – № 5. – С. 29-34.
62. Горбунов, А. В. Поступление мышьяка, кадмия, сурьмы, ртути и свинца в организм человека с различными рационами питания / А. В. Горбунов, С. М. Ляпунов, О. И. Окина // Экологические системы и приборы. – 2012. – № 12. – С. 63-71.
63. Sachko, R.G. Contents of heavy metals in food, organism and animal products in the Zacarpethian Biogeochemical Province / R. G. Sachko, Ja. V. Lesyk, I. V. Luchka, I. V. Nevostruyeva // Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Ґжицького. – 2016. – Т. 18. № 3-2 (71). – С. 87-90.

64. Абрамов, А. Ф. Состояние окружающей среды и качество продуктов питания / А. Ф. Абрамов // Вопросы питания. – 2015. – Т. 84. № S3. – С. 83.
65. Быков, Р. В. Опасные воздействия свинца и меры защиты от него / Р. В. Быков, Ю. Г. Свирская // Техносферная безопасность. Материалы второй межвузовской научно-технической конференции с международным участием / под ред. В. С. Сердюка. – 2015. – С. 76-80.
66. Грачева, Ю. А. Отравление свинцом - актуальная проблема крупных городов / Ю. А. Грачева // Безопасность жизнедеятельности: наука, образование, практика. Материалы VII Межрегиональной научно-практической конференции с международным участием: сборник научных статей / под ред. О. А. Фёдорова, В. В. Моисеева. – 2017. – С. 144-146.
67. Постникова, В. В. Исследования, проведенные в Европейском регионе Всемирной Организации Здравоохранения, связанные с влиянием тяжелых металлов на организм человека / В. В. Постникова, И. А. Погоньшева, Т. В. Сторчак // Окружающая среда и здоровье человека: опыт стран Евросоюза материалы научно-практического семинара. – 2018. – С. 33-40.
68. Кравцов, А. А. Интоксикация свинцом: последствия для нервной системы, профилактика / А. А. Кравцов, Л. В. Шурыгина // Формирование и развитие сельскохозяйственной науки в XXI веке. Сборник научных статей. – 2016. – С. 118-127.
69. Public Health – Seattle & King County [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://projects.seattletimes.com/2014/loaded-with-lead/1/>, свободный. – Загл. с экрана.
70. Yavorovsky, O. P. Toxicokinetic mechanisms of endothelial dysfunction formation as an early clinical manifestation of chronic lead poisoning / O. P. Yavorovsky, O. O. Karlova, B. S. Sheiman // Сердце и сосуды. – 2015. – № 3 (51). – С. 92-98.
71. Шушкевич, Н. И. Влияние свинца на изменение показателей крови у рабочих свинцового производства / Н. И. Шушкевич // Вестник Российского

университета дружбы народов. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. – 2007. – № 1. – С. 49-53.

72. Вертелецкая, М. И. Состояние иммунной системы у рабочих свинцовоопасного производства и больных хронической свинцовой интоксикацией / М. И. Вертелецкая, Е. В. Кирсанкина, С. А. Махнева, Т. В. Болотнова // Медицинская наука и образование Урала. – 2012. – Т. 13. № 3-1 (71). – С. 125-127.

73. Шаторная, В. Ф. Морфологическое исследование влияния некоторых микроэлементов на репродуктивную систему и эмбриогенез / В. Ф. Шаторная, В. А. Линник, В. Г. Каплуненко, Е. А. Савенкова, И. С. Чекман // Микроэлементы в медицине. – 2014. – Т. 15. № 1. – С. 34-39.

74. Абоев, А. В. Экологические проблемы металлургического производства г. Владикавказа / А. В. Абоев, Ф. М. Хацаева // Вестник Регионального отделения Русского Географического общества в Республике Северная Осетия-Алания. – 2011. – № 14. – С. 3-4.

75. Шестова, Г. В. Опасность хронических отравлений свинцом для здоровья населения / Г. В. Шестова, Г. А. Ливанов, Ю. Н. Остапенко, Т. М. Иванова, К. В. Сизова // Медицина экстремальных ситуаций. – 2012. – № 4 (42). – С. 65-76.

76. Седов, Н. С. Оральная биодоступность тяжёлых металлов (на примере свинца) как комплексная экологическая проблема / Н. С. Седов, О. А. Максимова // Экология: синтез естественно-научного, технического и гуманитарного знания. Материалы III Всероссийского научно-практического форума и I Школы интерэкоправа. – Саратов, 2012. – С. 189-191.

77. Arustamian, O. M. Influence of cadmium compounds on the human body / O. M. Arustamian, V. S. Tkachyshyn, O. Yu. Aleksiiichuk // Медицина неотложных состояний. – 2016. – № 7 (78). – С. 109-114.

78. Кулагина, О. А. Негативное влияние кадмия на организм человека / О. А. Кулагина // В сборнике: В мире научных открытий Материалы V Всероссийской студенческой научной конференции (с международным участием). – 2016. – С. 98-100.

79. Воронин, Е. А. Биохимическое воздействие кадмия и свинца в продуктах питания на здоровье человека / Е. А. Воронин // Современные инновации. – 2017. – № 6 (20). – С. 36-37.
80. Матвейко, Н. П. Содержание тяжелых металлов в дыме сигарет / Н. П. Матвейко, А. М. Брайкова, В. В. Садовский // Вестник Витебского государственного технологического университета. – 2014. – № 2 (27). – С. 146-152.
81. Лебедь-Шарлевич, Я. И. Изменения в оценке канцерогенного действия кобальта на организм / Я. И. Лебедь-Шарлевич, Е. С. Манаева, И. А. Печникова, Р. А. Мамонов // В сборнике: Фундаментальные и прикладные аспекты анализа риска здоровью населения Материалы всероссийской научно-практической интернет-конференции молодых ученых и специалистов Роспотребнадзора с международным участием. Под редакцией А.Ю. Поповой, Н.В. Зайцевой. – 2019. – С. 282-285.
82. Птущенко, Н. Ю. Минеральный "портрет" человека в норме и при патологии / Н. Ю. Птущенко, Т. М. Пасиешвили // Східноєвропейський журнал внутрішньої та сімейної медицини. – 2016. – № 2. – С. 55-66.
83. Липатов, Г. Я. Химические факторы профессионального риска у рабочих основных профессий в металлургии меди и никеля / Г. Я. Липатов, В. И. Адриановский, О. И. Гоголева // Гигиена и санитария. – 2015. – Т. 94. № 2. – С. 64-67.
84. Корчина, Т. Я. Избыточная концентрация марганца в питьевой воде и риск для здоровья населения северного региона / Т.Я. Корчина, Л. А. Миняйло, В. И. Корчин // Здоровье населения и среда обитания. – 2018. – № 2 (299). – С. 28-33.
85. Шестова, Г. В. Токсические эффекты марганца как фактор риска для здоровья населения / Г. В. Шестова, Т. М. Иванова, Г. А. Ливанов, К.В. Сизова // Медицина экстремальных ситуаций. – 2014. – № 4 (50). – С. 59-65.
86. Вашетко, А. С. Оценка риска, связанная с пероральным поступлением железа питьевой воды, для здоровья населения / А. С. Вашетко, А. С. Мороз // В книге: Молодёжь и медицинская наука Тезисы VII Всероссийской межвузовской

научно-практической конференции молодых ученых с международным участием. Редколлегия: Л.В. Чичановская [и др.]. – 2019. – С. 22.

87. Шаймарданова, А. Ш. Оценка риска угрозы здоровью человека при попадании ионов железа в водные объекты / А. Ш. Шаймарданова, С. В. Степанова, И. Г. Шайхиев // В книге: Современное состояние и перспективы инновационного развития нефтехимии. Материалы IX международной научно-практической конференции. – 2016. – С. 261-262.

88. Смирнов, О. А. Гипосидероз как форма микроэлементоза с нарушением обмена железа / О. А. Смирнов, О. Н. Смирнова // Микроэлементы в медицине. – 2019. – Т. 20. – № 3. – С. 12-19.

89. Хаймулдинова, А. К. Экологически безопасные и экономически обоснованные методы очистки загрязненных почв / А. К. Хаймулдинова, И. Б. Фахрудинова, А. А. Алибекова // Вестник университета Туран. – 2016. – № 3 (71). – С. 71-74.

90. Костина, Л. В. Методы очистки загрязненных тяжелыми металлами почв с использованием (био)сурфактантов (обзор) / Л. В. Костина, М. С. Куюкина, И. Б. Ившина / Вестник Пермского университета. – 2009. – № 10. – С. 95-110.

91. Алексеев, Ю. В. Тяжелые металлы в почвах и растениях / Ю. В. Алексеев. – Л.: Агропромиздат, 1987. – 141 с.

92. Абдуллин, И. Н. Методы очистки загрязненных тяжелыми металлами почв / И. Н. Абдуллин / Эволюция научной мысли. Сборник статей Международной научно-практической конференции. Научный центр "Аэтерна". – 2014. – С. 3-5.

93. Полтева, Е. А. Загрязнение почвы тяжелыми металлами / Е. А. Полтева, Л. И. Ковалева // II Лужские научные чтения. Современное научное знание: теория и практика. Материалы международной научно-практической конференции / под ред. Т. В. Седлецкой. – 2014. – С. 83-86.

94. Кошелев, А. В. Ликвидация объектов накопленного экологического ущерба / А. В. Кошелев, Е. И. Тихомирова, М. М. Вакараева // Вестник Чеченского государственного университета. – 2017. – № 2 (26). – С. 113-116.

95. Чусов, А. Н. Складирование и захоронение донного грунта, извлеченного в процессе дноуглубления, в наземных условиях / А. Н. Чусов // Ученые записки Российского государственного гидрометеорологического университета. – 2015. – № 40. – С. 236-245.
96. Патент N 2070102 Российская Федерация, МПК В09В 1/00 (2006.01). Способ захоронения токсичных промышленных отходов : N 4940247/13 : заявл. 30.05.1991 : опубликовано : 10.12.1996 / Лосев Б. Л. ; заявитель Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт геофизических методов исследования, испытания и контроля нефтегазоразведочных скважин. – 8 с. : ил. – Текст : непосредственный.
97. Яжлев, И. К. Загрязненные городские территории: механизмы реабилитации / И. К. Яжлев // Твердые бытовые отходы. – 2010. – № 4. – С. 40-43.
98. Вениг, С. Б. Природные сорбенты в S/S технологиях детоксикации почв / С. Б. Вениг, В. Г. Сержантов, Р. К. Чернова, Е. И. Селифонова, Н. В. Агеева // Физические процессы в биологических системах. Материалы Всероссийской научной Интернет-конференции с международным участием. Сервис виртуальных конференций Рах Grid / под ред. Д. Н. Синяева. – 2014. – С. 14-16.
99. Межевова, А. С. Нетрадиционные природные и техногенные удобрения-мелиоранты и их возможности / А. С. Межевова // Вестник аграрной науки Дона. – 2016. – Т. 4. № 36. – С. 78-83.
100. Климов, Е. С. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод / Е. С. Климов, М. В. Бузаева; под общей редакцией Е. С. Климова. – Министерство образования и науки Российской Федерации, Ульяновский государственный технический университет. – Ульяновск, 2011.
101. Цомбуева, Б. В. Применение природных материалов в качестве сорбентов для очистки почв от нефтяного загрязнения / Б. В. Цомбуева // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 6. – С. 1800.

102. Кирейчева, Л. В. Изучение эффективности природных сорбентов для иммобилизации мышьяка в почве / Л. В. Кирейчева, О. Б. Хохлова // Агрохимический вестник. – 2009. – № 2. – С. 16-18.
103. Семененко, М. П. Экологические аспекты применения природных алюмосиликатов / М. П. Семененко, Е. В. Кузьминова, А. Х. Шантыз // Сборник научных трудов Северо-Кавказского научно-исследовательского института животноводства. – 2017. – Т. 1. № 6. – С. 171-176.
104. Бабак, Н. А. Технологии локализации негативного техногенного воздействия на окружающую среду / Н. А. Бабак, О. А. Капустина // Технологии техносферной безопасности. – 2014. – № 3 (55). – С. 32.
105. Полуляхова, Н. Н. Эффективный сорбент для динамического извлечения ионов / Н. Н. Полуляхова // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. № 9. – С. 98-101.
106. Полуляхова, Н. Н. Термодинамические и кинетические аспекты обмена ионов на неорганическом катионите / Н. Н. Полуляхова // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2011. – Т. 54. № 12. – С. 58-61.
107. Патент N 2049107 Российская Федерация, МПК C09K 17/00 (2006.01). Состав для мелиорации почв "СОРБЭКС" : N 92000596/15 : заявл. 15.10.1992 : опубликовано : 27.11.1995 / Столяров А. И., Кирейчева Л. В., Глазунова И. В. ; заявитель Научно-техническая фирма "Экспертные системы". – 7 с. : ил. – Текст : непосредственный.
108. Рекультивация земель, загрязненных тяжелыми металлами [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://ecodelo.org/9934-73_rekultivatsiya_zemel_zagryaznennykh_tyazhelymi_metallami-rekultivatsiya_zemel_svoobodnyy. – Загл. с экрана.
109. Королев, В. А. Электрохимическая очистка грунтов от экотоксикантов: итоги и перспективы / В. А. Королев // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. – 2008. – № 1. – С. 13-20.

110. Сарсембенова, О. Ж. Очистка почвы / О. Ж. Сарсембенова, Е. Т. Абсеитов, А. Ю. Жанадилов, И. Я. Григорьева, К. Б. Масенов, К. М. Сатова // Актуальные вопросы в научной работе и образовательной деятельности. Сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции: в 10 томах. – 2015. – С. 129-131.
111. Лейкин, Ю. А. Электрокинетический метод очистки почв, загрязненных соединениями ртути(II) / Ю. А. Лейкин, И. В. Кумпаненко, А. В. Рошин, Н. А. Иванова, В. В. Усков, А. В. Холстов // Российский химический журнал. – 2013. – Т. LVII. № 1. – С. 52-59.
112. Лысенко, Л. Л. Усовершенствование метода электрокинетической очистки тонкодисперсных глинистых почв / Л. Л. Лысенко // Экологическая химия. – 2014. – Т. 23. № 1. – С. 13-21.
113. Патент N 2508954 Российская Федерация, МПК В09С 1/00 (2006.01). Способ очистки почвы от углеводов, радионуклидов, тяжелых металлов и устройство для его осуществления : N 2012144175/13 : заявл. 16.10.2012 : опубликовано : 10.03.2014 / Старших В. В., Максимов Е. А.; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Челябинская государственная агроинженерная академия". – 11 с. : ил. – Текст : непосредственный.
114. Малахов, В. М. Городские отходы в России: состояние, проблемы, пути решения / В. М. Малахов, А. Г. Гриценко, С. В. Дружинин // Экология. Серия аналитических обзоров мировой литературы. – 2012. – № 98. – С. 1-126.
115. Масенов, К. Б. Современные методы обработки загрязненных почв / К. Б. Масенов, Н. М. Хамитов, Е. Т. Абсеитов // Наука и Мир. – 2014. – Т. 1. № 5 (9). – С. 147-148.
116. Костина, Л. В. Извлечение тяжелых металлов из техногенно загрязненных городских почв / Л. В. Костина, А. В. Тищенко, М. С. Куюкина, И. Б. Ившина // Аграрный вестник Урала. – 2014. – № 11 (129). – С. 47-53.

117. Копцик, Г. Н. Современные подходы к ремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами (обзор литературы) / Г. Н. Копцик // Почвоведение. – 2014. – № 7. – С. 851.
118. Ашихмина, Т. Я. Методы, технологии и приемы реабилитации химически загрязненных территорий / Т. Я. Ашихмина, А. С. Тимонов, Ю. В. Новойдарский // Экология родного края: проблемы и пути решения. Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. – 2016. – С. 96-99.
119. Патент N 2189285 Российская Федерация, МПК В09С 1/08 (2006.01), В09С 1/10 (2006.01), С02F 3/32 (2006.01). Способ восстановления IN SITU загрязненных почв : N 99115171/12 : заявл. 05.12.1997 : опубликовано : 20.09.2002 / Хо С. В. ; заявитель МОНСАНТО КОМПАНИ. – 14 с. : ил. – Текст : непосредственный.
120. Патент N 2189961 Российская Федерация, МПК С05D 9/02 (2006.01), А61К 9/16 (2006.01), А61К 33/42 (2006.01), С05G 3/00 (2006.01), С05G 5/00 (2006.01). Способ иммобилизации физиологически активных соединений : N 99116432/04 : заявл. 19.07.1999 : опубликовано : 27.09.2002 / Зарогатский Л. П., Карапетян Г. О., Карапетян К. Г., Лимбах И. Ю., Писарев И. Н. ; заявители Карапетян Г. О., Карапетян К. Г., Лимбах И. Ю. – 8 с. : ил. – Текст : непосредственный.
121. Park, J. Isolation of Phosphate-Solubilizing Bacteria and Characterization of Their Effects on Lead Immobilization / J. Park, N. Bolan, M. Megharaj, R. Naidu R // Pedologist. – 2010. – Vol.53, N 3. – P. 67-75.
122. NS-EN ISO 11269-1:2012 Качество почвы. Определение воздействия загрязняющих веществ на флору почвы. Часть 1: Метод измерения замедления роста корней (11269-1:2012 ISO). SN NS-EN ISO 11269-1:2012-2013 Soil quality - Determination of the effects of pollutants on soil flora - Part 1: Method for the measurement of inhibition of root growth (ISO 11269-1:2012).
123. Савич, В. И. Использование новых методов очистки урбанизированных почв от тяжёлых металлов / В. И. Савич, С. Л. Белопухов, Д. Н. Никиточкин, А. В. Филиппова // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. – 2013. – № 6 (44). – С. 203-205.

124. Копцик, Г. Н. Проблемы и перспективы фиторемедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами (обзор литературы) / Г. Н. Копцик // Почвоведение. – 2014. – № 9. – С. 1113.
125. Сюняев, Н. К. Фиторемедиация тяжёлых металлов осадков сточных вод сельскохозяйственными культурами в агроэкосистемах с лёгкими дерново-подзолистыми почвами / Н. К. Сюняев, М. В. Тютюнькова, О. И. Сюняева, А. В. Филиппова // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. – 2017. – № 6 (68). – С. 208-210.
126. Андреева, И. В. Фиторемедиация почв, загрязненных тяжелыми металлами / И. В. Андреева, Р. Ф. Байбеков, М. В. Злобина // Природообустройство. – 2009. – № 5. – С. 5-10.
127. Гальченко, С. В. Фиторемедиация городских почв, загрязненных тяжелыми металлами, декоративными цветочными культурами / С. В. Гальченко, Ю. А. Мажайский, Т. М. Гусева, А. С. Чердакова // Вестник Рязанского государственного университета им. С.А. Есенина. – 2015. – № 4 (49). – С. 144-153.
128. Кривошея, И. В. Применение фиторемедиации как одного из эффективных и перспективных методов очистки почв от тяжелых металлов на территориях, прилегающих к аэродромам и автозаправочным станциям / И. В. Кривошея, С. Х. Солтанов, И. Ю. Лялина, Х. Б. Юнусов // Проблемы экологии Московской области. Сборник научных материалов. – Москва, 2015. – С. 84-87.
129. Патент N 2057812 Российская Федерация, МПК C12S 13/00 (2006.01). Способ извлечения ионов тяжелых металлов из твердых материалов : N 93048565/13 : заявл. 19.10.1993 : опубликовано : 10.04.1996 / Гарнов Е. А., Сафонов Л. М., Мирошников А. И., Когтев Л. С., Дунаенко А. А., Кириллова Л. Н., Мартинская Т. Д. ; заявитель Акционерное общество "Московская палата недвижимости". – 4 с. : ил. – Текст : непосредственный.
130. Автухович, И. Е. Обобщенные результаты применения метода индуцированной фитоэкстракции / И. Е. Автухович // Теоретические и прикладные аспекты современной науки. – 2014. – № 6-1. – С. 136-138.

131. Трифонова, Т. А. Фитоэкстракция тяжелых металлов из загрязненных почв на примере системы "Почва гальваношлам луговая растительность" / Т. А. Трифонова, Е. Ю. Алхутова // Экология и промышленность России. – 2012. – № 1. – С. 33-37.
132. Лёвкин, Н. Д. Фитоэкстракция тяжелых металлов из почвы / Н. Д. Лёвкин, С. М. Богданов, Н. В. Козьменко // Известия Тульского государственного университета. Науки о Земле. – 2014. – № 4. – С. 21-25.
133. Бородкина, Р. А. Фитоэкстракция тяжелых металлов из торфяных почв Яхромской поймы / Р. А. Бородкина, А. Д. Позднякова // Проблемы природопользования и экологическая ситуация в Европейской России и на сопредельных территориях. Материалы VII Международной научной конференции (памяти проф. Петина А.Н.). – 2017. – С. 297-299.
134. Абсеитов, Е. Т. Эффективность биологического метода очистки почв / Е. Т. Абсеитов, А. У. Амралин, М. Е. Нуралина // УДК 656.13.176.
135. Злотников, А. К. Биопрепарат Альбит для повышения урожая и защиты сельскохозяйственных культур / А. К. Злотников. – Подольск: ПФОП, 2006.
136. Назаров, А. В. Потенциал использования микробно-растительного взаимодействия для биоремедиации / А. В. Назаров, С. А. Иларионов // Биотехнология. – 2005. – №5.
137. Мхитарян, Л. А. Растения семейства амарантовые для биоремедиации почв, загрязненных органическими отходами / Л. А. Мхитарян // Студенческая наука XXI века. – 2015. – № 4 (7). – С. 22-23.
138. Усанова, З. И. Продуктивность топинамбура при выращивании его на техногенно загрязненных почвах / З. И. Усанова, М. Н. Павлов // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 6. – С. 1654.
139. Аль Аруд, М. А. -Х. Загрязнение окружающей среды свинцом и кадмием и их влияние на некоторые физиологические свойства растения кукурузы (*Zea Mays* L.) и оценку процесса фитоэкстракции Pb-Cd из загрязненных почв / М. А. -Х. Аль Аруд, И. Е. Автухович // Известия Тимирязевской сельскохозяйственной академии. – 2011. – № 5. – С. 27-34.

140. Патент N 2365078 Российская Федерация, МПК A01B 79/02 (2006.01). Способ очистки почв от тяжелых металлов : N 2007146036/12 : заявл. 13.12.2007 : опубликовано : 27.08.2009 / Постников Д. А. ; заявитель Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Российский государственный аграрный университет - Московская сельскохозяйственная академия имени К. А. Тимирязева. – 5 с. : ил. – Текст : непосредственный.
141. Патент N 2311973 Российская Федерация, МПК B09C 1/10 (2006.01). Способ очистки почвы от тяжелых металлов : N 2005110509/13 : заявл. 11.04.2005 : опубликовано : 10.12.2007 / Новиков О. Н., Хакимова Г. О. ; заявитель Иркутская городская общественная организация "Экологическая группа". – 8 с. : ил. – Текст : непосредственный.
142. Патент N 2629214 Российская Федерация, МПК A01B 79/02 (2006.01). Способ очистки почв от тяжелых металлов в условиях города : N 2016131730 : заявл. 01.08.2016 : опубликовано : 28.08.2017 / Мажайский Ю. А., Чердакова А. С., Гальченко С. В., Голубенко М. И. ; заявитель Мажайский Ю. А. – 9 с. : ил. – Текст : непосредственный.
143. Сватовская, Л. Б. Геоэкохимические процессы детоксикации литосферы на транспорте с использованием гидросиликатных систем / Л. Б. Сватовская // Транспортное строительство. – 2015. – №7 – С. 26-28.
144. Сватовская, Л. Б. Обезвреживание некоторых загрязнений с использованием минеральных геоантидотов / Л. Б. Сватовская // Технологии техносферной безопасности. – 2015. – №1(59). – С. 192-195.
145. Сватовская, Л. Б. Информационное значение геоэкохимических принципов для защиты окружающей среды / Л. Б. Сватовская // Транспортное строительство. – 2014. – № 12. – С. 28-30.
146. Сватовская, Л. Б. Инженерно-химические подходы к детоксикации литосферы с помощью минеральных геоантидотов сульфат-кальциевой природы / Л. Б. Сватовская, М. В. Шершнева, М. М. Байдарашвили, А. М. Сычева, М. Ю. Савельева // Естественные и технические науки. – 2012. – № 5 (61). – С. 253-254.

