



Научная статья

Анализ эффективности геохимических барьеров как основа применения природоподобных технологий очистки воды

А.Ю.Опекунов✉, Д.В.Коршунова, М.Г.Опекунова, В.В.Сомов, Д.А.Акулов

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Как цитировать эту статью: Опекунов А.Ю., Коршунова Д.В., Опекунова М.Г., Сомов В.В., Акулов Д.А. Анализ эффективности геохимических барьеров как основа применения природоподобных технологий очистки воды // Записки Горного института. 2024. Т. 267. С. 343-355. EDN KKNLQG

Аннотация. Использование природоподобных технологий активно внедряется в различные сферы деятельности человека. Очистка сточных вод горнoprомышленного производства – одна из них. В работе на основе многолетних исследований воздействия разработки Сибайского медноцинковоколчеданного месторождения выполнена оценка эффективности геохимических барьеров по очистке воды от Cu, Zn, Cd на р. Карагайлы, используемой для стока подотвальных и карьерных вод. В основу исследований положены результаты определения содержания металлов в воде и донных осадках, форм металлов и величины pH. С использованием дисперсионного анализа выделены четыре гидрохимические обстановки, обусловленные изменением системы водопользования в течение последних 20 лет, показаны механизмы формирования и разрушения геохимических барьеров. Статистическое моделирование процессов перевода металлов в твердую фазу и осаждения на дно выполнено на основе многомерно-регрессионного анализа. Осаждение Cu вызвано адсорбцией свежеобразованными гидроксидами Fe, в меньшей степени – выпадением в составе сульфатов при повышении щелочности воды. Проявлен антагонизм к гидроксидам Mn, обусловленный разными физико-химическими условиями их осаждения. Механизмы аккумуляции Zn обусловлены, в большей мере, фазовыми переходами в составе сульфатов при повышении pH с образованием собственных минеральных фаз. Вторым менее значимым механизмом выступает адсорбция на свежеобразованных гидроксидах Mn, что соответствует представлениям о близких условиях осаждения гидроксидов металлов. Поведение Cd отражает промежуточные между Cu и Zn условия осаждения в реке. В одинаковой степени механизмами аккумуляции выступают гидроксиды Fe и водные сульфаты, но отсутствует антагонизм к Mn. Выполненная оценка эффективности геохимических барьеров в очистке речных вод свидетельствует о перспективности использования природоподобных технологий *in situ* в водотоках, каналах и других системах отведения воды. Разработанные статистические модели могут быть использованы при постановке экспериментальных исследований и проектировании искусственных геохимических барьеров.

Ключевые слова: донные отложения; тяжелые металлы; формы металлов; адсорбция металлов; статистическое моделирование; подотвальные и карьерные воды; геохимические барьеры

Благодарность. Исследования выполнены при поддержке гранта РНФ 22-77-00017.

Поступила: 09.04.2024 **Принята:** 03.06.2024 **Онлайн:** 04.04.2024 **Опубликована:** 04.07.2024

Введение. В настоящее время ученые большое внимание уделяют поиску наиболее эффективных методов очистки сточных вод горнорудной промышленности от металлов. Современные подходы ориентированы на применение комплексных методов, не приводящих к образованию вторичных опасных веществ [1]. К перспективным направлениям решения этих задач можно отнести развитие природоподобных технологий. Применение обсуждаемых в последние годы «серо-зеленых»/«зелено-серых» технологий (CGGT) [2] или пассивных и альтернативных [3] перспективно при добыче твердых полезных ископаемых, где зачастую не требуется использование химических реагентов для очистки воды и можно ограничиться природоподобными методами.

Предприятия цветной металлургии Южного Урала оказывают комплексное воздействие на компоненты окружающей среды [4]. Сброс неочищенных сточных вод, а также фильтрат отвалов ухудшают состояние малых рек и приводят к выносу тяжелых металлов (Fe, Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Cd и др.) в составе растворенной и взвешенной фаз в водотоки более высокого порядка. Кислые рудничные, карьерные и подотвальные воды, попадая в водные объекты, ухудшают качество воды и



создают потенциальную угрозу здоровью населения. Снижению миграционной способности металлов служат геохимические барьеры как естественного, так и искусственного происхождения. Искусственные барьеры из отходов горнодобывающей деятельности способны также решать проблему комплексного освоения минеральных ресурсов [5-7]. К преимуществам геохимических барьеров можно отнести возможность реализации крупномасштабных проектов очистки воды *in situ*, отсутствие специального оборудования, относительную дешевизну процесса, применение нескольких типов барьеров для разных поллютантов [8].