147. Сватовская, Л. Б. Геоэкозащитные свойства гидратсодержащих твердых фаз / Л. Б. Сватовская, М. В. Шершнева, Ю. Е. Пузанова // Геохимия. – 2010. – №6. – С.661-663.
148. Шершнева, М. В. Развитие геоэкозащитных технологий / М. В. Шершнева // Новые исследования в материаловедении и экологии. – СПб. : ПГУПС, 2008 – С. 13-14.
149. Шершнева, М. В. Естественно-научные основы геоэкозащитного резерва природных и искусственных минералов / М. В. Шершнева // Известия Петербургского университета путей сообщения. – 2011. – №1. – С. 237-246.
150. Сватовская, Л. Б. Новое геоэкозащитное свойство строительных материалов и изделий / Л. Б. Сватовская, М. М. Байдарашвили, Е. И. Макарова, М. В. Шершнева, А. М. Сычева, А. А. Кабанов // Технологии техносферной безопасности. – 2014. – №1. – С.36.
151. Сватовская, Л. Б. Новые геоэкозащитные технологии при строительстве и реконструкции железных дорог / Л. Б. Сватовская, А. С. Сахарова, М. М. Байдарашвили, А. В. Петряев, М. В. Шершнева, В. В. Ганчиц. – СПб. : ПГУПС, 2012. – 90 с.
152. Патент N 2152360 Российская Федерация, МПК C02F 1/62 (2006.01), C02F 1/28 (2006.01), C02F 1/52 (2006.01). Способ очистки сточных вод от ионов металлов : N : 98116012/12 : заявл. 24.08.1998 : опубликовано : 10.07.2000 / Сватовская Л. Б., Шершнева М. В., Панин А. В., Тарасов А. В., Смирнова Т. В., Смирнов А. В. ; заявитель Санкт-Петербургский государственный университет путей сообщения. – 4 с. : ил. – Текст : непосредственный.
153. Патент N 2360868 Российская Федерация, МПК C02F 1/28 (2006.01), B01J 20/28 (2006.01). Способ очистки сточных вод от ионов меди : N 2008121036/15 : заявл. 26.05.2008 : опубликовано : 10.07.2009 / Сватовская Л. Б., Шершнева М. В., Масленникова Л. Л., Пузанова Ю. Е. ; заявитель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Петербургский государственный университет путей сообщения". – 4 с. : ил. – Текст : непосредственный.

154. Патент N 2401805 Российская Федерация, МПК C02F 1/28 (2006.01), B01J 20/16 (2006.01), C02F 101/20 (2006.01). Способ очистки сточных вод от ионов меди : N 2009127910/05 : заявл. 20.07.2009 : опубликовано : 20.10.2010 / Сватовская Л. Б., Шершнева М. В., Пузанова Ю. Е. ; заявитель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Петербургский государственный университет путей сообщения". – 4 с. : ил. – Текст : непосредственный.
155. Сватовская, Л. Б. Инженерно-химические и естественно-научные основы охраны окружающей среды / Л. Б. Сватовская, М. В. Шершнева, А. М. Сычева, Е. И. Макарова. – СПб.: ПГУПС, 2009. – 24 с.
156. Шершнева, М. В. Геоэкологический аспект использования кальцийсодержащих строительных отходов / М. В. Шершнева, Ю. Е. Пузанова, В. Я. Соловьева // Известия Петербургского университета путей сообщения. – 2010. – № 2. – С. 261-266.
157. Пузанова, Ю. Е. Технологические решения для защиты литосферы от загрязнения ионами тяжелых металлов при транспортном строительстве: дис. ... канд. техн. наук: 25.00.36: защищена 22.01.11: утв. 15.07.11 / Юлия Евгеньевна Пузанова; СПб., 2011. – 196 с.
158. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение). Справочник. Под ред. А.В. Ферронской. – М. – Изд-во АСВ. – 2004. – 488 с.
159. Воробьев, Х. С. Гипсовые вяжущие и изделия (зарубежный опыт). – М. – 1983. – 200 с.
160. Балдин, В. П. Современные виды эффективных гипсовых изделий и способы их производства. – М. – 1990. – 143 с.
161. Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий / Сб. трудов под. ред. А.В. Ферронской и др. – М. – 2002. – 249 с.
162. Крамар, Л. Я. Особенности твердения магниального, вяжущего /Л. Я. Крамар, Т. Н. Черных, Б. Я. Трофимов // Цемент и его применение. – 2006. – № 5–6. – С. 21–24.

163. Сидоров, В. И. Экологические аспекты технологии производства плиточных материалов с использованием каустического магнезита / В. И. Сидоров, Т. П. Никифорова, Н. И. Малявский // Экология урбанизированных территорий. – 2008. – № 2. – С. 63–66.
164. Сидоров, В. И. Экологические аспекты применения и эксплуатации конструкций на основе стекломagneзиевого листа / В. И. Сидоров, Е. И. Тупикин, Н. И. Малявский // Экология урбанизированных территорий. – 2009. – № 4. – С. 65–68.
165. Головнев, С. Г. Высокоэффективные строительные технологии и материалы на основе магнезиального вяжущего / С. Г. Головнев, А. В. Киянец, К. В. Дьяков // Академический вестник УралНИИпроект РААСН. – 2009. – № 3. – С. 86–87.
166. Легостаева, Н. В. Магнезиальное вяжущее / Н. В. Легостаева // Вестник ИрГТУ. – № 4(24). – 2005. – С. 210–211.
167. Сидоров, В. В. Теоретические основы технологии производства плиточных материалов с использованием каустического магнезита / В. В. Сидоров, Н. И. Малявский, Т. А. Никифорова // Технологии бетонов. – 2008. – № 2. – С. 46–49.
168. Войтович, В. А. Полы на основе магнезиальных вяжущих веществ / В. А. Войтович, Г. В. Спирин // Строительные материалы. – 2003. – № 9. – С. 8–9.
169. ГОСТ 125-2018 Межгосударственный стандарт. Вяжущие гипсовые. Технические условия [Электронный ресурс: электронный фонд правовых и нормативно-технических документов]. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200160545>, свободный. – Загл. с экрана.
170. ГОСТ 1216-87 Межгосударственный стандарт. Порошки магнезитовые каустические. Технические условия [Электронный ресурс: электронный фонд правовых и нормативно-технических документов]. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200014092>, свободный. – Загл. с экрана.
171. Широкова, В. А. Классификации природных вод: прошлое, настоящее, будущее / В. А. Широкова // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2013. – № 3. – С. 1023-1027.

172. Алекин, О. А. К вопросу о химической классификации природных вод / О. А. Алекин // Вопросы гидрохимии. Тр. НИУ ГУГМС. – 1948. – Сер. 4. – Вып. 32. – С. 25-39.
173. ГОСТ 4523-77 Реактивы. Магний серноокислый 7-водный. Технические условия [Электронный ресурс: электронный фонд правовых и нормативно-технических документов]. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200017384>, свободный. – Загл. с экрана.
174. Анализаторы жидкости Эксперт-001. Руководство по эксплуатации и методика поверки. – М.: НПП «Эконикс-Эксперт», 2007. – 58 с.
175. Альтами МЕТ 6С. Металлографический микроскоп для исследований в отраженном свете по методу светлого поля и поляризации. Руководство по эксплуатации. – СПб.: ООО «Альтами», 2016. – 18 с.
176. Громова, Е. С. Обработка результатов лабораторного физического эксперимента: метод. указания к лабораторной работе № 100 / Сост. Е. С. Громова, Е. Н. Бодунов. – СПб.: ФГБОУ ВО ПГУПС, 2016. – 33 с.
177. ГОСТ 8.207-76 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения [Электронный ресурс: электронный фонд правовых и нормативно-технических документов]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200004520>, свободный. – Загл. с экрана.
178. Сватовская, Л. Б. Новые экозащитные технологии на железнодорожном транспорте: Монография / Л. Б. Сватовская [и др.]; под ред. Л. Б. Сватовской. – М.: ГОУ «Учебно-методический центр по образованию на железнодорожном транспорте», 2007. – 159 с.
179. Сватовская, Л. Б. Новые экозащитные технологии и их оценка. Индекс PQ / Л. Б. Сватовская [и др.]; под ред. Л. Б. Сватовской. – СПб.: ПГУПС, 2005. – 75 с.
180. Слесарев, М. Ю. Обзор норм, методов и моделей геоэкологии в аспектах проблем "зеленой" стандартизации строительства / М. Ю. Слесарев, В. И. Теличенко // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2020. – № 1. – С. 42-46.

181. Слесарев, М. Ю. Перспектива развития методологии оценки экологической безопасности в строительстве / М. Ю. Слесарев, Т. В. Кузовкина Т.В. // Экология урбанизированных территорий. – 2014. – № 4. – С. 6-9.
182. Слесарев, М. Ю. Формирование систем экологической безопасности строительства / М. Ю. Слесарев // Москва. – 2012.
183. Слесарев, М. Ю. Научные основы и инновационные методы формирования систем экологической безопасности строительства: диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Михаил Юрьевич Слесарев; Московский государственный строительный университет. Москва, 2007.
184. Теличенко, В. И. Проблема и решение системы оценки экологической безопасности строительства в мегаполисе / В. И. Теличенко, М. Ю. Слесарев // Экология урбанизированных территорий. – 2013. – № 1. – С. 13-17.
185. Теличенко, В. И. "Зеленая" стандартизация будущего – фактор экологической безопасности среды жизнедеятельности / В. И. Теличенко, М. Ю. Слесарев // Промышленное и гражданское строительство. – 2018. – № 8. – С. 90-97.
186. Теличенко, В. И. "Зеленая" стандартизация технологий формирования природоподобной среды жизнедеятельности / В. И. Теличенко, М. Ю. Слесарев // Вестник МГСУ. – 2018. – Т. 13. – № 5 (116). – С. 558-567.
187. Теличенко, В. И. Параметры проектирования комфортной среды жизнедеятельности в нормативной документации / В. И. Теличенко, А. А. Бенуж, Н. С. Рудь, О. У. Йейе // Промышленное и гражданское строительство. – 2020. – № 5. – С. 51-56.
188. Теличенко, В. И. Социально-природно-техногенная система устойчивой среды жизнедеятельности / В. И. Теличенко, Е. В. Щербина // Промышленное и гражданское строительство. – 2019. – № 6. – С. 5-12.
189. Сумеркин, Ю. А. Оценка экологической безопасности придомовых территорий жилых районов / Ю. А. Сумеркин, В. И. Теличенко // Промышленное и гражданское строительство. – 2017. – № 6. – С. 75-79.

190. Теличенко, В. И. Формирование комфортной городской среды / В. И. Теличенко, А. А. Бенуж, И. В. Мочалов И.В. // Недвижимость: экономика, управление. – 2017. – № 1. – С. 30-33.
191. Теличенко, В. И. Строительная наука в формировании среды жизнедеятельности / В. И. Теличенко // Academia. Архитектура и строительство. – 2017. – № 1. – С. 98-100.
192. Теличенко, В. И. Материаловедческие аспекты геоэкологической и экологической безопасности в строительстве / В. И. Теличенко, Д. В. Орешкин // Экология урбанизированных территорий. – 2015. – № 2. – С. 31-33.
193. Теличенко, В. И. Экологическая безопасность, использование и охрана водных объектов на урбанизированных территориях / В. И. Теличенко, В. А. Курочкина, Б. Л. Киров // Экология урбанизированных территорий. – 2016. – № 3. – С. 32-39.
194. Тупицына, О. В. Оценка и восстановление природно-техногенных систем, нарушенных строительной-хозяйственной деятельностью: автореферат дис. ... доктора технических наук / Ольга Владимировна Тупицына; Моск. гос. строит. ун-т. Москва, 2014.
195. Тупицына, О. В. Критериальная оценка состояния нарушенных геосистем / О. В. Тупицына, В. Г. Камбург, К. Л. Чертес, Д. Е. Быков // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2012. – № 4. – С. 231-241.
196. Лобкова, Д. А. Методы и программные комплексы, применяемые для оценки масштабов техногенных загрязнений / Д. А. Лобкова, Д. С. Мошина, Т. А. Квасова, О. В. Тупицына // В сборнике: Инновационные пути решения актуальных проблем природопользования и защиты окружающей среды. Сборник докладов Международной научно-технической конференции. Отв. ред. И.В. Старостина. – 2018. – С. 52-55.
197. Быков, Д. Е. Освоение территорий, занятых массивами твердых коммунальных отходов / Д. Е. Быков, Е. Г. Мартыненко, А. А. Савельев, О. В. Тупицына, К. Л. Чертес // Экология и промышленность России. – 2016. – Т. 20. – № 1. – С. 8-13.

198. Чертес, К. Л. Геоэкологическое обоснование освоения накопителей шламов жкх методом обработки многомерных данных / К. Л. Чертес, О. В. Тупицына, В. Н. Пыстин, В. В. Ермаков, Е. В. Раменская, А. М. Штеренберг // Вестник МГСУ. – 2015. – № 6. – С. 88-102.
199. Чертес, К. Л. Геоинженерная защита территорий, нарушенных объектами накопленного экологического вреда / К. Л. Чертес, О. В. Тупицына, В. Н. Пыстин, В. Я. Шишкин, А. А. Михасек, Е. Н. Петренко, А. А. Букин, А. В. Сергеева, Д. Н. Шерстобитов // Экология и промышленность России. – 2020. – Т. 24. – № 4. – С. 10-15.
200. Чертес, К. Л. Оценка состояния и подходы к восстановлению геосреды нарушенной в результате строительно-хозяйственной деятельности / К. Л. Чертес, А. М. Штеренберг, Е. Н. Петренко // Вестник МГСУ. – 2019. – Т. 14. – № 9 (132). – С. 1140-1157.
201. Быкова, Е. О. Рекультивация отработанных карьеров с использованием коммунальных и промышленных отходов / Е. О. Быкова, К. Л. Чертес // В сборнике: Экология и безопасность жизнедеятельности промышленно-транспортных комплексов ELPIT 2019. Сборник трудов седьмого международного экологического конгресса (девятой международной научно-технической конференции). – 2019. – С. 28-38.
202. Масликов, В. И. Оценка геоэкологического риска загрязнения атмосферы выбросами полигонов ТБО для выбора мероприятий по рекультивации / В. И. Масликов, А. Н. Чусов, А. В. Черемисин, М. Г. Рыжакова // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. – 2012. – № 1-1 (147). – С. 239-243.
203. Масликов, В. И. Зональное определение эмиссий биогаза на полигоне ТБО для оценки геоэкологического состояния и обоснования управления процессами разложения отходов при рекультивации / В. И. Масликов, А. Н. Чусов, Д. В. Молодцов, М. Г. Рыжакова // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. – 2012. – № 1-1 (147). – С. 260-265.

204. Масликов, В. И. Методы и критерии эколого-экономической оценки безопасности объектов / В. И. Масликов // Известия Всероссийского научно-исследовательского института гидротехники им. Б.Е. Веденеева. – 1997. – Т. 233. – С. 17-23.
205. Чусов, А. Н. Оценка зонального распределения метана на полигонах ТБО северных регионов для его использования местной энергетикой / А. Н. Чусов, В. И. Масликов, Д. В. Молодцов, В. В. Жажков, О. А. Рябухин // Инженерно-строительный журнал. – 2015. – № 6 (58). – С. 44-55.
206. Чусов, А. Н. Рекультивация полигонов твердых бытовых отходов и утилизация энергетического потенциала биогаза / А. Н. Чусов, В. И. Масликов, А. В. Черемисин, Д. В. Молодцов // В сборнике: Архитектура, строительство - современность. Сборник докладов. – 2013. – С. 436-439.
207. Свергузова, С. В. Тяжелые металлы в окружающей среде и их трансформация / С. В. Свергузова, Л. Хунади, Ю. С. Воронина // Chemical Bulletin. – 2019. – Т. 2. – № 2. – С. 9-14.
208. Свергузова, С. В. Использование отходов переработки габбро-диабаз для очистки сточных вод / С. В. Свергузова, И. Г. Шайхиев, Ж. А. Сапронова, Р. Р. Валиев // Вестник Камчатского государственного технического университета. – 2018. – № 45. – С. 6-11.
209. Свергузова, С. В. Удаление ионов кобальта из водных растворов шлаком электросталеплавильного производства / С. В. Свергузова, В. К. Блинова // В сборнике: Энерго- и ресурсосберегающие экологически чистые химико-технологические процессы защиты окружающей среды. международная научно-техническая конференция. – 2015. – С. 110-115.
210. Свергузова, С. В. Влияние различных факторов на эффективность очистки модельных растворов от ионов Ni^{2+} , пылью электрофильтров производства ЖБИ / С. В. Свергузова, Е. А. Беловодский // В сборнике: Энерго- и ресурсосберегающие экологически чистые химико-технологические процессы защиты окружающей среды. сборник докладов международной научно-

технической конференции. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. – 2015. – С. 106-108.

211. Свергузова, С. В. Сорбционная очистка воды от ионов Ni^{2+} природной глиной месторождения Катети (Ангола) / С. В. Свергузова, М. Ж. Гомес, А. В. Шамшуров, В. В. Тарасов, В. Д. Мухачева // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2014. – № 4. – С. 164-167.

212. Шершнева, М. В. Научные основы технологий утилизации силикатсодержащих отходов: диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Мария Владимировна Шершнева; Северо-Западный государственный заочный технический университет. Санкт-Петербург, 2009.

213. Шершнева, М. В. Анализ новых геозащитных технологий методом RQ / М. В. Шершнева // Известия Петербургского университета путей сообщения. – 2009. – № 3 (20). – С. 157-168.

214. Сычева, А. М. Утилизация кремнеземсодержащих отходов ТЭЦ при получении нового материала для строительства и экозащиты / А. М. Сычева, М. В. Шершнева, В. Н. Сурков, Ю. Е. Пузанова // Экология и промышленность России. – 2009. – № 5. – С. 19.

215. Сватовская, Л. Б. Инженерно-химические основы геозащиты природно-техногенных систем / Л. Б. Сватовская, М. В. Шершнева, М. Н. Латутова, А. М. Сычева, А. А. Кондрашов, М. Ю. Савельева // Транспортное строительство. – 2012. – № 12. – С. 20-21.

216. Сватовская, Л. Б. Естественно-научные основы геоэкозащитных свойств искусственно полученных гидратных и гидратационно-активных фаз / Л. Б. Сватовская, М. В. Шершнева, А. М. Сычева, Е. И. Макарова, А. В. Хитров, М. М. Байдарашвили // Санкт-Петербург, 2012.

217. Шершнева, М. В. Применение специальных цементов как средств геоэкозащиты от ионов тяжелых металлов / М. В. Шершнева, Н. Н. Ефимова, А. В. Ключев // В сборнике: Инновационные технологии в строительстве и геоэкологии. Материалы II Международной научно-практической конференции.

Петербургский государственный университет путей сообщения имени императора Александра I, Кафедра «Инженерная химия и естествознание». – 2015. – С. 83-84.

218. Шершнева, М. В. Геоэкозащитные свойства продуктов разрушения тяжелого бетона / М. В. Шершнева, В. Я. Соловьева, Л. Л. Масленникова, А. В. Хитров // Естественные и технические науки. – 2018. – № 9 (123). – С. 77-80.

219. Шершнева, М. В. Наилучшие доступные геоэкозащитные технологии / М. В. Шершнева, С. В. Сольский, А. М. Сычева // Естественные и технические науки. – 2020. – № 1 (139). – С. 65-67.

220. Бабак, Н. А. Минимизация негативного воздействия на окружающую среду строительной деятельности и ЖКХ системой превентивных методов: диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Наталья Анатольевна Бабак; Санкт-Петербургский государственный политехнический университет. Санкт-Петербург, 2011.

221. Бабак, Н. А. Исследование возможности утилизации отсева нефтезагрязненного балластного щебня различной природы / Н. А. Бабак, Л. Л. Масленникова // В сборнике: Техносферная и экологическая безопасность на транспорте. ТЭБ ТРАНС-2010. Материалы второй международной научно-практической конференции. – 2010. – С. 110-113.

222. Бабак, Н. А. Решение проблем энергосбережения при использовании природно-техногенных строительных материалов / Н. А. Бабак // Экология урбанизированных территорий. – 2011. – № 2. – С. 77-79.

223. Бабак, Н. А. Аналитический контроль специфических органических поллютантов в объектах железнодорожного транспорта / Н. А. Бабак, Л. В. Митрофанова // В книге: Техносферная и экологическая безопасность на транспорте (ТЭБТРАНС-2014). Тезисы докладов IV Международной научно-практической конференции. Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I. – 2014. – С. 21-22.

224. Бабак, Н. А. Геоэкологические проблемы очистки биосферы от ионов тяжёлых металлов за счёт применения в строительстве термообработанного

пенобетона / Н. А. Бабак, О. А. Капустина // Технологии техносферной безопасности. – 2015. – № 2 (60). – С. 303-312.

225. Бабак, Н. А. К вопросу о геоэкологической оценке строительства / Н. А. Бабак // В сборнике: Инновационные технологии в строительстве и геоэкологии. Материалы VII Международной научно-практической интернет-конференции. – 2020. – С. 59-61.

226. Киреев, В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В. А. Киреев. – Москва: Издательство «Химия», 1970 г. – 520 с.

227. Краткий справочник по химии / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч; под общей редакцией академика АН УССР А. Т. Пилипенко. – 5-е изд. – Киев: Издательство «Наукова думка», 1987. – 833 с.

228. ГОСТ 26423-85 Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки [Электронный ресурс: электронный фонд правовых и нормативно-технических документов]. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200023484>, свободный. – Загл. с экрана.

229. Нотр-Дам заразил французов свинцом. Российская газета – Федеральный выпуск № 175(7933) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://rg.ru/2019/08/08/pozhar-v-notr-dame-privel-k-svincovomu-zarazheniiu-naseleniia.html>, свободный. – Загл. с экрана.

230. Нотр-Дам спустя год после пожара: работы остановлены, здание все еще под угрозой. BBC NEWS. Русская служба [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.bbc.com/russian/features-52303749>, свободный. – Загл. с экрана.

231. Алимов А. Ф. Элементы теории функционирования водных экосистем. – СПб.: Наука, 2001. – 139 с.

232. Вопросы географии / Моск. отделение Русского геогр. о-ва. – М., 1946 – 2012 г. Сб. 133: Географо-гидрологические исследования / Отв. ред. Н.И. Коронкевич, Е.А. Барабанова. – М.: Издательский дом «Кодекс», 2012.

233. ПНД Ф 16.2.2:2.3.71-2011. Количественный химический анализ почв. Методика измерений массовых долей металлов в осадках сточных вод, донных

отложениях, образцах растительного происхождения спектральными методами [Электронный ресурс: система нормативов]. – Режим доступа: <https://www.normacs.info/documents/4502>, свободный. – Загл. с экрана.

234. Временная методика определения предотвращенного экологического ущерба [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://meganorm.ru/Index2/1/4294849/4294849569.htm>, свободный. – Загл. с экрана.

235. Методика расчетов объемов организованного и неорганизованного дождевого, талого и дренажного стока в системы коммунальной организации. Санкт-Петербург [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://studfiles.net/preview/5674903/page:11/>, свободный. – Загл. с экрана.

236. Рекомендации по расчёту систем сбора, отведения и очистки поверхностного стока с селитебных территорий, площадок предприятий и определению условий выпуска его в водные объекты. – Москва: ОАО «НИИ ВОДГЕО», 2015. – 88 с.

237. СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания» [Электронный ресурс: электронный фонд правовых и нормативно-технических документов]. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/573500115?marker=6560Ю>, свободный. – Загл. с экрана.

238. Бобровник, А.Б. Геоэкозащитные свойства природных минералов, техногенных веществ и отходов / М.В. Шершнева, А.Б. Бобровник, А.В. Ключев // Естественные и технические науки. – 2015. – №4 (82). – С. 119-121.

239. Бобровник, А.Б. Расчет геоэкозащитных конструкций для почв и грунтов от некоторых загрязнений / М.В. Шершнева, Е.И. Макарова, А.В. Ключев, А.Б. Бобровник // Естественные и технические науки. – 2015. – №10 (88). – С. 254-256.

240. Бобровник, А.Б. Оценка качества минеральных поризованных систем с учетом геоэкозащитного, строительного и экономического аспектов / М.В.

Шершнева, Е.И. Макарова, А.В. Ключев, А.Б. Бобровник // Естественные и технические науки. – 2015. – №10 (88). – С. 249-253.

241. Бобровник, А.Б. Обнаружение геоэкозащитной ёмкости изделий сульфаткальциевой природы по отношению к ионам свинца / М.В. Шершнева, А.Б. Бобровник, А.В. Ключев // Естественные и технические науки. – 2016. – №6 (96). – С. 101-105.

242. Бобровник, А.Б. Применение гипсовых изделий как геоиндикаторов для мониторинга состояния биосферы / М.В. Шершнева, А.Б. Бобровник, А.В. Ключев // Естественные и технические науки. – 2016. – №11 (101). – С. 130-133.

243. Бобровник, А.Б. Расчет срока эксплуатации геоэкозащитного сооружения / М.В. Шершнева, А.Б. Бобровник, А.В. Ключев // Естественные и технические науки. – 2017. – №4 (106). – С. 92-94.

244. Бобровник, А.Б. Оценка минимизации негативного воздействия ионов свинца с использованием некоторых строительных средств и природных растворов / А.Б. Бобровник // Естественные и технические науки. – 2018. – №9 (123). – С. 64-66.

245. Bobrovnik, A. B. Geocoprotective Properties of Binders for Transport Systems / L.V. Svatovskaya, M.V. Shershneva, A.B. Bobrovnik // Procedia Engineering, 2017, 189, стр. 440-445.

246. Bobrovnik, A. B. Features of Geocoprotective Properties' Manifestation of Some Silicate-containing Waste Products / M.V. Shershneva, V.A. Chernakov, A.B. Bobrovnik // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2019, 272(2), 022025.

247. Патент N 2588233 Российская Федерация, МПК C02F 1/28 (2006.01). Способ очистки сточных вод от ионов металлов : N 2015126350/05 : заявл. 01.07.2015 : опубликовано 27.06.2016 / Сватовская Л. Б., Шершнева М. В., Ефимова Н. Н., Бобровник А. Б. ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I". – 4 с. : ил. – Текст : непосредственный.

248. Патент N 2683835 Российская Федерация, МПК C02F 1/62 (2006.01), C02F 1/28 (2006.01), B01J 20/04 (2006.01), B01J 20/282 (2006.01), C02F 101/20 (2006.01), C02F 103/16 (2006.01). Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов : N 2018129052 : заявл. 07.08.2018 : опубликовано 02.04.2019 / Сватовская Л. Б., Шершнева М. В., Бобровник А. Б. ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I". – 4 с. : ил. – Текст : непосредственный.

249. Патент N 2700072 Российская Федерация, МПК C02F 1/28 (2006.01), C02F 1/42 (2006.01), B01J 20/28 (2006.01). Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов : N 2018104015 : заявл. 01.02.2018 : опубликовано : 12.09.2019 / Сватовская Л. Б., Шершнева М. В., Бобровник А. Б., Абу-Хасан М., Русанова Е. В. ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I". – 4 с. : ил. – Текст : непосредственный.

250. Патент N 2686228 Российская Федерация, МПК C02F 1/28 (2006.01), C02F 1/62 (2006.01), B01J 20/04 (2006.01), C02F 101/20 (2006.01), C02F 103/16 (2006.01). Способ очистки сточных вод от ионов металлов : N 2018104003 : заявл. 01.02.2018 : опубликовано : 24.04.2019 / Сватовская Л. Б., Шершнева М. В., Бобровник А. Б., Абу-Хасан М., Русанова Е. В. ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I". – 4 с. : ил. – Текст : непосредственный.

251. Патент N 2685673 Российская Федерация, МПК C02F 1/62 (2006.01), C02F 1/28 (2006.01), B01J 20/04 (2006.01), B01J 20/282 (2006.01), C02F 101/20 (2006.01), C02F 103/16 (2006.01). Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов : N 2018129048 : заявл. 07.08.2018 : опубликовано : 22.04.2019 / Сватовская Л. Б., Шершнева М. В., Бобровник А. Б. ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Петербургский

государственный университет путей сообщения Императора Александра I". – 4 с. : ил. – Текст : непосредственный.

252. Бобровник, А.Б. Применение интерактивных форм обучения при изучении дисциплин естественно-научного цикла / М.В. Шершнева, А.Б. Бобровник, А.В. Ключев // Педагогические науки. – 2015. – № 2 (71). – С. 62-63.

253. Бобровник, А.Б. Геоэкозащита почвогрунтов от разливов нефтепродуктов с использованием тяжелого бетона / М.В. Шершнева, А.Б. Бобровник, Д.П. Мандрица // В сборнике: Инновационные технологии в строительстве и геоэкологии. Материалы II Международной научно-практической конференции. Петербургский государственный университет путей сообщения имени императора Александра I, Кафедра «Инженерная химия и естествознание». – 2015. – С. 85-87.

254. Бобровник, А.Б. Исследования геоэкозащитной активности веществ сульфатоалюминатной природы по отношению к ионам тяжелых металлов / М.В. Шершнева, А.Б. Бобровник, Н.Н. Ефимова, А.В. Ключев // В сборнике: Геоэкохимия защиты литосферы. Материалы I Международной научно-практической интернет-конференции. – 2015. – С. 42-44.

255. Бобровник, А.Б. Превентивные и ликвидационные методы в технологических решениях строительной деятельности для геоэкозащиты от некоторых органических загрязнений с использованием строительных систем / М.В. Шершнева, М.Ю. Савельева, Н.Н. Ефимова, А.Б. Бобровник, А.В. Ключев, Д.П. Мандрица // В сборнике: Современные направления развития технологии, организации и экономики строительства. – 2015. – С. 142-144.

256. Бобровник, А.Б. Расчет предотвращенного экологического ущерба в геоэкозащитных технологиях / М.В. Шершнева, А.Б. Бобровник, А.В. Ключев, М.Ю. Савельева // Актуальные вопросы науки. Материалы XXV Международной научно-практической конференции. – 2016. – С. 149-151.

257. Бобровник, А.Б. Исследование геоэкозащитных свойств изделий сульфат-кальциевой природы по отношению к ионам тяжелых металлов / М.В. Шершнева, А.Б. Бобровник, А.В. Ключев // В сборнике: Геоэкохимия защиты литосферы.

Материалы II Международной научно-практической интернет-конференции. – 2016. – С. 37-40.

258. Бобровник, А.Б. Геоэкозащитные свойства сульфатно-кальциевых изделий по отношению к ионам свинца / Л.Б. Сватовская, М.В. Шершнева, А.Б. Бобровник // Транспортное строительство. – 2017. – № 5. – С. 28-30.

259. Бобровник, А.Б. Исследование возможности анионирования для очистки почв и грунтов от ионов свинца / А.Б. Бобровник // В сборнике: Геоэкохимия защиты литосферы. Материалы III Международной научно-практической интернет-конференции. – 2017. – С. 42-46.

260. Бобровник, А.Б. Геоэкозащитная емкость материалов для строительных конструкций или сооружений при защите почв от загрязнения / М.В. Шершнева, А.Б. Бобровник // В сборнике: Инновационные технологии в строительстве и геоэкологии. Материалы IV Международной научно-практической интернет-конференции. – 2017. – С. 41-44.

261. Бобровник, А.Б. Определение поглотительных свойств тяжелых бетонов по отношению к органическим загрязнителям / М.В. Шершнева, А.Б. Бобровник // В сборнике: Геоэкохимия защиты литосферы. Материалы III Международной научно-практической интернет-конференции. – 2017. – С. 33-36.

262. Бобровник, А.Б. Метод оценки геоэкозащитных свойств систем при изучении дисциплин геоэкологии / Л.Б. Сватовская, М.В. Шершнева, А.Б. Бобровник // В сборнике: Профессиональное образование, наука и инновации в XXI веке. Сборник трудов XI Санкт-Петербургского конгресса. – 2017. – С. 250-251.

263. Бобровник, А.Б. Свинцовое загрязнение окружающей среды и пути решения проблемы / А.Б. Бобровник, М.В. Шершнева // В сборнике: ТРАНСПОРТ: ПРОБЛЕМЫ, ИДЕИ, ПЕРСПЕКТИВЫ. Сборник трудов LXXVII Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – 2017. – С. 23-27.

264. Бобровник, А.Б. Химия и микробиология воды: учебное пособие / М.В. Шершнева, М.М. Байдарашвили, А.Б. Бобровник. – СПб.: ФГБОУ ВО ПГУПС, 2017. – 63 с.
265. Бобровник, А.Б. Геоэкозащитные технологические решения по минимизации загрязнений ионами свинца в транспортном строительстве / Л.Б. Сватовская, М.В. Шершнева, А.Б. Бобровник // Транспортное строительство. – 2018. – № 8. – С. 16-18.
266. Бобровник, А.Б. Геоэкозащитная детоксикация ионов свинца минеральными строительными материалами / Л.Б. Сватовская, М.В. Шершнева, А.Б. Бобровник // Транспортное строительство. – 2018. – № 7. – С. 24-28.
267. Бобровник, А.Б. Термодинамическое обоснование прогнозирования детоксикационных свойств минеральных строительных изделий сульфатокальциевой и магнезиальной природы / М.В. Шершнева, А.Б. Бобровник // В сборнике: Геоэкохимия защиты литосферы. Материалы IV Международной научно-практической интернет-конференции. – 2018. – С. 30-33.
268. Бобровник, А.Б. Расчет количества минерального геоантидота для минимизации негативного воздействия ионов тяжелых металлов на геосистемы / М.В. Шершнева, А.Б. Бобровник // В сборнике: Геоэкохимия защиты литосферы. Материалы IV Международной научно-практической интернет-конференции. – 2018. – С. 27-29.
269. Бобровник, А.Б. Расчет необходимого количества геоэкозащитных природных растворов при ликвидации загрязнений с учетом химических знаний / М.В. Шершнева, А.Б. Бобровник // В сборнике: Геоэкохимия защиты литосферы. Материалы IV Международной научно-практической интернет-конференции. – 2018. – С. 23-26.
270. Бобровник, А.Б. Применение минеральных отходов различной природы для обеззараживания фильтрата полигонов твердых бытовых отходов / М.В. Шершнева, А.Б. Бобровник // В книге: Перспективы будущего в образовательном процессе: сборник тезисов Национальной научно-технической конференции. – 2018. – С.227-229.

271. Бобровник, А.Б. Превентивная инновационная технология защиты геосистем от ионов свинца с использованием строительных изделий / М.В. Шершнева, А.Б. Бобровник // В сборнике: Инновационные технологии в строительстве и геоэкологии. Материалы конференции. – 2018. – С. 20-23.
272. Бобровник, А.Б. Инновационная ликвидационная технология очистки геосистем от ионов свинца с использованием природных растворов / М.В. Шершнева, А.Б. Бобровник // В сборнике: Инновационные технологии в строительстве и геоэкологии. Материалы конференции. – 2018. – С. 17-19.
273. Бобровник, А.Б. Геоэкозащитные свойства веществ на основе некоторых строительных материалов / А.Б. Бобровник, М.В. Шершнева, Н.А. Бабак, Н.А. Шредник // Экология урбанизированных территорий. – 2019. – № 3. – С. 77-80.
274. Бобровник, А.Б. Технологические решения по минимизации негативного воздействия ионов тяжелых металлов в фильтрате полигонов твердых бытовых отходов / Н.А. Шредник, М.В. Шершнева, Н.А. Бабак, А.Б. Бобровник // Проблемы региональной экологии. – 2019. – № 5. – С. 85-88.
275. Бобровник, А.Б. К вопросу об обезвреживании ионов свинца / А.Б. Бобровник, М.В. Шершнева, Н.А. Бабак, Н.А. Шредник // Проблемы региональной экологии. – 2019. – № 4. – С. 92-95.
276. Бобровник, А.Б. Применение природных растворов для обезвреживания ионов свинца в придорожной полосе автомагистрали / А.Б. Бобровник // Мир дорог. – 2020. – № 129-130. – С. 102-104.
277. Бобровник, А.Б. Термодинамический прогноз нейтрализации ионов тяжелых металлов сульфатными системами в условиях изменения температуры окружающей среды / М.В. Шершнева, А.Б. Бобровник // Естественные и технические науки. – 2020. – №9 (147). – С. 54-56.
278. Бобровник, А.Б. Обезвреживание техногенных грунтов с использованием природных растворов / М.В. Шершнева, А.Б. Бобровник // Естественные и технические науки. – 2020. – №9 (147). – С. 51-53.
279. Бобровник, А.Б. Минимизация негативного воздействия ионов свинца на геосреду с использованием строительных систем / М.В. Шершнева, А.Б.

Бобровник // БСТ: Бюллетень строительной техники. – 2020. – № 9 (1033). – С. 60-61.

280. Бобровник, А.Б. Оценка возможности обезвреживания ионов тяжелых металлов в нестандартных условиях / М.В. Шершнева, А.Б. Бобровник // В сборнике: Геоэкохимия защиты литосферы. – 2020. – С. 20-23.

281. Бобровник, А.Б. Применение рентгенофлуоресцентного метода для исследования геоэкозащитных свойств магнезиального камня / М.В. Шершнева, А.Б. Бобровник // В сборнике: Геоэкохимия защиты литосферы. – 2020. – С. 16-19.

282. Бобровник, А.Б. Исследования содержания свинца в техногенном грунте в условиях пониженного значения рН / М.В. Шершнева, А.Б. Бобровник // В сборнике: Геоэкохимия защиты литосферы. – 2020. – С. 12-15.

283. Бобровник, А.Б. Применение природных растворов для обезвреживания ионов свинца / М.В. Шершнева, А.Б. Бобровник // Известия Петербургского университета путей сообщения. – 2020. – Т. 17. – Вып. 2. – С. 263-268.

284. Бобровник, А.Б. Качественная и количественная оценка минимизации негативного воздействия ионов свинца на геосистемы / А.Б. Бобровник, М.Ю. Слесарев, М.В. Шершнева // Естественные и технические науки. – 2021. – № 6 (157). – С. 50-52.

285. Бобровник, А.Б. Химическое загрязнение техногенных грунтов г. Санкт-Петербурга / М.В. Шершнева, А.Б. Бобровник // В сборнике: Геоэкохимия защиты литосферы. Материалы VII Международной научно-практической интернет-конференции. – 2021. – С. 57-61.

286. Бобровник, А.Б. Технологические решения по снижению химического загрязнения техногенных грунтов некоторыми строительными отходами / М.В. Шершнева, А.Б. Бобровник // БСТ: Бюллетень строительной техники. – 2021. – № 9 (1045). – С. 52-53.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А. Термодинамический расчет реакций обезвреживания магнезиальным и гипсовым камнем ионов тяжелых металлов (на примере взаимодействия с ионами свинца и кадмия)

В таблице А.1 приведены стандартные термодинамические свойства некоторых веществ.

Таблица А.1 – Стандартные энтальпии образования ΔH°_{298} ($\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$), стандартные энергии Гиббса образования ΔG°_{298} ($\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$) веществ и их стандартные энтропии ΔS°_{298} ($\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$) при 298,15 К [226]

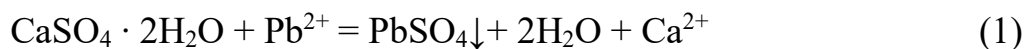
Вещество и состояние	$\Delta H^{\circ}_{298}, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ 298,15 К	$\Delta G^{\circ}_{298}, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ 298,15 К	$\Delta S^{\circ}_{298}, \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$ 298,15 К
Кальций ионизированный (р-р; бесконечн. Н ₂ О)	-543,1	-552,8	56,5
Нитрат кальция (к)	-938,8	-743,5	193,3
Сульфат кальция (к)	-1436,3	-1323,9	106,7
Сульфат кальция дигидрат (к)	-2021,1	-1795,7	193,97
Кадмий ионизированный (р-р; бесконечн. Н ₂ О)	-75,3	-77,7	-71
Йодид кадмия (к)	-204,2	-201,3	158,32
Карбонат кадмия (к)	-754,6	-674,5	96,7
Сульфат кадмия	-934,4	-823,9	123,05
Сульфид кадмия (к)	-157	-153,2	71,1
Водород ионизированный (р-р; бесконечн. Н ₂ О)	0	0	0
Вода (ж)	-285,83	-237,24	70,08
Йод ионизированный (р-р; бесконечн. Н ₂ О)	-55,2	-51,67	111
Калий ионизированный (р-р; бесконечн. Н ₂ О)	-252,25	-282,52	100,9
Йодид калия (к)	-327,74	-322,76	106,06

Вещество и состояние	$\Delta H^{\circ}_{298, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}}$ 298,15 К	$\Delta G^{\circ}_{298, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}}$ 298,15 К	$\Delta S^{\circ}_{298, \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}}$ 298,15 К
Магний (к)	0	0	32,7
Магний ионизированный (р-р; бесконечн. Н ₂ О)	-468,1	-457,3	-133,9
Оксид магния (к)	-601,5	-569,3	27,07
Гидроксид магния (к)	-924,7	-833,7	63,2
Сульфат магния (к)	-1287,4	-1173,2	91,5
Сульфат магния (р-р; бесконечн. Н ₂ О)	-1379,1	-1203,0	-115,9
Сульфат магния гептагидрат (к)	-3384	-2868	393
Комплексная соль магний серно-кислый 7-водный	-3981,41*	-3432,98*	401,73*
Натрий ионизированный (р-р; бесконечн. Н ₂ О)	-240,41	-262,12	58,9
Карбонат натрия (к)	-1129,43	-1045,7	135,0
Сульфид натрия (к)	-374,47	-358,13	79,50
Свинец ионизированный (р-р; бесконечн. Н ₂ О)	-0,9	-24,4	-13
Карбонат свинца (к)	-699,56	-625,87	130,96
Йодид свинца (к)	-175,23	-173,56	175,35
Нитрат свинца (к)	-451,7	-256,9	218
Нитрат свинца (р-р; 100Н ₂ О)	-425,2	-	-
Сульфид свинца (к)	-100	-99	91,2
Сульфат свинца (к)	-920,48	-813,67	148,57
Сера ионизированная (р-р; бесконечн. Н ₂ О)	32,6	85,4	-15

*Значения энтальпий образования ΔH°_{298} , энергий Гиббса ΔG°_{298} и энтропий ΔS°_{298} для комплексных солей вычислены с учетом фаз, входящих в их состав.

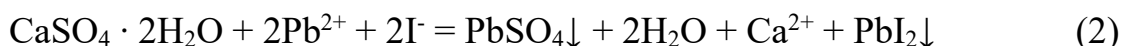
Возможные реакции обезвреживания гипсовым и магнезиальным камнем ионов тяжелых металлов (на примере взаимодействия с ионами свинца и кадмия) приведены ниже:

1. Взаимодействие гипсового камня с ионами свинца:

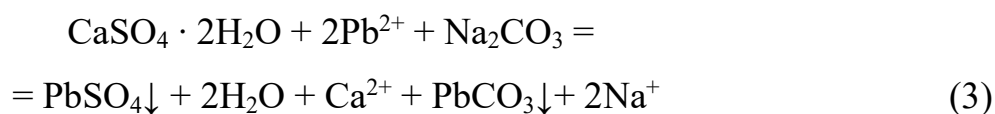


2. Взаимодействие модифицированного гипсового камня с ионами свинца:

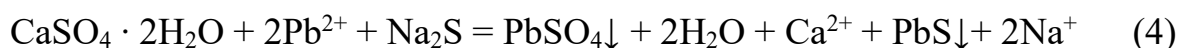
- Модификация йодидом калия KI:



- Модификация карбонатом натрия Na_2CO_3 :

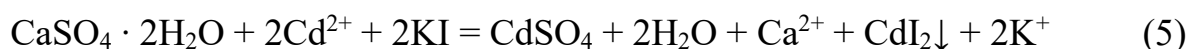


- Модификация сульфидом натрия Na_2S :

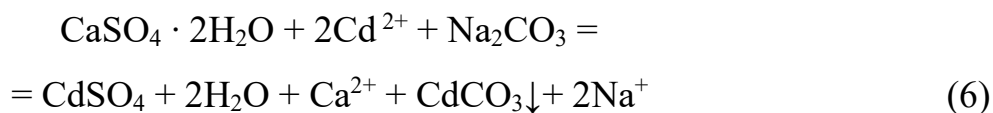


3. Взаимодействие модифицированного гипсового камня с ионами кадмия:

- Модификация йодидом калия KI:



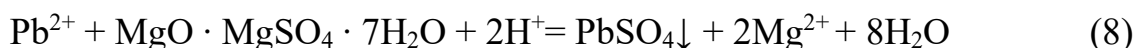
- Модификация карбонатом натрия Na_2CO_3 :



- Модификация сульфидом натрия Na_2S :

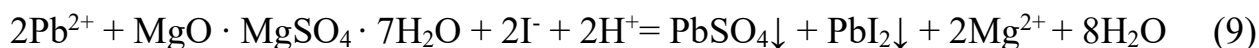


4. Взаимодействие магнезиального камня с ионами свинца:

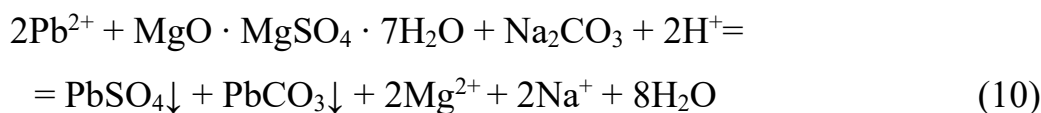


5. Взаимодействие модифицированного магнезиального камня с ионами свинца:

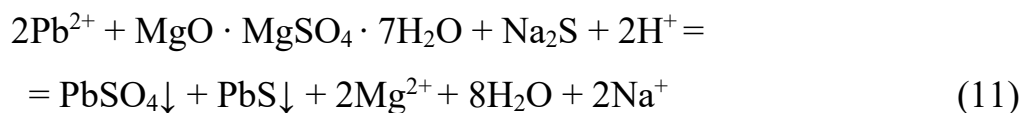
- Модификация йодидом калия KI:



- Модификация карбонатом натрия Na_2CO_3 :



- Модификация сульфидом натрия Na_2S :

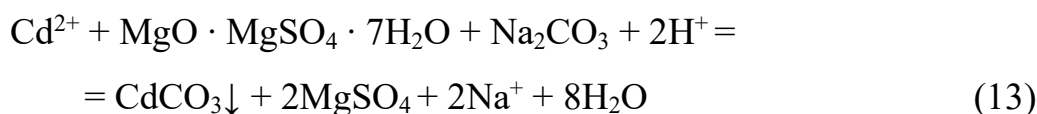


6. Взаимодействие модифицированного магнезиального камня с ионами кадмия:

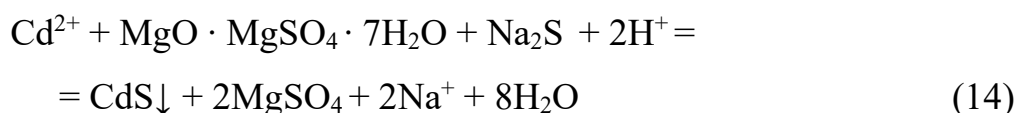
- Модификация йодидом калия KI :