Искусственные геохимические барьеры разрабатываются для очистки сточных вод, позволяющих снижать миграцию металлов за счет сорбции (сорбционный барьер) и осаждения при изменении pH (кислый и щелочной барьеры) и Eh (окислительный и восстановительный барьеры) условий среды. Нередко основой подобных барьеров служат природные материалы. Для создания искусственных геохимических барьеров предлагается использовать природные минеральные вещества (карбонаты [9, 10], слоистые и каркасные силикаты и алюмосиликаты [11-13], гидроксиды [14], оксиды [15] и др.) и их смеси [16, 17], в том числе полученные из отходов горнодобывающей деятельности [7, 18, 19]. Также в качестве природных сорбентов способны выступать торф [20] и железомарганцевые конкреции [21]. Следует выделить методы очистки сточных вод, основанные на применении биогеохимических барьеров и использующиеaborигенные водные и прибрежноводные виды растительности [22-24], с привлечением иных биологических агентов, включая грибы и бактерии [25-27].

Многие из перечисленных минеральных компонентов присутствуют в составе донных отложений в естественных условиях и служат геохимическими барьерами на пути миграции растворенных металлов. Геохимические барьеры возникают при техногенном вмешательстве, что приводит к осаждению поллютантов в импактной зоне. Учитывая широкий спектр природных реагентов, которые используются в очистке воды, для максимальной эффективности этого процесса необходим их обоснованный подбор и сочетание. Основными факторами, влияющими на процессы фазовых переходов металлов и осаждение на барьерах, выступают химический состав воды, начальные значения pH, химические свойства металлов, их концентрация и формы миграции, гидродинамический режим; они определяют особенности местных гидрогеохимических условий. Статистическое моделирование с использованием указанных данных позволяет рекомендовать наиболее подходящие реагенты для очистки воды с учетом местных условий. Результаты моделирования могут стать основой для проведения экспериментально-технологических исследований при проектировании системы очистки воды *in situ*.

Целью исследований является анализ эффективности разных типов геохимических барьеров р. Карагайлы для очистки подотвальных и сточных вод от рудных и сопутствующих металлов (Cu, Zn, Cd), а также статистическое моделирование процессов иммобилизации металлов как основы развития природоподобных технологий в горнопромышленном комплексе, в том числе без необходимости строительства специализированных объектов.

Объект и методы исследования. Район исследований находится в окрестностях Сибая Республики Башкортостан и расположен в пределах Красноуральско-Сибай-Гайской меднорудной зоны. Район сложен вулканическими и осадочными породами девона и раннего карбона [28]. Колчеданные руды приурочены к контрастным вулканитам карамалыташской свиты (D₂kr) [29]. Карамалыташский комплекс перекрывается породами улутауской (D₂-3ul) и кизильской (C₁₋₂kz) свит. С кизильской свитой связана разработка Худолазского месторождения известняков вблизи Сибая. Сибайское медноцинковоколчеданное месторождение разрабатывалось с 1939 по 2020 годы. В 1956 г. началось строительство Сибайского карьера, на месте которого протекала р. Карагайлы. В 1957 г. она была отведена в р. Камышлы-Узяк, но ниже карьера старое русло реки, сохранившее прежнее название, стало использоваться для отвода воды (рис.1).