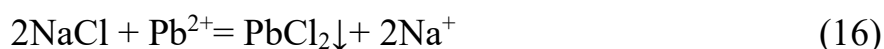
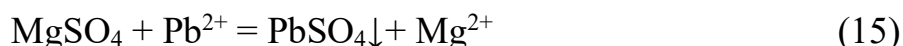
- Модификация карбонатом натрия Na_2CO_3 :



- Модификация сульфидом натрия Na_2S :



7. Природные растворы:



Ниже приведен термодинамический расчет изменения изобарно-изотермического потенциала ΔG°_{298} для возможных реакций обезвреживания ИТМ на примере процессов взаимодействия ионов свинца и кадмия с гипсовым камнем (реакции (1) – (7)):

- Взаимодействие гипсового камня с ионами свинца:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{298}(1) &= (-813,67 + 2 \cdot (-237,24) + (-552,8)) - (-1795,7 + (-24,4)) = \\ &= -20,85 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

- Взаимодействие модифицированного гипсового камня с ионами свинца:

- Модификация йодидом калия:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{298}(2) &= (-813,67 + 2 \cdot (-237,24) + (-552,8) + (-173,56)) - \\ &- (-1795,7 + 2 \cdot (-24,4) + 2 \cdot (-51,67)) = -66,67 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

- Модификация карбонатом натрия:

$$\Delta G^{\circ}_{298}(3) = (-813,67 + 2 \cdot (-237,24) + (-552,8) + (-625,87) + 2 \cdot (-262,12)) - (-1795,7 + 2 \cdot (-24,4) + (-1045,7)) = -100,86 \text{ кДж/моль.}$$

- Модификация сульфидом натрия:

$$\Delta G^{\circ}_{298}(4) = (-813,67 + 2 \cdot (-237,24) + (-552,8) + (-99) + 2 \cdot (-262,12)) - (-1795,7 + 2 \cdot (-24,4) + (-358,13)) = (-2464,19) - (-2202,63) = -261,56 \text{ кДж/моль.}$$

- Взаимодействие модифицированного гипсового камня с ионами кадмия:

- Модификация йодидом калия:

$$\Delta G^{\circ}_{298}(5) = (-823,9 + 2 \cdot (-237,24) + (-552,8) + (-201,3) + 2 \cdot (-282,52)) - (-1795,7 + 2 \cdot (-77,7) + 2 \cdot (-322,76)) = (-2617,52) - (-2596,62) = -20,9 \text{ кДж/моль.}$$

- Модификация карбонатом натрия:

$$\Delta G^{\circ}_{298}(6) = (-823,9 + 2 \cdot (-237,24) + (-552,8) + (-674,5) + 2 \cdot (-262,12)) - (-1795,7 + 2 \cdot (-77,7) + (-1045,7)) = (-3049,92) - (-2996,8) = -53,12 \text{ кДж/моль.}$$

- Модификация сульфидом натрия:

$$\Delta G^{\circ}_{298}(7) = (-823,9 + 2 \cdot (-237,24) + (-552,8) + (-153,2) + 2 \cdot (-262,12)) - (-1795,7 + 2 \cdot (-77,7) + (-358,13)) = (-2528,62) - (-1282,17) = -1246,45 \text{ кДж/моль.}$$

Далее приведен термодинамический расчет изменения изобарно-изотермического потенциала ΔG°_{298} , а также изменения энтальпии ΔH°_{298} и изменения энтропии ΔS°_{298} для возможных реакций обезвреживания ИТМ на примере процессов взаимодействия ионов свинца и кадмия с магниезальным камнем (реакции (8) – (14)):

- Взаимодействие магниезального камня с ионами свинца:

$$\Delta H^{\circ}_{298}(8) = (-920,48 + 2 \cdot (-468,1) + 8 \cdot (-285,83)) - (-0,9 + (-3981,41) + 2 \cdot 0) = -4143,32 - (-3982,31) = -161,01 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta G^{\circ}_{298}(8) = (-813,67 + 2 \cdot (-457,3) + 8 \cdot (-237,24)) - (-24,4 + (-3432,98) + 2 \cdot 0) = -3626,19 - (-3457,38) = -168,81 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta S^{\circ}_{298}(8) = (148,57 + 2 \cdot (-133,9) + 8 \cdot 70,08) - (-13 + 401,73 + 2 \cdot 0) = 441,41 - 388,73 = 52,68 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}$$

- Взаимодействие модифицированного магниального камня с ионами свинца:

- Модификация йодидом калия:

$$\Delta H^{\circ}_{298}(9) = (-920,48 + (-175,23) + 2 \cdot (-468,1) + 8 \cdot (-285,83)) - (2 \cdot (-0,9) + (-3981,41) + 2 \cdot (-55,2) + 2 \cdot 0) = -4318,55 - (-4093,61) = -224,94 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta G^{\circ}_{298}(9) = (-813,67 + (-173,56) + 2 \cdot (-457,3) + 8 \cdot (-237,24)) - (2 \cdot (-24,4) + (-3432,98) + 2 \cdot (-51,67) + 2 \cdot 0) = -3799,75 - (-3585,12) = -214,63 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta S^{\circ}_{298}(9) = (148,57 + 175,35 + 2 \cdot (-133,9) + 8 \cdot 70,08) - (2 \cdot (-13) + 401,73 + 2 \cdot 111 + 2 \cdot 0) = 616,76 - 597,73 = 19,03 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}$$

- Модификация карбонатом натрия:

$$\Delta H^{\circ}_{298}(10) = (-920,48 + (-699,56) + 2 \cdot (-468,1) + 2 \cdot (-240,41) + 8 \cdot (-285,83)) - (2 \cdot (-0,9) + (-3981,41) + (-1129,43) + 2 \cdot 0) = -5323,7 - (-5112,64) = -211,06 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta G^{\circ}_{298}(10) = (-813,67 + (-625,87) + 2 \cdot (-457,3) + 2 \cdot (-262,12) + 8 \cdot (-237,24)) - (2 \cdot (-24,4) + (-3432,98) + (-1045,7) + 2 \cdot 0) = -4776,3 - (-4527,48) = -248,82 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta S^{\circ}_{298}(10) = (148,57 + 130,96 + 2 \cdot (-133,9) + 2 \cdot 58,9 + 8 \cdot 70,08) - (2 \cdot (-13) + 401,73 + 135,0 + 2 \cdot 0) = 690,17 - 510,73 = 179,44 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}$$

- Модификация сульфидом натрия:

$$\Delta H^{\circ}_{298}(11) = (-920,48 + (-100) + 2 \cdot (-468,1) + 8 \cdot (-285,83) + 2 \cdot (-240,41)) - (2 \cdot (-0,9) + (-3981,41) + (-374,47) + 2 \cdot 0) = -4724,14 - (-4357,68) = -366,46 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta G^{\circ}_{298}(11) = (-813,67 + (-99) + 2 \cdot (-457,3) + 8 \cdot (-237,24) + 2 \cdot (-262,12)) - (2 \cdot (-24,4) + (-3432,98) + (-358,13) + 2 \cdot 0) = -4249,43 - (-3839,91) = -409,52 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta S^{\circ}_{298}(11) = (148,57 + 91,2 + 2 \cdot (-133,9) + 8 \cdot 70,08 + 2 \cdot 58,9) - (2 \cdot (-13) + 401,73 + (79,50) + 2 \cdot 0) = 650,41 - 455,23 = 195,18 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}$$

- Взаимодействие модифицированного магнезиального камня с ионами кадмия:

- Модификация йодидом калия:

$$\Delta H^{\circ}_{298}(12) = (-204,2 + 2 \cdot (-1379,1) + 8 \cdot (-285,83)) - ((-75,3) + (-3981,41) + 2 \cdot (-55,2) + 2 \cdot 0) = -5249,04 - (-4167,11) = -1081,93 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta G^{\circ}_{298}(12) = (-201,3 + 2 \cdot (-1203,0) + 8 \cdot (-237,24)) - ((-77,7) + (-3432,98) + 2 \cdot (-51,67) + 2 \cdot 0) = -4505,22 - (-3614,02) = -891,2 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta S^{\circ}_{298}(12) = (158,32 + 2 \cdot (-115,9) + 8 \cdot 70,08) - ((-71) + 401,73 + 2 \cdot 111 + 2 \cdot 0) = 487,16 - 552,73 = -65,57 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}$$

- Модификация карбонатом натрия:

$$\Delta H^{\circ}_{298}(13) = (-754,6 + 2 \cdot (-1379,1) + 2 \cdot (-240,41) + 8 \cdot (-285,83)) - ((-75,3) + (-3981,41) + (-1129,43) + 2 \cdot 0) = -6280,26 - (-5186,14) = -1094,12 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta G^{\circ}_{298}(13) = (-674,5 + 2 \cdot (-1203,0) + 2 \cdot (-262,12) + 8 \cdot (-237,24)) - ((-77,7) + (-3432,98) + (-1045,7) + 2 \cdot 0) = -5502,66 - (-4556,38) = -946,28 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta S^{\circ}_{298}(13) = (96,7 + 2 \cdot (-115,9) + 2 \cdot 58,9 + 8 \cdot 70,08) - ((-71) + 401,73 + 135,0 + 2 \cdot 0) = 543,34 - 465,73 = 77,61 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}$$

- Модификация сульфидом натрия:

$$\Delta H^{\circ}_{298}(14) = ((-157) + 2 \cdot (-1379,1) + 2 \cdot (-240,41) + 8 \cdot (-285,83)) - ((-75,3) + (-3981,41) + (-374,47) + 2 \cdot 0) = -5682,66 - (-4431,18) = -1251,48 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta G^{\circ}_{298}(14) = ((-153,2) + 2 \cdot (-1203,0) + 2 \cdot (-262,12) + 8 \cdot (-237,24)) - ((-77,7) + (-3432,98) + (-358,13) + 2 \cdot 0) = -4981,36 - (-3868,81) = -1112,55 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta S^{\circ}_{298}(14) = (71,1 + 2 \cdot (-115,9) + 2 \cdot 58,9 + 8 \cdot 70,08) - ((-71) + 401,73 + 79,50 + 2 \cdot 0) = 517,74 - 410,23 = 107,51 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}$$

Результаты термодинамических расчетов для возможных реакций обезвреживания магнезиальным и гипсовым камнем ионов тяжелых металлов (на примере взаимодействия с ионами свинца и кадмия) (1) – (14) представлены в таблице А.2.

Таблица А.2 – Изменение энтальпии образования ΔH°_{298} ($\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$), изменение изобарно-изотермического потенциала образования ΔG°_{298} ($\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$) веществ и их изменение энтропии ΔS°_{298} ($\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$) при 298,15 К в процессах взаимодействия ИТМ с магниальным и гипсовым камнем (на примере ионов свинца и ионов кадмия)

№ п/п	Процесс	ΔH°_{298} , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	ΔG°_{298} , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	ΔS°_{298} , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$
1	Взаимодействие гипсового камня с ионами свинца	-	-20,85	-
2	Взаимодействие гипсового камня, модифицированного йодидом калия, с ионами свинца	-	-66,67	-
3	Взаимодействие гипсового камня, модифицированного карбонатом натрия, с ионами свинца	-	-100,86	-
4	Взаимодействие гипсового камня, модифицированного сульфидом натрия, с ионами свинца	-	-261,56	-
5	Взаимодействие гипсового камня, модифицированного йодидом калия, с ионами кадмия	-	-20,9	-
6	Взаимодействие гипсового камня, модифицированного карбонатом натрия, с ионами кадмия	-	-53,12	-
7	Взаимодействие гипсового камня, модифицированного сульфидом натрия, с ионами кадмия	-	-1246,45	-
8	Взаимодействие магниального камня с ионами свинца	-161,01	-168,81	52,68

№ п/п	Процесс	$\frac{\Delta H^{\circ}_{298},}{\text{кДж}} \frac{\text{моль}}$	$\frac{\Delta G^{\circ}_{298},}{\text{кДж}} \frac{\text{моль}}$	$\frac{\Delta S^{\circ}_{298},}{\text{Дж}} \frac{\text{моль} \cdot \text{К}}$
9	Взаимодействие магнезиального камня, модифицированного йодидом калия, с ионами свинца	-224,94	-214,63	19,03
10	Взаимодействие магнезиального камня, модифицированного карбонатом натрия, с ионами свинца	-211,06	-248,82	179,44
11	Взаимодействие магнезиального камня, модифицированного сульфидом натрия, с ионами свинца	-366,46	-409,52	195,18
12	Взаимодействие магнезиального камня, модифицированного йодидом калия, с ионами кадмия	-1081,93	-891,2	- 65,57
13	Взаимодействие магнезиального камня, модифицированного карбонатом натрия, с ионами кадмия	-1094,12	-946,28	77,61
14	Взаимодействие магнезиального камня, модифицированного сульфидом натрия, с ионами кадмия	-1251,48	-1112,55	107,51

Приложение Б. Патенты на изобретения

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2683835

Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I" (RU)*

Авторы: *Сватовская Лариса Борисовна (RU), Шершинева Мария Владимировна (RU), Бобровник Анна Борисовна (RU)*

Заявка № 2018129052

Приоритет изобретения 07 августа 2018 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 02 апреля 2019 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 07 августа 2038 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ(19) **RU** (11) **2 683 835**⁽¹³⁾ **C1**(51) МПК
C02F 1/62 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)
B01J 20/04 (2006.01)
B01J 20/282 (2006.01)
C02F 101/20 (2006.01)
C02F 103/16 (2006.01)**(12) ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(52) СПК

C02F 1/62 (2019.02); C02F 1/28 (2019.02); B01J 20/045 (2019.02); C02F 2101/20 (2019.02); C02F 2103/16 (2019.02)

(21)(22) Заявка: 2018129052, 07.08.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.08.2018Дата регистрации:
02.04.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 07.08.2018

(45) Опубликовано: 02.04.2019 Бюл. № 10

Адрес для переписки:

190031, Санкт-Петербург, Московский пр., 9,
ФГБОУ ВО ПГУПС, Патентный отдел

(72) Автор(ы):

Сватовская Лариса Борисовна (RU),
Шершнева Мария Владимировна (RU),
Бобровник Анна Борисовна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Петербургский
государственный университет путей
сообщения Императора Александра I" (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2360868 C1, 10.07.2009. RU
2550188 C1, 10.05.2015. RU 2182130 C2,
10.05.2002. RU 2477708 C2, 20.03.2013. US
7144361 B2, 17.07.2007. CN 107175065 A,
19.09.2017.

(54) Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов

(57) Формула изобретения

Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, включающий обработку сорбентом, отличающийся тем, что в качестве сорбента используют изделия из гипса с размерами 20×20×20 мм, полученные при затворении порошкообразного гипса дистиллированной водой с добавлением карбоната натрия Na₂CO₃ в соотношении 15% от массы гипса, а очистка осуществляется путем отстаивания в течение 3 часов в присутствии готовых изделий.

RU 2 683 835 C 1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2685673

Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I" (RU)*

Авторы: *Сватовская Лариса Борисовна (RU), Шершнева Мария Владимировна (RU), Бобровник Анна Борисовна (RU)*

Заявка № 2018129048

Приоритет изобретения 07 августа 2018 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 22 апреля 2019 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 07 августа 2038 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Иванев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ(19) **RU** (11)**2 685 673** ⁽¹³⁾ **C1**(51) МПК
C02F 1/62 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)
B01J 20/04 (2006.01)
B01J 20/282 (2006.01)
C02F 101/20 (2006.01)
C02F 103/16 (2006.01)**(12) ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(52) СПК

C02F 1/62 (2019.02); C02F 1/281 (2019.02); B01J 20/045 (2019.02); C02F 2101/20 (2019.02); C02F 2103/16 (2019.02)

(21) (22) Заявка: 2018129048, 07.08.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.08.2018Дата регистрации:
22.04.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 07.08.2018

(45) Опубликовано: 22.04.2019 Бюл. № 12

Адрес для переписки:

190031, Санкт-Петербург, Московский пр., 9,
ФГБОУ ВО ПГУПС, Патентный отдел

(72) Автор(ы):

Сватовская Лариса Борисовна (RU),
Шершнева Мария Владимировна (RU),
Бобровник Анна Борисовна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Петербургский
государственный университет путей
сообщения Императора Александра I" (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2360868 C1, 10.07.2009. RU
2182130 C2, 10.05.2002. RU 2477708 C2,
20.03.2013. RU 2650991 C1, 18.04.2018. US
7144361 B2, 17.07.2007. CN 107175065 A,
19.09.2017. JP H10277541 A, 20.10.1998.

(54) Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов

(57) Формула изобретения

Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, включающий обработку сорбентом, отличающийся тем, что в качестве сорбента используют изделия из гипса с размерами 20×20×20 мм, полученные при затворении порошкообразного гипса дистиллированной водой с добавлением сульфида натрия Na₂S в соотношении 15% от массы гипса, а очистку осуществляют путем отстаивания в течение 3 часов в присутствии готовых изделий.

RU 2 6 8 5 6 7 3 C 1

RU 2 6 8 5 6 7 3 C 1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2686228

**СПОСОБ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ
МЕТАЛЛОВ**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I" (RU)*

Авторы: *Сватовская Лариса Борисовна (RU), Шершневa Мария Владимировна (RU), Бобровник Анна Борисовна (RU), Абу-Хасан Махмуд (RU), Русанова Екатерина Владимировна (RU)*

Заявка № 2018104003

Приоритет изобретения 01 февраля 2018 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 24 апреля 2019 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 01 февраля 2038 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) RU (11)

2 686 228⁽¹³⁾ C1

(51) МПК
C02F 1/28 (2006.01)
C02F 1/62 (2006.01)
B01J 20/04 (2006.01)
C02F 101/20 (2006.01)
C02F 103/16 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(52) СПК

C02F 1/281 (2013.01); *C02F 1/62* (2013.01); *B01J 20/041* (2013.01); *C02F 2101/20* (2013.01); *C02F 2103/16* (2013.01)

(21) (22) Заявка: 2018104003, 01.02.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 01.02.2018

Дата регистрации:
 24.04.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 01.02.2018

(45) Опубликовано: 24.04.2019 Бюл. № 12

Адрес для переписки:

190031, Санкт-Петербург, Московский пр., 9,
 ФГБОУ ВО ПГУПС, Патентный отдел

(72) Автор(ы):

Сватовская Лариса Борисовна (RU),
 Шершнева Мария Владимировна (RU),
 Бобровник Анна Борисовна (RU),
 Абу-Хасан Махмуд (RU),
 Русанова Екатерина Владимировна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
 образовательное учреждение высшего
 образования "Петербургский
 государственный университет путей
 сообщения Императора Александра I" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: RU 2588233 C1, 27.06.2016. RU
 2404144 C1, 20.11.2010. RU 2550192 C2,
 10.05.2015. RU 2068396 C1, 27.10.1996. SU
 1308552 A1, 07.05.1987. WO 2005009610 A1,
 03.02.2005. JP H0394881 A, 19.04.1991.

RU 2 686 228 C1

RU 2 686 228 C1

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

(57) Формула изобретения

Способ очистки сточных вод от ионов металлов, включающий обработку реагентом, перемешивание и отделение осадка, отличающийся тем, что в качестве реагента используют продукты твердения магниезальных вяжущих, полученных при затворении оксида магния одномолярными растворами хлористого магния или сернокислого магния, в количестве 50 мг/л при концентрации ионов металлов в очищаемой воде от 0,1 до 100 мг/л.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2700072

СПОСОБ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I" (RU)*

Авторы: *Сватовская Лариса Борисовна (RU), Шершневa Мария Владимировна (RU), Бобровник Анна Борисовна (RU), Абу-Хасан Махмуд (RU), Русанова Екатерина Владимировна (RU)*

Заявка № 2018104015

Приоритет изобретения 01 февраля 2018 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 12 сентября 2019 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 01 февраля 2038 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11)**2 700 072⁽¹³⁾ C2**

(51) МПК
C02F 1/28 (2006.01)
C02F 1/42 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) **ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(52) СПК
C02F 1/281 (2019.02); *C02F 1/42* (2019.02); *B01J 20/28014* (2019.02)

(21)(22) Заявка: 2018104015, 01.02.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 01.02.2018

Дата регистрации:
 12.09.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 01.02.2018

(43) Дата публикации заявки: 01.08.2019 Бюл. № 22

(45) Опубликовано: 12.09.2019 Бюл. № 26

Адрес для переписки:

190031, Санкт-Петербург, Московский пр., 9,
 ФГБОУ ВО ПГУПС, Патентный отдел

(72) Автор(ы):

Сватовская Лариса Борисовна (RU),
 Шершнева Мария Владимировна (RU),
 Бобровник Анна Борисовна (RU),
 Абу-Хасан Махмуд (RU),
 Русанова Екатерина Владимировна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
 образовательное учреждение высшего
 образования "Петербургский
 государственный университет путей
 сообщения Императора Александра I" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: RU 2360868 C1, 10.07.2009. RU
 2129994 C1, 10.05.1999. SU 1456375 A1,
 07.02.1989. EP 2286910 A1, 23.02.2011.

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ

(57) Формула изобретения

Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, включающий обработку сорбентом, отличающийся тем, что в качестве сорбента используют гипс, модифицированный кристаллами йодида калия, а очистка осуществляется путем отстаивания в присутствии готовых изделий с размерами 20*20*20 мм.

RU 2700072 C2

RU 2700072 C2

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2588233

СПОСОБ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ
МЕТАЛЛОВ

Патентообладатель(и): *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I" (РФ)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2015126350

Приоритет изобретения 01 июля 2015 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 02 июля 2016 г.

Срок действия патента истекает 01 июля 2035 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Г.Н. Ивлиев Г.Н. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 588 233** ⁽¹³⁾ **C1**(51) МПК
C02F 1/28 (2006.01)**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2015126350/05, 01.07.2015

(24) Дата начала отчета срока действия патента:
01.07.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 01.07.2015

(45) Опубликовано: 27.06.2016 Бюл. № 18

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2477708 C2 20.03.2013. US 4517095
A 14.05.1985. RU 2057084 C1 27.03.1996. RU
2034796 C1 10.05.1995. SU 872462 A1 15.10.1981.
RU 2327647 C1 27.06.2008. RU 94025652 A1
27.06.1996.

Адрес для переписки:

190031, Санкт-Петербург, Московский пр., 9,
ФГБОУ ВПО ПГУПС, Патентный отдел

(72) Автор(ы):

Сватовская Лариса Борисовна (RU),
Шершнева Мария Владимировна (RU),
Ефимова Наталия Николаевна (RU),
Бобровник Анна Борисовна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Петербургский государственный
университет путей сообщения Императора
Александра I" (RU)**(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии очистки сточных вод от ионов металлов сорбцией. Способ очистки сточных вод включает обработку воды напрягающим цементом, перемешивание и отделение осадка. Напрягающий цемент вводят в воду в количестве 80 мг/л при концентрации

ионов металлов в очищаемой воде от 1 до 10 мг/л. Технический результат изобретения заключается в уменьшении расхода сорбента при возможности расширения диапазона извлекаемых металлов. 1 табл.

RU 2 588 233 C 1

RU 2 588 233 C 1

Приложение В. Анализ возможных механизмов для реализации предлагаемых технологических решений

В.1 Превентивное технологическое решение для обезвреживания ионов тяжелых металлов магниальным или гипсовым камнем

При анализе возможных механизмов для внесения обезвреживающих материалов в техногенно измененный грунт была выбрана, как пример, машина для внесения твёрдых минеральных удобрений МВУ-1200 (рис. В.1).



Рисунок В.1 – Машина для разбрасывания твердых минеральных удобрений (МВУ-1200)

Машина МВУ-1200 используется для разбрасывания различных типов удобрений при возделывании, кроме этого, ее можно использовать при посеве или подсыпке соли и песка на транспортные магистрали. Машина навесная и используется в сочетании с тракторами; обязательным условием является наличие гидросистемы и вала отбора мощности.

Для перемешивания распределенных на санируемой территории обезвреживающих материалов с загрязненным техногенно измененным дисперсным грунтом можно использовать дорожные комбайны, применяемые в дорожном строительстве для ресайклинга дорожных покрытий и формирования

дорожных оснований – машины для смешения грунта и песчано-гравийных материалов непосредственно на полотне дороги. Грунтосмесительные машины подобного типа могут осуществлять все операции по захвату загрязненного техногенно измененного дисперсного грунта и его перемешиванию с обезвреживающими материалами без подъема материала. Примером такой машины является машина для регенерации дорожного полотна Caterpillar RM300 (рис. В.2).



Рисунок В.2 – Машина для регенерации дорожного полотна Caterpillar RM300

В.2 Ликвидационное технологическое решение для обезвреживания ионов свинца с использованием природных минеральных растворов

При анализе возможных механизмов для внесения природных растворов в техногенно измененный дисперсный грунт были выбраны, как пример, машины для внесения жидких минеральных удобрений, основанные на инъектировании в грунт (ликвилайзер Duport) и на орошении грунта (38-Foot) (рис. В.3 и В.4) [265].



Рисунок В.3 – Ликвилайзер Duport (для способа инъектирования)

Ликвилайзер Duport ("Дупорт") – сельскохозяйственная машина, разработанная для инъекций жидких удобрений. Инъекции осуществляются с помощью игл на колесах, закрепленных на прочной раме; глубина инъекций контролируется, расстояние между иглами составляет 0,25 м.



Рисунок В.4 – Устройство 38-Foot (для способа орошения)

Применение устройства 38-Foot предусматривает внесение жидких удобрений способом орошения по поверхности грунта.

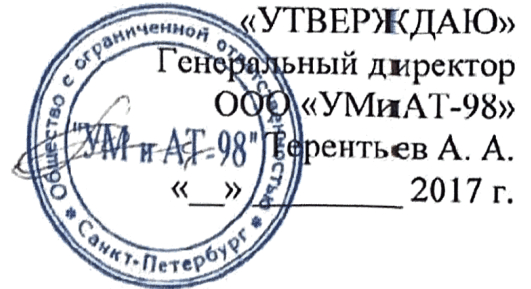
Дождевальные машины (рис. В.5) также могут быть использованы для осуществления ликвидационного технологического решения.



Рисунок В.5 – Передвижная дождевальная машина (ПДМ)
(для способа орошения)

ПДМ-2500 и ПДМ-3000 используются в сельском хозяйстве для орошения культур.

Приложение Г. Акт № 3 от 8 августа 2017 года



АКТ №3

от 8 августа 2017 года об исследовании процесса геоэкозащитного гипсования для превентивной защиты почв от ионов свинца Pb²⁺ на модельном участке

Мы, ниже подписавшиеся, аспирант кафедры «Инженерная химия и естествознание» Бобровник А. Б., д.т.н., профессор кафедры «Инженерная химия и естествознание» Шершнева М. В. составили настоящий акт о том, что 8 августа 2017 года на модельном участке, площадью $S=1 \text{ м}^2$, в пределах земельного участка, находящегося в аренде у ООО «УМиАТ-98» для промышленных целей по адресу: Санкт-Петербург, Кировский район, муниципальный округ Автово, дорога на Турухтанские острова, 20 корп. 2 литер А; были выполнены работы по исследованию процесса геоэкозащитного гипсования для превентивной защиты почв от ионов свинца Pb²⁺.

Для этих целей были смоделированы условия, в которых грунт на указанном модельном участке представлял собой мелкий песок с модулем крупности $M_k 1,5-2,0 \text{ мм}$ и коэффициентом фильтрации K_f до 10 м/сут ; и был искусственно загрязнён раствором нитрата свинца(II) Pb(NO₃)₂ с концентрацией $2 \cdot 10^{-2} \text{ моль экв./л}$.

Пробы загрязнённого грунта отбирались через 25 см из активного почвенного горизонта (0-20 см) модельного участка. Из проб, в соответствие с ГОСТ 26423-85, были приготовлены водные вытяжки, которые анализировались на содержание ионов свинца рН-метр-иономером марки «Эксперт-001» с использованием ионоселективных электродов. Средняя концентрация свинца, зарегистрированная в грунте модельных участков после искусственного загрязнения, составляла 50 мг/кг .

В загрязнённый ионами свинца грунт модельного участка были внесены гипсовые образцы с геоэкозащитными свойствами размерами $2 \times 2 \times 2 \text{ см}$.

Для процесса геоэкозащитного гипсования грунта с нейтрализацией ионов свинца Pb²⁺ на модельном участке были выбраны следующие условия:

- длина модельного участка $L_{m/y} = 1 \text{ м}$;
- ширина модельного участка $B_{m/y} = 1 \text{ м}$;
- глубина активного почвенного загрязнения модельного участка $h_{m/y} = 0,2 \text{ м}$.

Объем грунта при исследовании процесса геоэкозащитного гипсования для превентивной защиты почв от ионов свинца Pb²⁺ на модельном участке составлял:

$$V_{\text{грунта}} = L_{\text{м/у}} \cdot B_{\text{м/у}} \cdot h_{\text{м/у}} = 1 \cdot 1 \cdot 0,2 = 0,2 \text{ м}^3.$$

Масса грунта для превентивной защиты от ионов свинца Pb^{2+} составляла:

$$m_{\text{г.з}} = V_{\text{грунта}} \cdot \rho_{\text{грунта}} = 0,2 \cdot 1250 = 250 \text{ кг},$$

где $\rho_{\text{грунта}}$ – плотность грунта, кг/м^3 . Плотность грунта модельного участка принята как $\rho_{\text{грунта}} = 1,25 \text{ г/см}^3 = 1250 \text{ кг/м}^3$.

Среднераспределённая масса ионов свинца в данном объёме грунта составляла:

$$m_{\text{Pb}} = m_{\text{г.з}} \cdot C_{\text{Pb}} = 250 \cdot 50 = 12\,500 \text{ мг}.$$

$C_{\text{Pb}} = 50 \text{ мг/кг}$ – средняя концентрация ионов свинца, зарегистрированная в грунте модельного участка после искусственного загрязнения.

Масса гипсовых изделий для превентивной защиты грунта от ионов свинца Pb^{2+} на модельном участке составляла:

$$M_{\text{г.и.}} = \frac{m_{\text{Pb}}}{a_{\text{м}}} = \frac{12\,500}{5,6} = 2232,14 \text{ г}.$$

где $a_{\text{м}}$ – геоэкозащитная ёмкостью для массы гипсового изделия, обеспечивающая очистку от ионов свинца Pb^{2+} до уровня ПДК, которая была определена в ходе лабораторных исследований; $a_{\text{м}} = 5,6 \text{ мг/г}$.

Количество кубических гипсовых изделий с геоэкозащитными свойствами размерами $2 \times 2 \times 2 \text{ см}$ для превентивной защиты грунта от ионов свинца Pb^{2+} на модельном участке рассчитано по формуле:

$$N_{\text{г.и.}} = \frac{M_{\text{г.и.}}}{m_1} = \frac{2232,14}{10} = 223,2 \text{ шт} \approx 224 \text{ шт}.$$

где m_1 – средняя масса одного кубического гипсового изделия с геоэкозащитными свойствами размерами $2 \times 2 \times 2 \text{ см}$; $m_1 = 10 \text{ г}$.

В течение 3 месяцев проводился мониторинг грунта на модельном участке. Анализ водных вытяжек грунта модельного участка, проведённый ионоселективным способом, показал постепенное снижение концентрации ионов свинца в 10 раз. Остаточная концентрация ионов свинца после геоэкозащитного гипсования составляла $5,0 \text{ мг/кг}$, что соответствует нормам ПДК для почв по свинцу.

Профессор кафедры «Инженерная химия и естествознание» ПГУПС

М.В. Шершнева

Аспирант кафедры «Инженерная химия и естествознание» ПГУПС

А. Б. Бобровник

Приложение Д. Акт № 1 от 5 июня 2017 года

«УТВЕРЖДАЮ»
 Директор
 ООО «Строительная компания «Выдрица»
 Чернаков В. А.
 05.06.2017 г.



АКТ №1

**от 5 июня 2017 года об исследовании процесса очистки загрязнённого
 грунта с нейтрализацией ионов свинца Pb^{2+} на модельном участке
 методом анионирования**

Мы, ниже подписавшиеся, аспирант кафедры «Инженерная химия и естествознание» Бобровник А. Б., д.т.н., профессор кафедры «Инженерная химия и естествознание» Шершнева М. В. составили настоящий акт о том, что 5 июня 2017 года на двух модельных участках, площадью $S=1\text{ м}^2$ каждый, в пределах земельного участка, находящегося в аренде у ООО «Строительная компания «Выдрица» для промышленных целей по адресу: Ленинградская область, Гатчинский район, пос. Выдрица, ул. Московская, 12; были выполнены работы по анионированию загрязнённого грунта с нейтрализацией ионов свинца Pb^{2+} способом инъектирования.

Для этих целей были смоделированы условия, в которых грунт на двух модельных участках представлял собой мелкий песок с модулем крупности $M_k 1,5-2,0$ мм и коэффициентом фильтрации K_f до 10 м/сут; и был искусственно загрязнён раствором нитрата свинца(II) $Pb(NO_3)_2$ с концентрацией $2 \cdot 10^{-2}$ моль экв./л.

Пробы загрязнённого грунта отбирались через 50 см из активного почвенного горизонта (0–20 см) модельных участков. Из проб, в соответствие с ГОСТ 26423-85, были приготовлены водные вытяжки, которые анализировались на содержание ионов свинца рН-метр-иономером марки «Эксперт-001» с использованием ионоселективных электродов. Средняя концентрация свинца, зарегистрированная в грунте модельных участков после искусственного загрязнения, составляла 50 мг/кг.

Затем загрязнённый грунт был обработан растворами, выбранными для процесса анионирования – пятимолярным раствором $MgSO_4$ и пятимолярным имитатом морской воды (NaCl) (далее – ИМВ).

Процесс анионирования загрязнённого грунта на модельных участках с нейтрализацией ионов свинца Pb^{2+} осуществлялся способом инъектирования пятимолярными растворами $MgSO_4$ и ИМВ в загрязнённый грунт первого и второго модельных участков соответственно.

Для анионирования загрязнённого грунта с нейтрализацией ионов свинца Pb^{2+} на каждом модельном участке были выбраны следующие условия:

- длина модельного участка $L_{м/у} = 1$ м;
- ширина модельного участка $B_{м/у} = 1$ м;

- глубина активного почвенного загрязнения модельного участка $h_{м/у} = 0,2$ м.

Объем грунта для обработки методом анионирования с нейтрализацией ионов свинца Pb^{2+} для каждого из двух модельных участков составлял:

$$V_{\text{грунта}} = L_{м/у} \cdot B_{м/у} \cdot h_{м/у} = 1 \cdot 1 \cdot 0,2 = 0,2 \text{ м}^3$$

Исходя из подобранной в лабораторных условиях оптимальной дозы, объём раствора для анионирования загрязнённого грунта выбранного объёма с нейтрализацией ионов свинца Pb^{2+} был рассчитан по формуле:

$$V_{p-ра} = m_{з.г.} \cdot d(p-ра), \text{ мл}$$

где $m_{з.г.}$ – масса грунта, загрязнённого ионами свинца Pb^{2+} , г;

$d(p-ра)$ – оптимальная доза пятимольного раствора для процесса анионирования загрязнённых почв и грунтов с нейтрализацией ионов свинца Pb^{2+} , подобранная в лабораторных условиях: $d(MgSO_4) = 7 \text{ мл/100 г}$; $d(ИМВ) = 10 \text{ мл/100 г}$.

Масса грунта, загрязнённого ионами свинца Pb^{2+} , составляла:

$$m_{з.г.} = V_{\text{грунта}} \cdot \rho_{\text{грунта}} = 0,2 \cdot 1250 = 250 \text{ кг} = 250\,000 \text{ г.}$$

где $\rho_{\text{грунта}}$ – плотность грунта, кг/м^3 . Плотность грунта модельного участка принята как $\rho_{\text{грунта}} = 1,25 \text{ г/см}^3 = 1250 \text{ кг/м}^3$;

Тогда

$$V_{MgSO_4} = 250\,000 \cdot 7/100 = 17\,500 \text{ мл} = 17,5 \text{ л.}$$

$$V_{ИМВ} = 250\,000 \cdot 10/100 = 25\,000 \text{ мл} = 25,0 \text{ л.}$$

Два модельных участка были обработаны способом инъектирования с использованием рассматриваемых растворов - $MgSO_4$ и ИМВ.

Анализ водных вытяжек грунтов двух обработанных участков, проведённый ионоселективным способом, показал снижение концентрации свинца в 10 раз. Остаточная концентрация составляет 5,0 мг/кг , что соответствует нормам ПДК для почв по свинцу.

Профессор кафедры «Инженерная химия и естествознание» ПГУПС

М.В. Шершнева

Аспирант кафедры «Инженерная химия и естествознание» ПГУПС

А. Б. Бобровник

Приложение Е. Акт № 2 от 3 июля 2017 года

«УТВЕРЖДАЮ»

 Директор
 ООО «Строительная компания «Выдрица»
 Чернаков В. А.
 _____ 2017 г.



АКТ №2

от 3 июля 2017 года об исследовании процесса очистки загрязнённого грунта с нейтрализацией ионов свинца Pb^{2+} на модельном участке методом анионирования

Мы, ниже подписавшиеся, аспирант кафедры «Инженерная химия и естествознание» Бобровник А. Б., д.т.н., профессор кафедры «Инженерная химия и естествознание» Шершнева М. В. составили настоящий акт о том, что 3 июля 2017 года на двух модельных участках, площадью $S=1 \text{ м}^2$ каждый, в пределах земельного участка, находящегося в аренде у ООО «Строительная компания «Выдрица» для промышленных целей по адресу: Ленинградская область, Гатчинский район, пос. Вырица, ул. Московская, 12; были выполнены работы по анионированию загрязнённого грунта с нейтрализацией ионов свинца Pb^{2+} способом орошения.

Для этих целей были смоделированы условия, в которых грунт на двух модельных участках представлял собой мелкий песок с модулем крупности M_k 1,5–2,0 мм и коэффициентом фильтрации K_f до 10 м/сут; и был искусственно загрязнён раствором нитрата свинца(II) $Pb(NO_3)_2$ с концентрацией $2 \cdot 10^{-2}$ моль экв./л.

Пробы загрязнённого грунта отбирались через 50 см из активного почвенного горизонта (0–20 см) модельных участков. Из проб, в соответствие с ГОСТ 26423-85, были приготовлены водные вытяжки, которые анализировались на содержание ионов свинца рН-метр-иономером марки «Эксперт-001» с использованием ионоселективных электродов. Средняя концентрация свинца, зарегистрированная в грунте модельных участков после искусственного загрязнения, составляла 50 мг/кг.

Затем загрязнённый грунт был обработан растворами, выбранными для процесса анионирования – пятимолярным раствором $MgSO_4$ и пятимолярным имитатом морской воды (NaCl) (далее – ИМВ).

Процесс анионирования загрязнённого грунта на модельных участках с нейтрализацией ионов свинца Pb^{2+} осуществлялся способом орошения пятимолярными растворами $MgSO_4$ и ИМВ загрязнённого грунта первого и второго модельных участков соответственно.

Для анионирования загрязнённого грунта с нейтрализацией ионов свинца Pb^{2+} на каждом модельном участке были выбраны следующие условия:

- длина модельного участка $L_{м/у} = 1$ м;
- ширина модельного участка $B_{м/у} = 1$ м;
- глубина активного почвенного загрязнения модельного участка $h_{м/у} = 0,2$ м.

Объем грунта для обработки методом анионирования с нейтрализацией ионов свинца Pb^{2+} для каждого из двух модельных участков составлял:

$$V_{\text{грунта}} = L_{м/у} \cdot B_{м/у} \cdot h_{м/у} = 1 \cdot 1 \cdot 0,2 = 0,2 \text{ м}^3$$

Исходя из подобранной в лабораторных условиях оптимальной дозы, объём раствора для анионирования загрязнённого грунта выбранного объёма с нейтрализацией ионов свинца Pb^{2+} был рассчитан по формуле:

$$V_{p-pa} = m_{з.з.} \cdot d(p-pa), \text{ мл}$$

где $m_{з.з.}$ – масса грунта, загрязнённого ионами свинца Pb^{2+} , г;

$d(p-pa)$ – оптимальная доза пятимольного раствора для процесса анионирования загрязнённых почв и грунтов с нейтрализацией ионов свинца Pb^{2+} , подобранная в лабораторных условиях: $d(MgSO_4) = 7$ мл/100 г; $d(ИМВ) = 10$ мл/100 г.

Масса грунта, загрязнённого ионами свинца Pb^{2+} , составляла:

$$m_{з.з.} = V_{\text{грунта}} \cdot \rho_{\text{грунта}} = 0,2 \cdot 1250 = 250 \text{ кг} = 250\,000 \text{ г.}$$

где $\rho_{\text{грунта}}$ – плотность грунта, кг/м^3 . Плотность грунта модельного участка принята как $\rho_{\text{грунта}} = 1,25 \text{ г/см}^3 = 1250 \text{ кг/м}^3$;

Тогда

$$V_{MgSO_4} = 250\,000 \cdot 7/100 = 17\,500 \text{ мл} = 17,5 \text{ л.}$$

$$V_{ИМВ} = 250\,000 \cdot 10/100 = 25\,000 \text{ мл} = 25,0 \text{ л.}$$

Два модельных участка были обработаны способом орошения с использованием рассматриваемых растворов - $MgSO_4$ и ИМВ.

Анализ водных вытяжек грунтов двух обработанных участков, проведённый ионоселективным способом, показал снижение концентрации свинца в 10 раз. Остаточная концентрация составляет 5,0 мг/кг, что соответствует нормам ПДК для почв по свинцу.

Профессор кафедры «Инженерная химия и естествознание» ПГУПС

М.В. Шершнева

Аспирант кафедры «Инженерная химия и естествознание» ПГУПС

А. Б. Бобровник

Приложение Ж. Эколого-экономическая оценка технологических решений по обезвреживанию ИТМ

Ж.1 Оценка качества предложенных технологических решений по обезвреживанию ИТМ методом расчёта индекса PQ

В соответствии с методикой [179] была проведена качественная оценка предложенных технологических решений по обезвреживанию ионов тяжелых металлов при санации и рекультивации техногенно измененных дисперсных грунтов с использованием обнаруженных, изученных и доказанных обезвреживающих свойств магнезиального и гипсового камня (чистого и модифицированного), а также природных минеральных растворов в виде природных вод сульфатного класса магниевой группы и морской воды на основе рейтингового метода расчёта индекса PQ, разработанного и внедренного профессорами Сватовской Л.Б., Титовой Т.С., Бабак Н.А. (ПГУПС).

Алгоритм расчёта индекса PQ

Этап 1. Выбор объектов исследования (ОИ)

В диссертационной работе выбраны следующие ОИ:

- Превентивное решение с использованием гипсового камня ($n = 1$);
- Ликвидационное решение с использованием инъектирования ($n = 2$);
- Ликвидационное решение с использованием орошения ($n = 3$);
- Утилизация загрязнённого грунта на полигоны ($n = 4$).

Этап 2. Выбор аспектов сравнения (АС) ОИ. Значимость АС

В диссертационной работе выбраны следующие АС:

- Геоэкозащитный аспект ($j = 1$);
- Технологический аспект ($j = 2$);
- Экономический аспект ($j = 3$);
- Эксплуатационный аспект ($j = 4$).

Значимость АС Z_j в %-х указана в таблице Ж.1.1.

Таблица Ж.1.1 – Значимость АС Z_j

АС	Значимость АС, %
Геоэкозащитный	$Z_1 = 50\%$
Технологический	$Z_2 = 10\%$
Экономический	$Z_3 = 30\%$
Эксплуатационный	$Z_4 = 10\%$

Этап 3. Выбор свойств для АС ОИ. Значимость свойств АС

Выбранные свойства для каждого АС и определение их значимости приведены в таблице Ж.1.2.

Таблица Ж.1.2 – Свойства АС и их значимость Z_{jk}

АС	Свойства АС	Значимость свойств АС, %
Геоэкозащитный ($j = 1$)	1) Необходимость восполнения земляных ресурсов (компенсирование недостатка чистым грунтом при утилизации загрязнённого на полигон) ($k = 1$)	$Z_{1,1} = 34\%$
	2) Образование отходов ($k = 2$)	$Z_{1,2} = 33\%$
	3) Вторичное загрязнение (близлежащих территорий вокруг полигона при получении полигоном загрязнённого грунта) ($k = 3$)	$Z_{1,3} = 33\%$
Технологический ($j = 2$)	1) Возможность превентивной геоэкозащиты (с учётом времени обезвреживающего воздействия) ($k = 1$)	$Z_{2,1} = 50\%$
	2) Необходимость использования дополнительных машин и механизмов ($k = 2$)	$Z_{2,2} = 50\%$
Экономический ($j = 3$)	1) Стоимость очистки (в пересчёте на активный материал) ($k = 1$)	$Z_{3,1} = 50\%$
	2) Стоимость земляных ресурсов ($k = 2$)	$Z_{3,2} = 50\%$
Эксплуатационный ($j = 4$)	1) Доступность реагентов ($k = 1$)	$Z_{4,1} = 25\%$
	2) Удалённость полигонов (для захоронения отходов) ($k = 2$)	$Z_{4,2} = 25\%$
	3) Эффективность очистки ($k = 3$)	$Z_{4,3} = 25\%$
	4) Возможность озеленения за счёт прироста биомассы ($k = 4$)	$Z_{4,4} = 25\%$

Этап 4. Определение индексов PQ_{jk}^n для свойств АС ОИ

Этап 4.1. Геоэкозащитный АС

Этап 4.1.1. Для свойства «Необходимость восполнения земляных ресурсов» ($k = 1$) геоэкозащитного АС ($j = 1$) рассчитан индекс PQ_{jk}^n выбранных ОИ ($n = 1, 2, 3, 4$), т. е. определены значения $PQ_{1,1}^n$ ($PQ_{1,1}^1; PQ_{1,1}^2; PQ_{1,1}^3; PQ_{1,1}^4$) в порядке, представленном ниже:

1) Для ($k = 1$) взят интервал значений от 0 до 100%, считая, что 100%-ный вывоз загрязнённого грунта на полигон и компенсирование возникнувшего недостатка чистым грунтом является наихудшим значением, а наилучшее значение соответствует 0%. Лучшему значению (0%) присвоено значение 1, худшему значению (100%) – значение 0. Лучшее значение, в данном случае, совпадает с левой границей интервала.

Заданный интервал разбит между 0 и 100% на два равных диапазона для репрезентативного отражения падения качества. Считается, что качество повышается к левой границе диапазона.

Коэффициенту падения качества (КПК) присвоены в каждом диапазоне значения 1 и 2 соответственно:

1-й диапазон: 0 – 50%, $KPK_1 = 1$;

2-й диапазон: 50 – 100%, $KPK_2 = 2$.

2) Коэффициент нормирования интервала K_d рассчитан по формуле Ж.1.1:

$$K_d = \sum KPK_i (D_{\text{прав.}i} - D_{\text{лев.}i}), \quad (\text{Ж.1.1})$$

где KPK_i – коэффициент падения качества в i -м диапазоне;

$D_{\text{прав.}i}$ – значение правой границы диапазона;

$D_{\text{лев.}i}$ – значение левой границы диапазона.

$$K_d = 1 \cdot (50 - 0) + 2 \cdot (100 - 50) = 150$$

Коэффициент нормирования каждого диапазона K_{id} рассчитан по формуле Ж.1.2:

$$K_{id} = \frac{KPK_i}{K_d} \quad (\text{Ж.1.2})$$

$$K_{1d} = \frac{1}{150} = 0,007; \quad K_{2d} = \frac{2}{150} = 0,013.$$

Индекс качества правой границы диапазона $PQ_{\text{прав. id}}$ рассчитан по формуле Ж.1.3:

$$PQ_{\text{прав. id}} = PQ_{\text{лев. id}} - (D_{\text{прав. i}} - D_{\text{лев. i}}) \cdot K_{id}, \quad (\text{Ж.1.3})$$

где $PQ_{\text{лев. id}}$ – индекс качества левой границы диапазона.

Для первого диапазона индекс качества левой границы диапазона $PQ_{\text{лев. id}}$ совпадает с лучшим значением интервала и равен 1:

$$PQ_{1d} = 1 - (50 - 0) \cdot 0,007 = 0,65$$

Для второго диапазона индекс качества левой границы диапазона совпадает с PQ_{1d} :

$$PQ_{2d} = 0,65 - (100 - 50) \cdot 0,013 = 0$$

Расчетные значения PQ_{id} для всех диапазонов интервала сведены в таблицу Ж.1.3.

Таблица Ж.1.3 – PQ_{id} для всех диапазонов интервала

Границы по ($k = 1$)	PQ_{id}
0	1
50	0,65
100	0

На рисунке Ж.1.1 представлен график падения качества (ГПК) для ($k = 1$) геоэкозащитного АС, %, построенный по результатам расчетов:

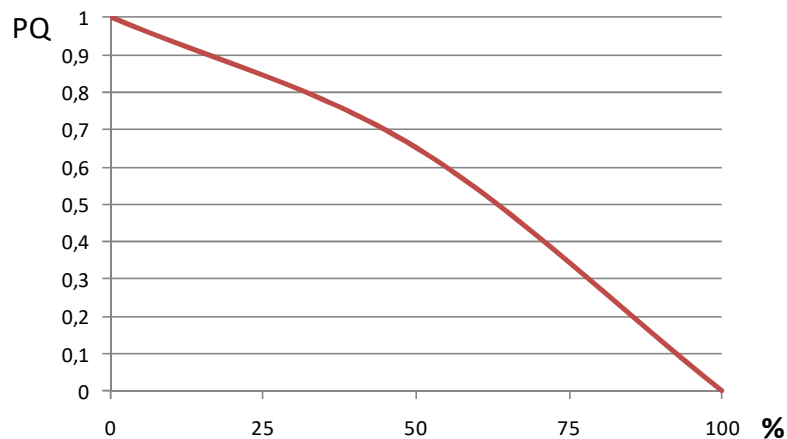


Рисунок Ж.1.1 – ГПК для ($k = 1$) геоэкозащитного АС

По графику получены индексы PQ_{jk}^n для свойства ($k = 1$) для каждого ОИ геоэкозащитного АС и сведены в таблицу Ж.1.4.

Таблица Ж.1.4 – Индексы PQ_{jk}^n для свойства ($k = 1$)

ОИ	PQ_{jk}^n
Превентивное решение с использованием гипсового камня ($n = 1$)	$PQ_{1,1}^1 = 1$
Ликвидационное решение с использованием инъектирования ($n = 2$)	$PQ_{1,1}^2 = 1$
Ликвидационное решение с использованием орошения ($n = 3$)	$PQ_{1,1}^3 = 1$
Утилизация загрязнённого грунта на полигоны ($n = 4$)	$PQ_{1,1}^4 = 0$

Определение индексов PQ_{jk}^n для других свойств АС ОИ выполнено аналогичным образом и представлено ниже. Для каждого из свойств определены интервал значений и лучшее значение для заданного интервала. Заданный интервал разбит на два равных диапазона для репрезентативного отражения падения качества. Считается, что качество повышается к той границе диапазона, с которой совпадает лучшее значение свойства. Каждому диапазону присвоен КПК. Значения КПК, согласно [179], располагают в порядке ухудшения качества.

Этап 4.1.2.

1) Для ($k = 2$) принято, что 100%-ное образование отходов, происходящее при вывозе загрязнённого грунта на полигон, является наихудшим значением, а наилучшее значение соответствует 0%.

$0\% = 1; 100\% = 0 \rightarrow$ лучшее значение совпадает с левой границей.

1-й диапазон: 0 – 50%, $KPK_1 = 1$;

2-й диапазон: 50 – 100%, $KPK_2 = 2$.

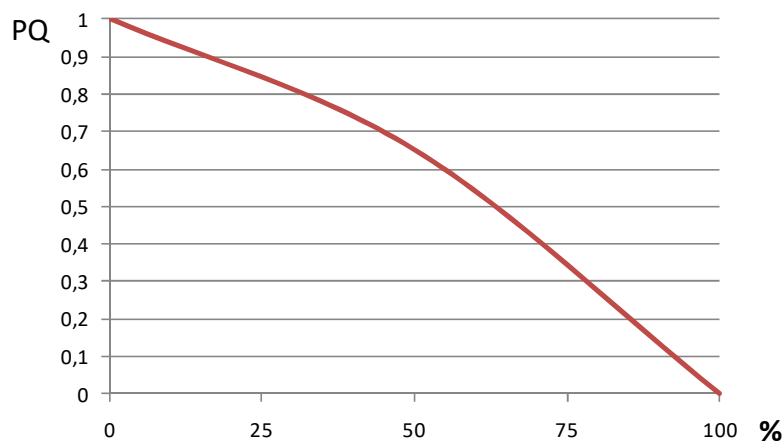
2) $K_d = 1 \cdot (50 - 0) + 2 \cdot (100 - 50) = 150$

$K_{1d} = \frac{1}{150} = 0,007; K_{2d} = \frac{2}{150} = 0,013.$

$PQ_{1d} = 1 - (50 - 0) \cdot 0,007 = 0,65; PQ_{2d} = 0,65 - (100 - 50) \cdot 0,013 = 0$

Таблица Ж.1.5 – PQ_{id} для всех диапазонов интервала

Границы по ($k = 2$)	PQ_{id}
0	1
50	0,65
100	0

Рисунок Ж.1.2 – ГПК для ($k = 2$) геоэкозащитного АСТаблица Ж.1.6 – Индексы PQ_{jk}^n для свойства ($k = 2$)

ОИ	PQ_{jk}^n
Превентивное решение с использованием гипсового камня ($n = 1$)	$PQ_{1,2}^1 = 1$
Ликвидационное решение с использованием инъектирования ($n = 2$)	$PQ_{1,2}^2 = 1$
Ликвидационное решение с использованием орошения ($n = 3$)	$PQ_{1,2}^3 = 1$
Утилизация загрязнённого грунта на полигоны ($n = 4$)	$PQ_{1,2}^4 = 0$

Этап 4.1.3.

1) Для ($k = 3$) принято, что 100%-ный вывоз загрязнённого грунта на полигон и, как следствие, вторичное загрязнение близлежащих территорий вокруг полигона, является наихудшим значением, а наилучшее значение соответствует 0%.

$0\% = 1$; $100\% = 0 \rightarrow$ лучшее значение совпадает с левой границей.

1-й диапазон: $0 - 50\%$, $KPK_1 = 1$;

2-й диапазон: $50 - 100\%$, $KPK_2 = 2$.

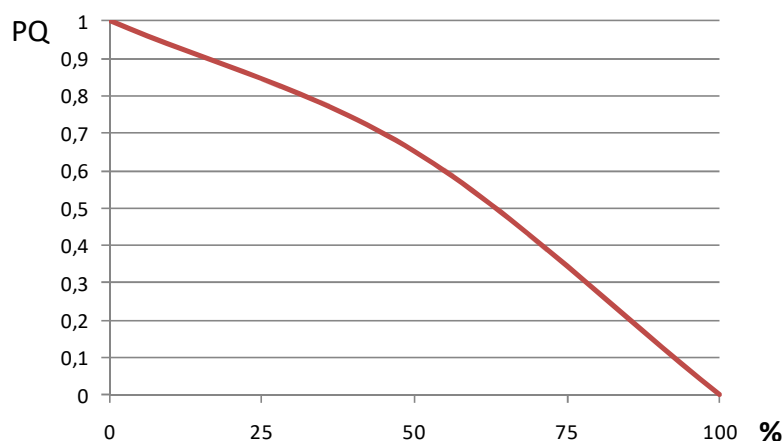
2) $K_d = 1 \cdot (50 - 0) + 2 \cdot (100 - 50) = 150$

$K_{1d} = \frac{1}{150} = 0,007$; $K_{2d} = \frac{2}{150} = 0,013$.

$PQ_{1d} = 1 - (50 - 0) \cdot 0,007 = 0,65$; $PQ_{2d} = 0,65 - (100 - 50) \cdot 0,013 = 0$

Таблица Ж.1.7 – PQ_{id} для всех диапазонов интервала

Границы по ($k = 3$)	PQ_{id}
0	1
50	0,65
100	0

Рисунок Ж.1.3 – ГПК для ($k = 3$) геоэкозащитного АСТаблица Ж.1.8 – Индексы PQ_{jk}^n для свойства ($k = 3$)

ОИ	PQ_{jk}^n
Превентивное решение с использованием гипсового камня ($n = 1$)	$PQ_{1,3}^1 = 1$
Ликвидационное решение с использованием инъектирования ($n = 2$)	$PQ_{1,3}^2 = 1$
Ликвидационное решение с использованием орошения ($n = 3$)	$PQ_{1,3}^3 = 1$
Утилизация загрязнённого грунта на полигоны ($n = 4$)	$PQ_{1,3}^4 = 0$

В таблице Ж.1.9 приведены значения PQ_{jk}^n для свойств геоэкозащитного АС.

Таблица Ж.1.9 – Индексы PQ_{jk}^n геоэкозащитного АС

Свойства	Значения индексов PQ_{jk}^n для технологических решений			
	($n = 1$)	($n = 2$)	($n = 3$)	($n = 4$)
($k = 1$)	1	1	1	0
($k = 2$)	1	1	1	0
($k = 3$)	1	1	1	0

Этап 4.2. Технологический АС

Этап 4.2.1.

1) Для ($k = 1$) принято, что 100%-ная возможность превентивной геоэкозащиты (с учётом времени обезвреживающего воздействия) является наилучшим значением, а наихудшее значение соответствует 0%.

$100\% = 1$; $0\% = 0 \rightarrow$ лучшее значение совпадает с правой границей.

1-й диапазон: 0 – 50%, $KPK_1 = 2$;

2-й диапазон: 50 – 100%, $KPK_2 = 1$.

2) $K_d = 2 \cdot (50 - 0) + 1 \cdot (100 - 50) = 150$

$$K_{1d} = \frac{2}{150} = 0,013; K_{2d} = \frac{1}{150} = 0,007.$$

Индекс качества левой границы диапазона $PQ_{лев. id}$ рассчитан по формуле Ж.1.4:

$$PQ_{лев. id} = PQ_{прав. id} - (D_{прав. i} - D_{лев. i}) \cdot K_{id}, \quad (Ж.1.4)$$

где $PQ_{прав. id}$ – индекс качества правой границы диапазона.

$$PQ_{2d} = 1 - (100 - 50) \cdot 0,007 = 0,65; PQ_{1d} = 0,65 - (50 - 0) \cdot 0,013 = 0$$

Таблица Ж.1.10 – PQ_{id} для всех диапазонов интервала

Границы по (k = 1)	PQ_{id}
0	0
50	0,65
100	1

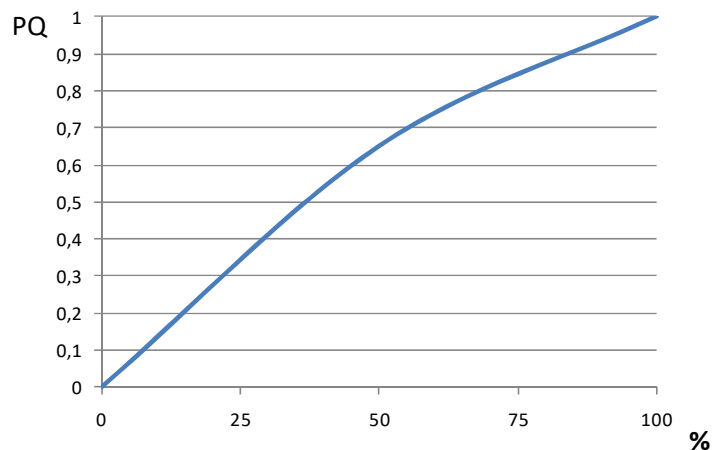


Рисунок Ж.1.4 – ГПК для (k = 1) технологического АС

Таблица Ж.1.11 – Индексы PQ_{jk}^n для свойства (k = 1)

ОИ	PQ_{jk}^n
Превентивное решение с использованием гипсового камня (n = 1)	$PQ_{2,1}^1 = 1$
Ликвидационное решение с использованием инъектирования (n = 2)	$PQ_{2,1}^2 = 0$
Ликвидационное решение с использованием орошения (n = 3)	$PQ_{2,1}^3 = 0$
Утилизация загрязнённого грунта на полигоны (n = 4)	$PQ_{2,1}^4 = 0$

Этап 4.2.2.

1) Для (k = 2) принято, что 100%-ная необходимость использования дополнительных машин и механизмов в предлагаемых технологических решениях является наихудшим значением, а наилучшее значение соответствует 0%.

0% = 1; 100% = 0 → лучшее значение совпадает с левой границей.

1-й диапазон: 0 – 50%, $KPK_1 = 1$;

2-й диапазон: 50 – 100%, $KPK_2 = 2$.

$$2) K_d = 1 \cdot (50 - 0) + 2 \cdot (100 - 50) = 150$$

$$K_{1d} = \frac{1}{150} = 0,007; K_{2d} = \frac{2}{150} = 0,013.$$

$$PQ_{1d} = 1 - (50 - 0) \cdot 0,007 = 0,65; PQ_{2d} = 0,65 - (100 - 50) \cdot 0,013 = 0$$

Таблица Ж.1.12 – PQ_{id} для всех диапазонов интервала

Границы по ($k = 2$)	PQ_{id}
0	1
50	0,65
100	0

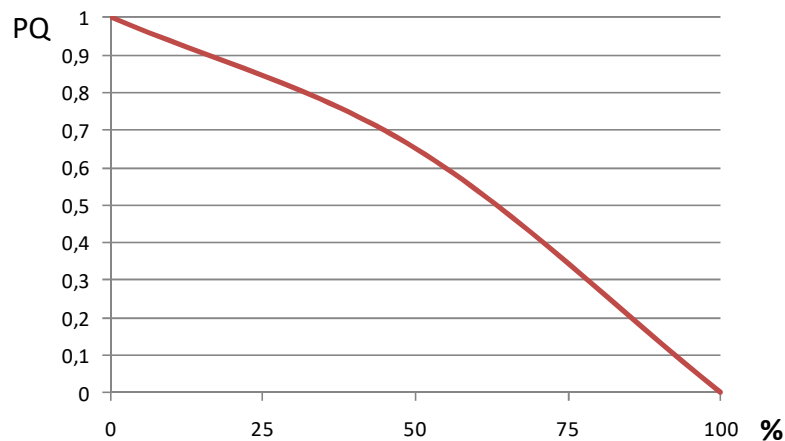


Рисунок Ж.1.5 – ГПК для ($k = 2$) технологического АС

Таблица Ж.1.13 – Индексы PQ_{jk}^n для свойства ($k = 2$)

ОИ	PQ_{jk}^n
Превентивное решение с использованием гипсового камня ($n = 1$)	$PQ_{2,2}^1 = 0,5$
Ликвидационное решение с использованием инъектирования ($n = 2$)	$PQ_{2,2}^2 = 0,5$
Ликвидационное решение с использованием орошения ($n = 3$)	$PQ_{2,2}^3 = 0,5$
Утилизация загрязнённого грунта на полигоны ($n = 4$)	$PQ_{2,2}^4 = 0,5$

В таблице Ж.1.14 приведены значения PQ_{jk}^n для свойств технологического АС.

Таблица Ж.1.14 – Индексы PQ_{jk}^n технологического АС

Свойства	Значения индексов PQ_{jk}^n для технологических решений			
	(n = 1)	(n = 2)	(n = 3)	(n = 4)
(k = 1)	1	0	0	0
(k = 2)	0,5	0,5	0,5	0,5

Этап 4.3. Экономический АС

Этап 4.3.1.

1) Для (k = 1) принят интервал значений от 0 до 3000 руб., считая, что затраты в 3000 руб. на 1 тонну техногенно измененного грунта, загрязненную ионами тяжелых металлов (например, ионами свинца), являются наихудшим значением, а наилучшее значение соответствует 0 руб.

0 руб. = 1; 3000 руб. = 0 → лучшее значение совпадает с левой границей.

В превентивном технологическом решении по обезвреживанию ИТМ (например, с использованием гипсового камня (n = 1) (Акт внедрения №3)) для обезвреживания ионов свинца в 1 тонне загрязнённого техногенно измененного грунта, необходимо внести до 10 кг гипсового камня (чистого). Анализ закупочных оптовых цен показал, что по СПб и ЛО среднее значение стоимости 1 кг гипсового материала составляет 10 рублей. Таким образом, стоимость очистки 1 тонны техногенно измененного грунта от ионов свинца с использованием превентивного технологического решения в пересчёте на активный материал составит 100 руб. Учитывая, что гипсовый камень может быть использован в виде отходов (например, отходы медицины, отходы целлюлозно-бумажной промышленности, отходы строительной и ювелирной отраслей), стоимость очистки оценена в 0 рублей.

В ликвидационных технологических решениях с использованием инъектирования (n = 2) (Акт внедрения №1) и с использованием орошения (n = 3) (Акт внедрения №2) для обезвреживания ионов свинца в 1 тонне загрязнённого техногенно измененного грунта, необходимо до 42 кг $MgSO_4$ в сухом виде (для приготовления $S^{Mg_{II}}$) и до 30 кг морской соли (для приготовления морской воды). Анализ закупочных оптовых цен показал, что по СПб и ЛО среднее значение

стоимости 1 кг $MgSO_4$ составляет 35 рублей, в свою очередь стоимость 1 кг морской соли составляет 30 рублей. Таким образом, стоимость очистки 1 тонны техногенно измененного грунта от ионов свинца с использованием ликвидационных технологических решений в пересчёте на активный материал составит от 1000 до 1500 рублей.

Среднее значение стоимости вывоза с погрузкой ($n = 4$) 1 тонны загрязнённого техногенно измененного грунта на полигоны в СПб и ЛО составляет 3000 руб./рейс.

Заданный интервал разбит между 0 и 3000 рублей на два равных диапазона:

1-й диапазон: 0 – 1500 рублей, $KPK_1 = 1$;

2-й диапазон: 1500 – 3000 рублей, $KPK_2 = 2$.

$$2) K_d = 1 \cdot (1500 - 0) + 2 \cdot (3000 - 1500) = 4500$$

$$K_{1d} = \frac{1}{4500} = 0,00022; K_{2d} = \frac{2}{4500} = 0,00044.$$

$$PQ_{1d} = 1 - (1500 - 0) \cdot 0,00022 = 0,67; PQ_{2d} = 0,67 - (3000 - 1500) \cdot 0,00044 = 0$$

Таблица Ж.1.15 – PQ_{id} для всех диапазонов интервала

Границы по ($k = 1$)	PQ_{id}
0	1
1500	0,67
3000	0

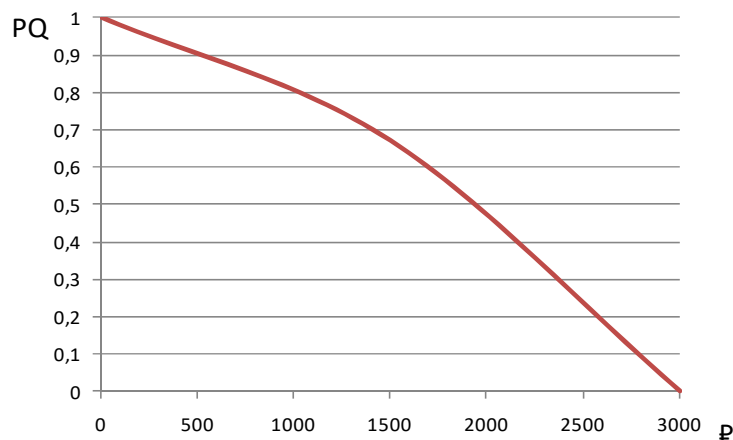


Рисунок Ж.1.6 – ГПК для ($k = 1$) экономического АС

Таблица Ж.1.16 – Индексы PQ_{jk}^n для свойства ($k = 1$)

ОИ	PQ_{jk}^n
Превентивное решение с использованием гипсового камня ($n = 1$)	$PQ_{3,1}^1 = 1$
Ликвидационное решение с использованием инъектирования ($n = 2$)	$PQ_{3,1}^2 = 0,75$
Ликвидационное решение с использованием орошения ($n = 3$)	$PQ_{3,1}^3 = 0,75$
Утилизация загрязнённого грунта на полигоны ($n = 4$)	$PQ_{3,1}^4 = 0$

Этап 4.3.2.

1) Для ($k = 2$) принято, что 100%-ный вывоз загрязнённого техногенно измененного грунта на полигон (затраты на вывоз в денежном эквиваленте) является наихудшим значением, а наилучшее значение соответствует 0% (сохранение земляных ресурсов не изъятыми).

0% = 1; 100% = 0 → лучшее значение совпадает с левой границей.

1-й диапазон: 0 – 50%, $KPK_1 = 1$;

2-й диапазон: 50 – 100%, $KPK_2 = 2$.

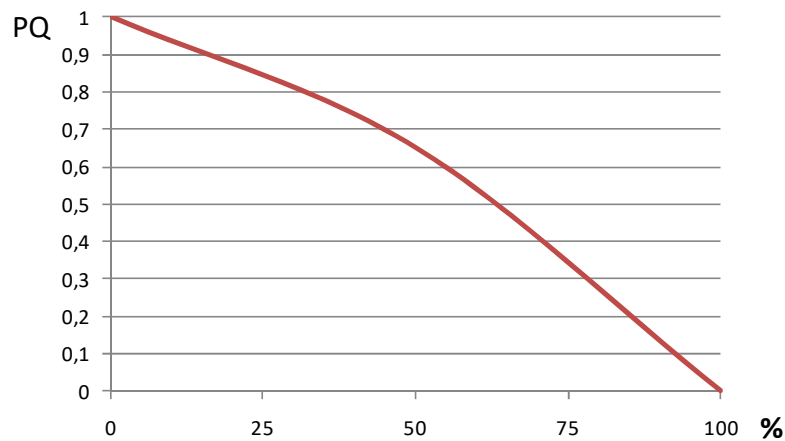
2) $K_d = 1 \cdot (50 - 0) + 2 \cdot (100 - 50) = 150$

$K_{1d} = \frac{1}{150} = 0,007$; $K_{2d} = \frac{2}{150} = 0,013$.

$PQ_{1d} = 1 - (50 - 0) \cdot 0,007 = 0,65$; $PQ_{2d} = 0,65 - (100 - 50) \cdot 0,013 = 0$

Таблица Ж.1.17 – PQ_{id} для всех диапазонов интервала

Границы по ($k = 2$)	PQ_{id}
0	1
50	0,65
100	0

Рисунок Ж.1.7 – ГПК для ($k = 2$) экономического АСТаблица Ж.1.18 – Индексы PQ_{jk}^n для свойства ($k = 2$)

ОИ	PQ_{jk}^n
Превентивное решение с использованием гипсового камня ($n = 1$)	$PQ_{3,2}^1 = 1$
Ликвидационное решение с использованием инъектирования ($n = 2$)	$PQ_{3,2}^2 = 1$
Ликвидационное решение с использованием орошения ($n = 3$)	$PQ_{3,2}^3 = 1$
Утилизация загрязнённого грунта на полигоны ($n = 4$)	$PQ_{3,2}^4 = 0$

В таблице Ж.1.19 приведены значения PQ_{jk}^n для свойств экономического АС.

Таблица Ж.1.19 – Индексы PQ_{jk}^n экономического аспекта

Свойства	Значения индексов PQ_{jk}^n для технологических решений			
	($n = 1$)	($n = 2$)	($n = 3$)	($n = 4$)
($k = 1$)	1	0,75	0,75	0
($k = 2$)	1	1	1	0

Этап 4.4. Эксплуатационный АС

Этап 4.4.1.

1) Для ($k = 1$) принято, что 100%-ная доступность реагентов в СПб и ЛО является наилучшим значением, а наихудшее значение соответствует 0% (реагенты не доступны).

100% = 1; 0% = 0 → лучшее значение совпадает с правой границей.

В силу того, что гипсовый камень может быть использован в виде отходов, его доступность оценена в 100%. Доступность $MgSO_4$ в сухом виде (для

приготовления $S^{Mg_{II}}$) и морской соли (для приготовления морской воды) оценена в 70%. Для вывоза загрязнённого грунта на полигоны реагенты не требуются.

1-й диапазон: 0 – 50%, $KPK_1 = 2$;

2-й диапазон: 50 – 100%, $KPK_2 = 1$.

$$2) K_d = 2 \cdot (50 - 0) + 1 \cdot (100 - 50) = 150$$

$$K_{1d} = \frac{2}{150} = 0,013; K_{2d} = \frac{1}{150} = 0,007.$$

$$PQ_{2d} = 1 - (100 - 50) \cdot 0,007 = 0,65; PQ_{1d} = 0,65 - (50 - 0) \cdot 0,013 = 0$$

Таблица Ж.1.20 – PQ_{id} для всех диапазонов интервала

Границы по ($k = 1$)	PQ_{id}
0	0
50	0,65
100	1

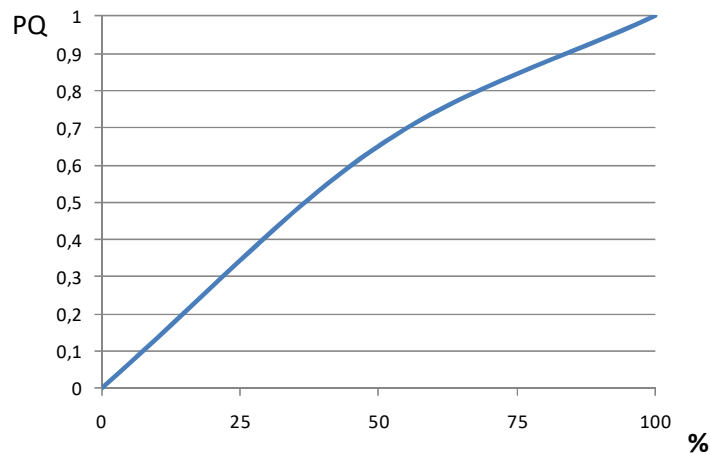


Рисунок Ж.1.8 – ГПК для ($k = 1$) эксплуатационного АС

Таблица Ж.1.21 – Индексы PQ_{jk}^n для свойства ($k = 1$)

ОИ	PQ_{jk}^n
Превентивное решение с использованием гипсового камня ($n = 1$)	$PQ_{4,1}^1 = 1$
Ликвидационное решение с использованием инъектирования ($n = 2$)	$PQ_{4,1}^2 = 0,8$
Ликвидационное решение с использованием орошения ($n = 3$)	$PQ_{4,1}^3 = 0,8$
Утилизация загрязнённого грунта на полигоны ($n = 4$)	$PQ_{4,1}^4 = 1$

Этап 4.4.2.

1) Для ($k = 2$) принято, что удалённость полигонов свыше 100 км от места проведения работ по обеззараживанию техногенно измененного грунта от ИТМ является наихудшим значением, а наилучшее значение соответствует удалённости в 0 км. В том случае если удалённость полигонов не оказывает влияния на осуществление технологического решения (утилизация загрязнённого грунта на полигоны не требуется), то $PQ_{jk}^n = 1$ (лучшее значение).

Литературный анализ показал, что наиболее удобно расположенные полигоны находятся в радиусе 50 км от центра СПб (Приложение И).

0 км = 1; 100 км = 0 → лучшее значение совпадает с левой границей.

1-й диапазон: 0 – 50 км, $KPK_1 = 1$;

2-й диапазон: 50 – 100 км, $KPK_2 = 2$.

2) $K_d = 1 \cdot (50 - 0) + 2 \cdot (100 - 50) = 150$

$$K_{1d} = \frac{1}{150} = 0,007; K_{2d} = \frac{2}{150} = 0,013.$$

$$PQ_{1d} = 1 - (50 - 0) \cdot 0,007 = 0,65; PQ_{2d} = 0,65 - (100 - 50) \cdot 0,013 = 0$$

Таблица Ж.1.22 – PQ_{id} для всех диапазонов интервала

Границы по ($k = 2$)	PQ_{id}
0	1
50	0,65
100	0

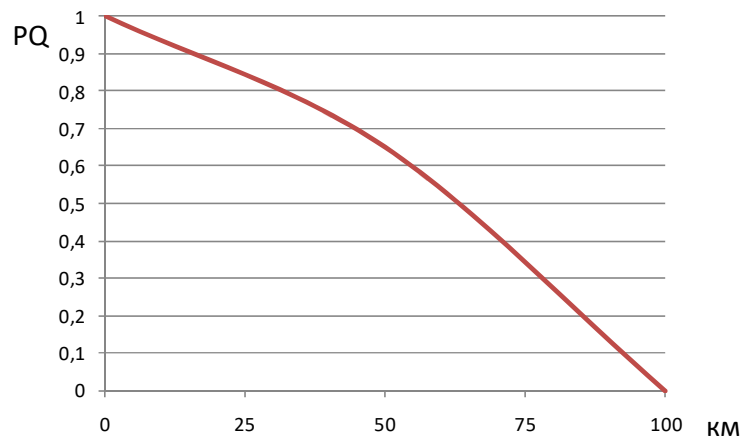


Рисунок Ж.1.9 – ГПК для ($k = 2$) эксплуатационного АС

Таблица Ж.1.23 – Индексы PQ_{jk}^n для свойства ($k = 2$)

ОИ	PQ_{jk}^n
Превентивное решение с использованием гипсового камня ($n = 1$)	$PQ_{4,2}^1 = 1$
Ликвидационное решение с использованием инъектирования ($n = 2$)	$PQ_{4,2}^2 = 1$
Ликвидационное решение с использованием орошения ($n = 3$)	$PQ_{4,2}^3 = 1$
Утилизация загрязнённого грунта на полигоны ($n = 4$)	$PQ_{4,2}^4 = 0,65$

Этап 4.4.3.

1) Для ($k = 3$) принято, что 100%-ная эффективность очистки (обезвреживание ИТМ до уровня ПДК при осуществлении технологического решения) является наилучшим значением, а наихудшее значение соответствует 0% (эффекта очистки не выявлено).

100% = 1; 0% = 0 → лучшее значение совпадает с правой границей.

1-й диапазон: 0 – 50%, $KPK_1 = 2$;

2-й диапазон: 50 – 100%, $KPK_2 = 1$.

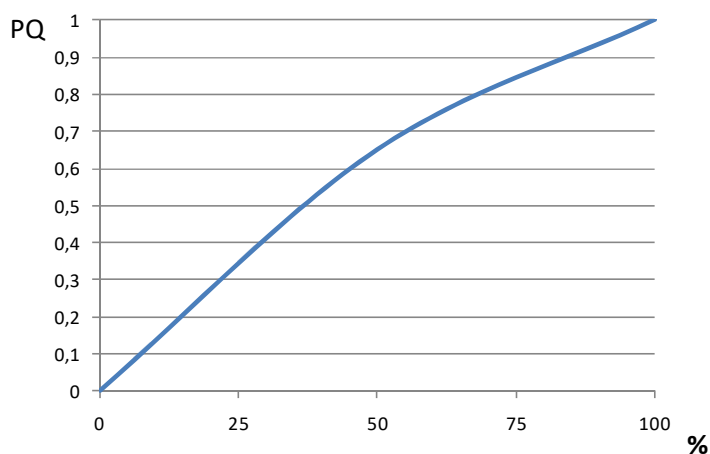
2) $K_d = 2 \cdot (50 - 0) + 1 \cdot (100 - 50) = 150$

$K_{1d} = \frac{2}{150} = 0,013$; $K_{2d} = \frac{1}{150} = 0,007$.

$PQ_{2d} = 1 - (100 - 50) \cdot 0,007 = 0,65$; $PQ_{1d} = 0,65 - (50 - 0) \cdot 0,013 = 0$

Таблица Ж.1.24 – PQ_{id} для всех диапазонов интервала

Границы по ($k = 3$)	PQ_{id}
0	0
50	0,65
100	1

Рисунок Ж.1.10 – ГПК для ($k = 3$) эксплуатационного АСТаблица Ж.1.25 – Индексы PQ_{jk}^n для свойства ($k = 3$)

ОИ	PQ_{jk}^n
Превентивное решение с использованием гипсового камня ($n = 1$)	$PQ_{4,3}^1 = 1$
Ликвидационное решение с использованием инъектирования ($n = 2$)	$PQ_{4,3}^2 = 1$
Ликвидационное решение с использованием орошения ($n = 3$)	$PQ_{4,3}^3 = 1$
Утилизация загрязнённого грунта на полигоны ($n = 4$)	$PQ_{4,3}^4 = 1$

Этап 4.4.4.

1) Для ($k = 4$) принято, что 100%-ная возможность озеленения за счёт прироста биомассы (при внесении Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} в техногенно измененный грунт в процессе осуществления технологического решения) является наилучшим значением, а наихудшее значение соответствует 0%.

$100\% = 1$; $0\% = 0 \rightarrow$ лучшее значение совпадает с правой границей.

1-й диапазон: 0 – 50%, $\text{КПК}_1 = 2$;

2-й диапазон: 50 – 100%, $\text{КПК}_2 = 1$.

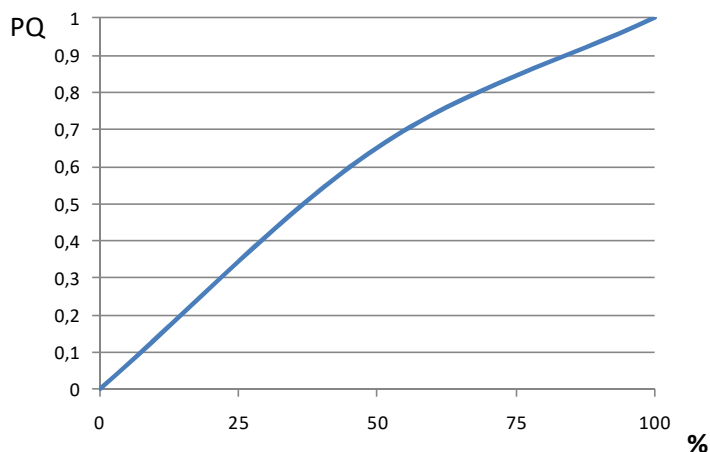
2) $\text{K}_d = 2 \cdot (50 - 0) + 1 \cdot (100 - 50) = 150$

$\text{K}_{1d} = \frac{2}{150} = 0,013$; $\text{K}_{2d} = \frac{1}{150} = 0,007$.

$\text{PQ}_{2d} = 1 - (100 - 50) \cdot 0,007 = 0,65$; $\text{PQ}_{1d} = 0,65 - (50 - 0) \cdot 0,013 = 0$

Таблица Ж.1.26 – PQ_{id} для всех диапазонов интервала

Границы по ($k = 4$)	PQ_{id}
0	0
50	0,65
100	1

Рисунок Ж.1.11 – ГПК для ($k = 4$) эксплуатационного АСТаблица Ж.1.27 – Индексы PQ_{jk}^n для свойства ($k = 4$)

ОИ	PQ_{jk}^n
Превентивное решение с использованием гипсового камня ($n = 1$)	$PQ_{4,4}^1 = 1$
Ликвидационное решение с использованием инъектирования ($n = 2$)	$PQ_{4,4}^2 = 1$
Ликвидационное решение с использованием орошения ($n = 3$)	$PQ_{4,4}^3 = 1$
Утилизация загрязнённого грунта на полигоны ($n = 4$)	$PQ_{4,4}^4 = 0$

В таблице Ж.1.28 приведены значения PQ_{jk}^n для свойств эксплуатационного АС.

Таблица Ж.1.28 – Индексы PQ_{jk}^n эксплуатационного АС

Свойства	Значения индексов PQ_{jk}^n для для технологических решений			
	($n = 1$)	($n = 2$)	($n = 3$)	($n = 4$)
($k = 1$)	1	0,8	0,8	1
($k = 2$)	1	1	1	0,65
($k = 3$)	1	1	1	1
($k = 4$)	1	1	1	0

Этап 5. Расчёт индексов PQ_j^n для АС ОИ

Индекс PQ_j^n для каждого АС ОИ рассчитан по формуле Ж.1.5:

$$PQ_j^n = \sum(Z_{jk} \cdot PQ_{jk}^n), \quad (\text{Ж.1.5})$$

где Z_{jk} – значимость свойств АС.

Этап 5.1. PQ_1^n для геоэкозащитного АС ($j = 1$):

$$(n = 1): PQ_1^1 = (0,34 \cdot 1) + (0,33 \cdot 1) + (0,33 \cdot 1) = 1;$$

$$(n = 2): PQ_1^2 = (0,34 \cdot 1) + (0,33 \cdot 1) + (0,33 \cdot 1) = 1;$$

$$(n = 3): PQ_1^3 = (0,34 \cdot 1) + (0,33 \cdot 1) + (0,33 \cdot 1) = 1;$$

$$(n = 4): PQ_1^4 = (0,34 \cdot 0) + (0,33 \cdot 0) + (0,33 \cdot 0) = 0.$$

Этап 5.2. PQ_2^n для технологического АС ($j = 2$):

$$(n = 1): PQ_2^1 = (0,5 \cdot 1) + (0,5 \cdot 0,5) = 0,75;$$

$$(n = 2): PQ_2^2 = (0,5 \cdot 0) + (0,5 \cdot 0,5) = 0,25;$$

$$(n = 3): PQ_2^3 = (0,5 \cdot 0) + (0,5 \cdot 0,5) = 0,25;$$

$$(n = 4): PQ_2^4 = (0,5 \cdot 0) + (0,5 \cdot 0,5) = 0,25.$$

Этап 5.3. PQ_3^n для экономического АС ($j = 3$):

$$(n = 1): PQ_3^1 = (0,5 \cdot 1) + (0,5 \cdot 1) = 1;$$

$$(n = 2): PQ_3^2 = (0,5 \cdot 0,75) + (0,5 \cdot 1) = 0,875;$$

$$(n = 3): PQ_3^3 = (0,5 \cdot 0,75) + (0,5 \cdot 1) = 0,875;$$

$$(n = 4): PQ_3^4 = (0,5 \cdot 0) + (0,5 \cdot 0) = 0.$$

Этап 5.4. PQ_4^n для эксплуатационного АС ($j = 4$):

$$(n = 1): PQ_4^1 = (0,25 \cdot 1) + (0,25 \cdot 1) + (0,25 \cdot 1) + (0,25 \cdot 1) = 1;$$

$$(n = 2): PQ_4^2 = (0,25 \cdot 0,8) + (0,25 \cdot 1) + (0,25 \cdot 1) + (0,25 \cdot 1) = 0,95;$$

$$(n = 3): PQ_4^3 = (0,25 \cdot 0,8) + (0,25 \cdot 1) + (0,25 \cdot 1) + (0,25 \cdot 1) = 0,95;$$

$$(n = 4): PQ_4^4 = (0,25 \cdot 1) + (0,25 \cdot 0,65) + (0,25 \cdot 1) + (0,25 \cdot 0) = 0,663.$$

В таблицу Ж.1.29 сведены значения индексов PQ_j^n для АС ОИ.

Таблица Ж.1.29 – Индексы PQ_j^n для АС ОИ

АС	Значения индексов PQ_j^n для технологических решений			
	(n = 1)	(n = 2)	(n = 3)	(n = 4)
Геоэкозащитный	1	1	1	0
Технологический	0,75	0,25	0,25	0,25
Экономический	1	0,875	0,875	0
Эксплуатационный	1	0,95	0,95	0,663

Этап 6. Расчёт индексов PQ^n для ОИ

PQ^n для каждого ОИ рассчитан по формуле Ж.1.6:

$$PQ^n = \sum(Z_j \cdot PQ_j^n), \quad (\text{Ж.1.6})$$

где Z_j – значимость АС.

$$(n = 1): PQ^1 = (0,50 \cdot 1) + (0,10 \cdot 0,75) + (0,30 \cdot 1) + (0,10 \cdot 1) = 0,975;$$

$$(n = 2): PQ^2 = (0,50 \cdot 1) + (0,10 \cdot 0,25) + (0,30 \cdot 0,875) + (0,10 \cdot 0,95) = 0,883;$$

$$(n = 3): PQ^3 = (0,50 \cdot 1) + (0,10 \cdot 0,25) + (0,30 \cdot 0,875) + (0,10 \cdot 0,95) = 0,883;$$

$$(n = 4): PQ^4 = (0,50 \cdot 0) + (0,10 \cdot 0,25) + (0,30 \cdot 0) + (0,10 \cdot 0,663) = 0,091.$$

Этап 7. Анализ индексов PQ^n для ОИ

Результаты по определению индексов PQ^n для ОИ приведены в таблице Ж.1.30.

Таблица Ж.1.30 – Итоговые данные по определению индексов PQ^n для ОИ

ОИ	Значение индекса PQ^n
Превентивное решение с использованием гипсового камня (n = 1)	$PQ^1 = 0,975$
Ликвидационное решение с использованием инъектирования (n = 2)	$PQ^2 = 0,883$
Ликвидационное решение с использованием орошения (n = 3)	$PQ^3 = 0,883$
Утилизация загрязнённого грунта на полигоны (n = 4)	$PQ^4 = 0,091$

Ж.2 Расчёт предотвращенного экологического ущерба для предложенных технологических решений по обезвреживанию ИТМ

Ж.2.1 Общие положения

В соответствии с [234] проведён расчёт предотвращенного экологического ущерба (далее – ПЭУ) для предложенных технологических решений по обезвреживанию ИТМ [244].

Общая величина ПЭУ рассчитана по формуле Ж.2.1:

$$Y = (\Sigma A_i + \Sigma B_i + \Sigma \Pi_i) \cdot K_i, \quad (\text{Ж.2.1})$$

где A_i , B_i , Π_i – оценка в денежном эквиваленте величин ПУ по атмосферному воздуху, водным ресурсам, биоресурсам, почвам и земельным ресурсам соответственно в i -м регионе, тыс.руб.;

$K_i = 2,5$ – корректировочный коэффициент, учитывающий экологическое состояние территории; определяется по Прил. 5 [234].

Ж.2.2 Расчет ПЭУ для превентивного технологического решения

Гипсовый камень, в соответствии с Актом внедрения №3, был использован для обезвреживания ИТМ (на примере ионов свинца) в насыпи земляного полотна автомобильной дороги на территории ООО «УМиАТ-98».

В контексте расчета ПЭУ для превентивной защиты техногенно измененных грунтов от ИТМ общая величина ПЭУ определена по формуле Ж.2.2:

$$Y = (\Sigma B_i + \Sigma \Pi_i) \cdot K_i, \quad (\text{Ж.2.2})$$

1. Водные ресурсы

Величина ПУ от загрязнения водной среды рассчитана по формуле Ж.2.3:

$$B_i = v_i \cdot \Sigma (K_{\text{в.о.}}^{\text{в.о.}} \cdot \Delta m_j) \cdot K_{\text{в.о.}}^{\text{в.о.}} \cdot J_{\text{д}}, \text{ тыс. руб./год} \quad (\text{Ж.2.3})$$

где v_i – показатель удельного ущерба водным ресурсам, наносимого единицей приведенной массы ЗВ, руб./усл.тонну; для СПб составляет 8162,3 руб./усл.тонну (в ценах 1998 г.), принят по Прил. 1, табл. 1 [234];

Δm_j – разность масс сброса j -го ЗВ в ВО до и после проведения природоохранных мероприятий, т.е. количество Pb^{2+} в поверхностном стоке с насыпи земляного

полотна автомобильной дороги до и после осуществления технологического решения, т/год;

$K_{э.о}^в$ – коэффициент относительной эколого-экономической опасности j -го ЗВ; принят по Прил. 1, табл. 2 [234] и для Pb^{2+} составляет 2000 (I класс опасности);

$j = 1, 2, \dots, n$ – количество учитываемых ЗВ; $j = 1$, т.к. расчет ведется по Pb^{2+} .

$K_{э}^в$ – коэффициент экологической ситуации и экологической значимости состояния ВО по бассейнам основных рек; для СПб составляет 1,9 [234];

J_d – индекс-дефлятор по отраслям промышленности, устанавливаемый Минэкономикой России на рассматриваемый период; J_d по прогнозу на 2022 год составляет 104,4.

Разность масс сброса Pb^{2+} в ВО до и после осуществления технологического решения рассчитана по формуле Ж.2.4:

$$\Delta m = \frac{W_{\Gamma} \cdot C_{Pb}^{до} - W_{\Gamma} \cdot C_{Pb}^{после}}{1000} \cdot 10^{-9}, \quad (\text{Ж.2.4})$$

где W_{Γ} – среднегодовой объем поверхностных СВ, образующихся на рассматриваемой территории в период выпадения дождей, таяния снега;

$C_{Pb}^{до}$ – концентрация Pb^{2+} , зарегистрированная в техногенно измененном грунте, до осуществления технологического решения; $C_{Pb}^{до} = 50$ мг/кг;

$C_{Pb}^{после}$ – концентрация Pb^{2+} , зарегистрированная в техногенно измененном грунте, после осуществления технологического решения; $C_{Pb}^{после} = 6$ мг/кг;

1000 – средняя плотность поверхностных СВ, кг/м³;

10^{-9} – перевод из миллиграммов в тонны.

Среднегодовой объем поверхностных СВ W_{Γ} определен в соответствии с [235, 236] и рассчитан по формуле Ж.2.5:

$$W_{\Gamma} = W_d + W_t + W_{др}, \quad (\text{Ж.2.5})$$

где W_d , W_t , $W_{др}$ – среднегодовой объем соответственно дождевых, талых и дренажных вод, м³;

Среднегодовое количество выпадающих атмосферных осадков (за теплый и холодный периоды) в СПб согласно [235] составляет 673 мм/год.

Объем дождевого стока W_d , м³ в определен по формуле Ж.2.6:

$$W_d = 10 \cdot \psi_{cp} \cdot H_d \cdot F, \quad (\text{Ж.2.6})$$

где $H_d = 468$ мм – слой выпавших атмосферных осадков за теплый период года в СПб; принят равным H_{20d} по табл. 3 [235];

$F = \Sigma F_i$ – общая площадь территории, га; $F = 1$ га;

ψ_{cp} – усредненный коэффициент стока дождевых вод, учитывающий различные виды поверхностей в составе общей территории, рассчитан по формуле Ж.2.7:

$$\psi_{cp} = \Sigma (F_i \cdot \psi_i) / \Sigma F_i, \quad (\text{Ж.2.7})$$

где F_i – площадь определенного вида покрытия в составе общей территории, га;

ψ_i – коэффициент стока, соответствующий определенному виду покрытия.

Коэффициент стока ψ_{cp} определен согласно [235], результаты расчета представлены в таблице Ж.2.1.

Таблица Ж.2.1 – Расчёт ψ_{cp} за тёплый период года

№ п/п	Вид покрытия	F_i , га	ψ_i	$F_i \cdot \psi_i$
1	Грунт (техногенно измененный)	0,840	0,16	0,134
2	Газон	0,120	0,10	0,012
3	Асфальтобетонное покрытие	0,025	0,6	0,015
4	Брусчатое и булыжное покрытие	0,015	0,4	0,006
Итого:		1,000	-	0,167
$\psi_{cp} = \Sigma F_i \cdot \psi_i / \Sigma F_i$		-	-	0,167

$$W_d = 10 \cdot 0,167 \cdot 468 \cdot 1 = 781,56 \text{ м}^3$$

Объем талого стока W_t , м^3 определен по формуле Ж.2.8:

$$W_t = 10 \cdot \psi_t \cdot H_t \cdot F \cdot K_y, \quad (\text{Ж.2.8})$$

где $H_t = 252$ мм – слой выпавших атмосферных осадков за холодный период года в СПб; принят равным H_{20t} по табл. 3 [235];

$\psi_t = 0,7$ – коэффициент стока талых вод;

$K_y = 0,8$ – коэффициент, учитывающий уборку и частичный вывоз снега.

$$W_t = 10 \cdot 0,7 \cdot 252 \cdot 1 \cdot 0,8 = 1411,2 \text{ м}^3$$

Объем годового дренажного стока $W_{др}$, м^3 определен по формуле Ж.2.9:

$$W_{др} = 2680 \cdot H \cdot F / 673, \quad (\text{Ж.2.9})$$

где $H = 720$ мм – слой выпавших атмосферных осадков; принят равным H_{20} по табл. 3 [235];

2680 – величина годового дренажного стока, м³/га.

$$W_{др} = 2680 \cdot 720 \cdot 1 / 673 = 2867,16 \text{ м}^3$$

Результаты расчета объёма поверхностного стока сведены в таблицу Ж.2.2.

Таблица Ж.2.2 – Расчёт W_r

№ п/п	Вид стока	H, мм	F, га	$\Psi_{ср}$	Ψ_r	K_y	W, м ³ /год	W, м ³ /мес	W, м ³ /сут	ΣQ , м ³ /час
1	Дождевой	468	1	0,167	-	-	781,56	65,13	2,14	-
2	Талый	252	1	-	0,7	0,8	1411,20	117,60	3,87	-
3	Дренажный	720	1	-	-	-	2867,16	238,93	7,86	-
Итого							$W_r = 5059,92$	421,66	13,86	2,31

$$\Delta m = \frac{5059,92 \cdot 50 - 5059,92 \cdot 6}{1000} \cdot 10^{-9} = 222,64 \cdot 10^{-9} \text{ т/год}$$

Эколого-экономическая оценка величины ПУ водным ресурсам в СПб:

$$V_i = 8162,3 \cdot 2000 \cdot 222,64 \cdot 10^{-9} \cdot 1,9 \cdot 104,4 = 720,94 \text{ тыс. руб/год.}$$

2. Земельные ресурсы

Экологический ущерб земельным ресурсам под техногенным воздействием проявляется, преимущественно, в деградации почв и земель и загрязнении земель химическими веществами [244].

Общая величина ПУ от ухудшения и разрушения почв и земель рассчитана по формуле Ж.2.10:

$$P_i = P_{di} + P_{xi}, \quad (\text{Ж.2.10})$$

где P_{di} – ПУ от деградации почв и земель, тыс. руб/год;

P_{xi} – ПУ от загрязнения земель j -м химическим веществом, тыс. руб/год.

Величина ПУ от деградации почв и земель рассчитана по формуле Ж.2.11:

$$P_{di} = H_c \cdot S \cdot K_i^a \cdot K_n, \quad (\text{Ж.2.11})$$

где H_c – нормативная стоимость земель, тыс. руб/га; для СПб составляет 81 тыс. руб./га, принята по Прил. 3, табл. 1 [234];

S – площадь земель, сохраненная от деградации в результате осуществления технологического решения, га; $S = 1$ га;

K_i^a – коэффициент экологической ситуации и экологической значимости территории; для Северо-Западного экономического района РФ составляет 1,3, определен по Прил. 3, табл. 2 [234];

K_n – коэффициент для особо охраняемых территорий; $K_n = 1,0$ (прочие земли), определен по Прил. 3, табл. 3 [234].

$$P_{di} = 81 \cdot 1 \cdot 1,3 \cdot 1 = 105,30 \text{ тыс. руб/ год}$$

Величина ПУ от загрязнения земель химическими веществами рассчитана по формуле Ж.2.12:

$$P_{xi} = (H_c \cdot S_j \cdot K_i^a \cdot K_n) \cdot K_{xп}, \quad (\text{Ж.2.12})$$

где S_j – площадь земель, загрязнение которых химическим веществом (ионами Pb^{2+}) удалось предотвратить, га; $S = 1$ га;

$K_{xп}$ – повышающий коэффициент на предотвращение (ликвидацию) загрязнения земель несколькими химическими веществами; $K_{xп} = 1$ (защита от ионов Pb^{2+}).

ПЭУ при обезвреживании ионов Pb^{2+} составил:

$$P_{xi} = (81 \cdot 1 \cdot 1,3 \cdot 1) \cdot 1 = 105,30 \text{ тыс. руб/ год}$$

Общая величина ПУ P_i в СПб от ухудшения и разрушения почв и земель:

$$P_i = 105,30 + 105,30 = 210,60 \text{ тыс. руб/ год.}$$

3. Общая величина ущерба

Общая величина ПЭУ при использовании превентивного технологического решения для обезвреживания ионов Pb^{2+} составила:

$$У = (720,94 + 210,60) \cdot 2,5 = 2\,328,85 \text{ тыс. руб/ год на 1 га [244].}$$

Определение ПЭУ для других предложенных технологических решений по обезвреживанию ИТМ выполнено аналогичным образом и представлено ниже.

Ж.2.3 Расчет ПЭУ для ликвидационного технологического решения способом инъекирования

Природные растворы – $S^{Mg_{II}}$ и морская вода –, в соответствии с Актом внедрения №1, были инъекированы в загрязнённый грунт на территории строительной площадки ООО «Строительная компания «Выдрица» для обезвреживания ИТМ (на примере ионов свинца).

В контексте расчета ПЭУ для ликвидационной защиты техногенно измененных грунтов от ионов свинца общая величина ПЭУ определена по формуле Ж.2.2.

Ж.2.3.1 Обезвреживание ионов свинца при инъекировании $S^{Mg_{II}}$

1. Водные ресурсы

Концентрации Pb^{2+} , зарегистрированные в техногенно измененном грунте, соответственно до и после осуществления технологического решения:

$$C_{Pb}^{до} = 55 \text{ мг/кг}; C_{Pb}^{после} = 5 \text{ мг/кг}.$$

Таблица Ж.2.3 – Расчёт $\psi_{ср}$ за тёплый период года

№ п/п	Вид покрытия	F_i , га	ψ_i	$F_i \cdot \psi_i$
1	Грунт (техногенно измененный)	0,797	0,16	0,128
2	Газон	0,154	0,10	0,015
3	Асфальтобетонное покрытие	0,036	0,6	0,022
4	Брусчатое и булыжное покрытие	0,013	0,4	0,005
Итого:		1,000	-	0,170
$\psi_{ср} = \sum F_i \cdot \psi_i / \sum F_i$		-	-	0,170

$$W_d = 10 \cdot 0,170 \cdot 468 \cdot 1 = 795,6 \text{ м}^3$$

$$W_t = 10 \cdot 0,7 \cdot 252 \cdot 1 \cdot 0,8 = 1411,2 \text{ м}^3$$

$$W_{др} = 2680 \cdot 720 \cdot 1 / 673 = 2867,16 \text{ м}^3$$

Таблица Ж.2.4 – Расчёт W_r

№ п/п	Вид стока	H, мм	F, га	Ψ_{cp}	Ψ_T	K_y	W, м ³ /год	W, м ³ /мес	W, м ³ /сут	ΣQ , м ³ /час
1	Дождевой	468	1	0,17	-	-	795,60	66,30	2,18	-
2	Талый	252	1	-	0,7	0,8	1411,20	117,60	3,87	-
3	Дренажный	720	1	-	-	-	2867,16	238,93	7,86	-
Итого							$W_r = 5073,96$	422,83	13,91	2,32

$$\Delta m = \frac{5073,96 \cdot 55 - 5073,96 \cdot 5}{1000} \cdot 10^{-9} = 253,70 \cdot 10^{-9} \text{ т/год}$$

Эколого-экономическая оценка величины ПУ водным ресурсам в СПб:

$$B_i = 8162,3 \cdot 2000 \cdot 253,70 \cdot 10^{-9} \cdot 1,9 \cdot 104,4 = 821,52 \text{ тыс. руб/год.}$$

2. Земельные ресурсы

$$P_{di} = 81 \cdot 1 \cdot 1,3 \cdot 1 = 105,30 \text{ тыс. руб/ год}$$

$$P_{xi} = (81 \cdot 1 \cdot 1,3 \cdot 1) \cdot 1 = 105,30 \text{ тыс. руб/ год}$$

Общая величина ПУ P_i в СПб от ухудшения и разрушения почв и земель:

$$P_i = 105,30 + 105,30 = 210,60 \text{ тыс. руб/ год.}$$

3. Общая величина ущерба

Общая величина ПЭУ при использовании ликвидационного технологического решения способом инъецирования природной воды $S^{Mg_{II}}$ для обезвреживания ионов Pb^{2+} составила:

$$Y = (821,52 + 210,60) \cdot 2,5 = 2\,580,30 \text{ тыс. руб/ год на 1 га.}$$

Ж.2.3.2 Обезвреживание ионов свинца при инъецировании морской воды

1. Водные ресурсы

Концентрации Pb^{2+} , зарегистрированные в техногенно измененном грунте, соответственно до и после осуществления технологического решения:

$$C_{Pb}^{до} = 55 \text{ мг/кг; } C_{Pb}^{после} = 6 \text{ мг/кг.}$$

Таблица Ж.2.5 – Расчёт ψ_{cp} за тёплый период года

№ п/п	Вид покрытия	F_i , га	ψ_i	$F_i \cdot \psi_i$
1	Грунт (техногенно измененный)	0,797	0,16	0,128
2	Газон	0,154	0,10	0,015
3	Асфальтобетонное покрытие	0,036	0,6	0,022
4	Брусчатое и булыжное покрытие	0,013	0,4	0,005
Итого:		1,000	-	0,170
$\psi_{cp} = \sum F_i \cdot \psi_i / \sum F_i$		-	-	0,170

$$W_d = 10 \cdot 0,170 \cdot 468 \cdot 1 = 795,6 \text{ м}^3$$

$$W_T = 10 \cdot 0,7 \cdot 252 \cdot 1 \cdot 0,8 = 1411,2 \text{ м}^3$$

$$W_{др} = 2680 \cdot 720 \cdot 1 / 673 = 2867,16 \text{ м}^3$$

Таблица Ж.2.6 – Расчёт W_r

№ п/п	Вид стока	H, мм	F, га	ψ_{cp}	ψ_r	K_y	W, м ³ /год	W, м ³ /мес	W, м ³ /сут	ΣQ , м ³ /час
1	Дождевой	468	1	0,17	-	-	795,60	66,30	2,18	-
2	Талый	252	1	-	0,7	0,8	1411,20	117,60	3,87	-
3	Дренажный	720	1	-	-	-	2867,16	238,93	7,86	-
Итого							W_r = 5073,96	422,83	13,90	2,32

$$\Delta m = \frac{5073,96 \cdot 55 - 5073,96 \cdot 6}{1000} \cdot 10^{-9} = 248,62 \cdot 10^{-9} \text{ т/год}$$

Эколого-экономическая оценка величины ПУ водным ресурсам в СПб:

$$B_i = 8162,3 \cdot 2000 \cdot 248,62 \cdot 10^{-9} \cdot 1,9 \cdot 104,4 = 805,07 \text{ тыс. руб/год.}$$

2. Земельные ресурсы

$$P_{di} = 81 \cdot 1 \cdot 1,3 \cdot 1 = 105,30 \text{ тыс. руб/ год}$$

$$P_{xi} = (81 \cdot 1 \cdot 1,3 \cdot 1) \cdot 1 = 105,30 \text{ тыс. руб/ год}$$

Общая величина ПУ P_i в СПб от ухудшения и разрушения почв и земель:

$$P_i = 105,30 + 105,30 = 210,60 \text{ тыс. руб/ год.}$$

3. Общая величина ущерба

Общая величина ПЭУ при использовании ликвидационного технологического решения способом инъектирования морской воды для обезвреживания ионов Pb^{2+} составила:

$$Y = (805,07 + 210,60) \cdot 2,5 = 2\,539,18 \text{ тыс. руб/ год на 1 га.}$$

Ж.2.4 Расчет ПЭУ для ликвидационного технологического решения способом орошения

Природные растворы – $S^{Mg_{II}}$ и морская вода –, в соответствии с Актом внедрения №2, были использованы для орошения загрязнённого грунта на территории строительной площадки ООО «Строительная компания «Выдрица» с целью обезвреживания ИТМ (на примере ионов свинца).

В контексте расчета ПЭУ для ликвидационной защиты техногенно измененных грунтов от ионов свинца общая величина ПЭУ определена по формуле Ж.2.2.

Ж.2.4.1 Обезвреживание ионов свинца при орошении $S^{Mg_{II}}$

1. Водные ресурсы

Концентрации Pb^{2+} , зарегистрированные в техногенно измененном грунте, соответственно до и после осуществления технологического решения:

$$C_{Pb}^{до} = 45 \text{ мг/кг}; C_{Pb}^{после} = 5 \text{ мг/кг}.$$

Таблица Ж.2.7 – Расчёт $\psi_{ср}$ за тёплый период года

№ п/п	Вид покрытия	F_i , га	ψ_i	$F_i \cdot \psi_i$
1	Грунт (техногенно измененный)	0,770	0,16	0,123
2	Газон	0,162	0,10	0,016
3	Асфальтобетонное	0,040	0,6	0,024
4	Брусчатое и булыжное покрытие	0,028	0,4	0,011
Итого:		1,000	-	0,175
$\psi_{ср} = \sum F_i \cdot \psi_i / \sum F_i$		-	-	0,175

$$W_d = 10 \cdot 0,175 \cdot 468 \cdot 1 = 819,0 \text{ м}^3$$

$$W_T = 10 \cdot 0,7 \cdot 252 \cdot 1 \cdot 0,8 = 1411,2 \text{ м}^3$$

$$W_{др} = 2680 \cdot 720 \cdot 1 / 673 = 2867,16 \text{ м}^3$$

Таблица Ж.2.8 – Расчёт W_r

№ п/п	Вид стока	H, мм	F, га	$\Psi_{\text{ср}}$	$\Psi_{\text{т}}$	K_y	W, м ³ /год	W, м ³ /мес	W, м ³ /сут	ΣQ , м ³ /час
1	Дождевой	468	1	0,175	-	-	819,00	68,25	2,24	-
2	Талый	252	1	-	0,7	0,8	1411,20	117,60	3,87	-
3	Дренажный	720	1	-	-	-	2867,16	238,93	7,86	-
Итого							$W_r = 5097,36$	424,78	13,97	2,33

$$\Delta m = \frac{5097,36 \cdot 45 - 5097,36 \cdot 5}{1000} \cdot 10^{-9} = 203,89 \cdot 10^{-9} \text{ т/год}$$

Эколого-экономическая оценка величины ПУ водным ресурсам в СПб:

$$B_i = 8162,3 \cdot 2000 \cdot 203,89 \cdot 10^{-9} \cdot 1,9 \cdot 104,4 = 660,23 \text{ тыс. руб/год.}$$

2. Земельные ресурсы

$$P_{di} = 81 \cdot 1 \cdot 1,3 \cdot 1 = 105,30 \text{ тыс. руб/ год}$$

$$P_{xi} = (81 \cdot 1 \cdot 1,3 \cdot 1) \cdot 1 = 105,30 \text{ тыс. руб/ год}$$

Общая величина ПУ P_i в СПб от ухудшения и разрушения почв и земель:

$$P_i = 105,30 + 105,30 = 210,60 \text{ тыс. руб/ год.}$$

3. Общая величина ущерба

Общая величина ПЭУ при использовании ликвидационного технологического решения способом орошения природной водой $S^{Mg_{II}}$ для обезвреживания ионов Pb^{2+} составила:

$$Y = (660,23 + 210,60) \cdot 2,5 = 2\,177,10 \text{ тыс. руб/ год на 1 га.}$$

Ж.2.4.2 Обезвреживание ионов свинца при орошении морской водой

1. Водные ресурсы

Концентрации Pb^{2+} , зарегистрированные в техногенно измененном грунте, соответственно до и после осуществления технологического решения:

$$C_{Pb}^{до} = 45 \text{ мг/кг; } C_{Pb}^{после} = 6 \text{ мг/кг.}$$

Таблица Ж.2.9 – Расчёт ψ_{cp} за тёплый период года

№ п/п	Вид покрытия	F_i , га	ψ_i	$F_i \cdot \psi_i$
1	Грунт (техногенно измененный)	0,770	0,16	0,123
2	Газон	0,162	0,10	0,016
3	Асфальтобетонное покрытие	0,040	0,6	0,024
4	Брусчатое и булыжное покрытие	0,028	0,4	0,011
Итого:		1,000	-	0,175
$\psi_{cp} = \sum F_i \cdot \psi_i / \sum F_i$		-	-	0,175

$$W_d = 10 \cdot 0,175 \cdot 468 \cdot 1 = 819,0 \text{ м}^3$$

$$W_T = 10 \cdot 0,7 \cdot 252 \cdot 1 \cdot 0,8 = 1411,2 \text{ м}^3$$

$$W_{др} = 2680 \cdot 720 \cdot 1 / 673 = 2867,16 \text{ м}^3$$

Таблица Ж.2.10 – Расчёт W_r

№ п/п	Вид стока	H, мм	F, га	ψ_{cp}	ψ_T	K_y	W, м ³ /год	W, м ³ /мес	W, м ³ /сут	ΣQ , м ³ /час
1	Дождевой	468	1	0,175	-	-	819,00	68,25	2,24	-
2	Талый	252	1	-	0,7	0,8	1411,20	117,60	3,87	-
3	Дренажный	720	1	-	-	-	2867,16	238,93	7,86	-
Итого							W_r = 5097,36	424,78	13,97	2,33

$$\Delta m = \frac{5097,36 \cdot 45 - 5097,36 \cdot 6}{1000} \cdot 10^{-9} = 198,80 \cdot 10^{-9} \text{ т/год}$$

Эколого-экономическая оценка величины ПУ водным ресурсам в СПб:

$$B_i = 8162,3 \cdot 2000 \cdot 198,80 \cdot 10^{-9} \cdot 1,9 \cdot 104,4 = 643,74 \text{ тыс. руб/год.}$$

2. Земельные ресурсы

$$P_{di} = 81 \cdot 1 \cdot 1,3 \cdot 1 = 105,30 \text{ тыс. руб/ год}$$

$$P_{xi} = (81 \cdot 1 \cdot 1,3 \cdot 1) \cdot 1 = 105,30 \text{ тыс. руб/ год}$$

Общая величина ПУ P_i в СПб от ухудшения и разрушения почв и земель:

$$P_i = 105,30 + 105,30 = 210,60 \text{ тыс. руб/ год.}$$

3. Общая величина ущерба

Общая величина ПЭУ при использовании ликвидационного технологического решения способом орошения морской водой для обезвреживания ионов Pb^{2+} составила:

$$Y = (643,74 + 210,60) \cdot 2,5 = 2 \text{ 135,85 тыс. руб/ год на 1 га.}$$

Ж.2.5 Выводы

Общая величина ПЭУ при использовании:

- превентивного технологического решения для обезвреживания ИТМ (на примере ионов свинца) составляет 2 328,85 тыс. руб/год на 1 га;
- ликвидационного технологического решения способом инъецирования природной воды $S^{Mg_{II}}$ для обезвреживания ионов свинца составляет 2 580,30 тыс. руб/год на 1 га;
- ликвидационного технологического решения способом инъецирования морской воды для обезвреживания ионов свинца составляет 2 539,18 тыс. руб/год на 1 га;
- ликвидационного технологического решения способом орошения природной водой $S^{Mg_{II}}$ для обезвреживания ионов свинца составляет 2 177,10 тыс. руб/год на 1 га;
- ликвидационного технологического решения способом орошения морской водой для обезвреживания ионов свинца составляет 2 135,85 тыс. руб/год на 1 га.

Приложение И. Полигоны в Санкт-Петербурге и Ленинградской области



Рисунок И.1 – Полигоны в Санкт-Петербурге и Ленинградской области

Таблица И.1 – Список полигонов в Санкт-Петербурге и Ленинградской области

№ на карте	Название	Адрес	Расстояние от Главпочтамта Санкт-Петербурга, км	Близость к СПб	Лицензия	Площадь терр-и, га	Мощность полигона
Полигоны на севере Ленинградской области							
1	Выборг («РАСЭМ»)	г. Выборг, ш. Скандинавия, уч.9	150 км		Отходы III-IV кл.		10 млн. м ³
2	Приозерск	Приозёрский р-н, д. Гарболово	70 км		Отходы I - IV кл.	5 га	
	«Вуолы-Эко»	Всеволожский р-н, п. Меслики	60 км	+			
3	«Новоселки» (ПТО-3)	Выборгский р-н, п. Новоселки	27 км	+	Закончилась в 2016	80 га	
	Опытный завод по мех. переработке быт.отходов - 2	Всеволожский р-н, п. Янино	25 км	+			
4	«Лепсари»	Всеволожский р-н, д. Лепсари	45 км	+	Отходы IV кл.	60 га	
	Утилизация токсичных отходов	Всеволожский р-н, п. Капитолово	35 км	+			
	Полигон ТБО	Всеволожский р-н, около д. Скотное и д. Колясово	40 км	+			

№ на карте	Название	Адрес	Расстояние от Главпочтамта Санкт-Петербурга, км	Близость к СПб	Лицензия	Площадь терр-и, га	Мощность полигона
Полигоны на востоке Ленинградской области							
5	«Самарка»	Всеволожский р-н, п. Северная Самарка	35 км	+	Отходы I-IV кл.	60 га	
6	Волхов	Волховский р-н, недалеко от д. Кути Кисельнинского с.п.	120 км		Отходы I-IV кл.		≈ 4 млн. м ³
7	Кириши («Лель-Эко»)	Киришский р-н, около г. Кириши	150 км		Отходы I-IV кл.		≈ 4 млн. м ³
8	«ККП п. Будогощь»	Киришский р-н, п. Будогощь	220 км		закрит в связи с переполненностью		
9	«Благоустройство»	2 участка в Бокситогорском р-не: около г. Пикалево и около г. Бокситогорска	250 км		Отходы III-IV кл.	6 га и 2 га соотв.	
10	Тихвин (Чистый город)	Тихвинский р-н, около п. Красава	230 км				≈ 700 тыс. м ³
11	Лодейное поле	Лодейнопольский р-н, около г. Лодейное Поле	230 км				

№ на карте	Название	Адрес	Расстояние от Главпочтамта Санкт-Петербурга, км	Близость к СПб	Лицензия	Площадь терр-и, га	Мощность полигона
Полигоны на юге Ленинградской области							
12	«Южный» («Волхонка»)	Красносельский р-н, Волхонское шоссе, 20	30 км	+	закрит, ведутся работы по рекультивации	60 га	≈ 3 млн. м ³
	Опытный завод по мех. переработке бытовых отходов-1	Красносельский р-н, Волхонское шоссе, 116	30 км	+			
13	«Красный бор» (утилизация токсичных отходов)	Тосненский р-н, п. Красный Бор, ул.Культуры, 62Ап	45 км	+	Принимает грунт V кл.	80 га	≈ 2 млн. м ³
14	«Спецавтотранс»	Тосненский р-н, п. Куньголово	60 км		Отходы III-IV кл.		
15	«Новый свет-ЭКО»	Гатчинский р-н, п. Новый свет	50 км	+	Отходы III-IV кл.	40 га	≈ 900 тыс. м ³
16	Луга («Авто-беркут»)	Лужский р-н, п. Мшинская	75 км		Отходы III-IV кл.		1,3 млн. м ³
17	Вырица («Экомониторинг»)	Гатчинский р-н, п. Вырица	80 км		Отходы III-IV кл.		≈ 500 тыс. м ³

№ на карте	Название	Адрес	Расстояние от Главпочтамта Санкт-Петербурга, км	Близость к СПб	Лицензия	Площадь терр-и, га	Мощность полигона
Полигоны на западе Ленинградской области							
18	«Профспецтранс»	Волосовский р-н, д. Захонье	100 км		Отходы III-IV кл.		≈ 500 тыс. м ³
19	«Сланцы»	Сланцевский р-н	200 км		Отходы I-IV кл.		≈ 500 тыс. м ³
20	Ивангород	Кингисеппский р-н, промзона «Фосфорит»	170 км			5 га	≈ 500 тыс. м ³