В течение освоения Ново-Сибайской залежи сток реки в старом русле осуществлялся за счет подотвального дренажа и сброса карьерных вод. Подотвальные воды сульфатно-магниевого типа с минерализацией 2,5-9,0 г/л, формирующие исток реки, являются продуктом смешения дренажа атмосферных осадков и подземных вод, разгрузка которых происходит в этом же месте, под отвалами. В летнее время расход этих вод в среднем за последние восемь лет составил около 25 л/с, варьируя от 7 до 48 л/с в зависимости от количества атмосферных осадков. Сброс карьерных вод

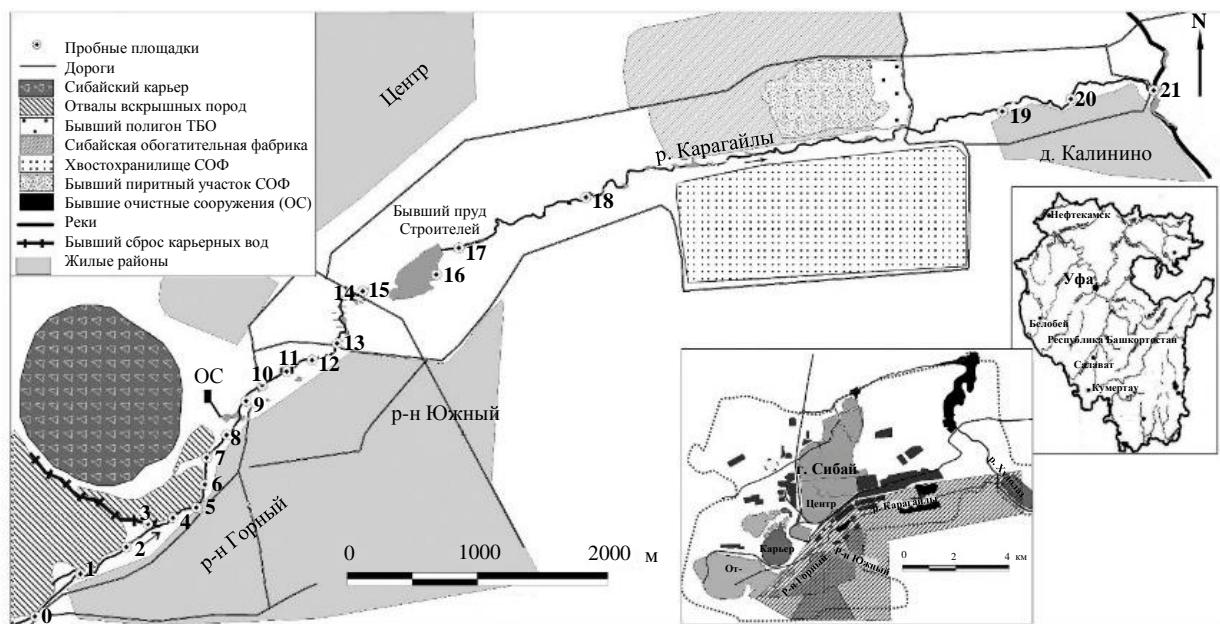


Рис.1. Схема точек отбора проб воды и донных отложений на р. Каагайлы (по [30] с дополнениями)

осуществлялся ниже по течению на расстоянии 1000 м от истока реки. Расход сточных вод в среднем достигал 50-70 л/с. Далее река протекает на восток по южным окраинам Сибая и через 10 км впадает в р. Худолаз. В нижнем течении реки расположено несколько отсеков хвостохранилища (рис.1). Два новых отсека, в том числе эксплуатируемый, выложены геотекстилем, что исключает инфильтрацию воды и ее поступление в р. Каагайлы. Из старых отсеков, несмотря на отсутствие современных изоляционных материалов, инфильтрации вод хвостовых хозяйств и влияния их на pH и состав речных вод за период исследований не наблюдалось. Из толщи отвальных пород, на которых размещено хвостохранилище, в небольших объемах стекает кислый дренаж с pH 4,1-4,4 (для сравнения pH пульпы, сбрасываемой в хвостохранилище, составляет 11,2-11,5), однако из-за особенностей микро- и мезорельефа в р. Каагайлы дренажные воды не поступают.

Такой режим водотока существовал на протяжении более полувека. Однако в последние 15 лет водопользование на реке претерпело существенные изменения, которые привели к трансформации сложившейся системы геохимических барьеров и стока загрязняющих веществ.

В 2011 г. ниже сброса была запущена станция по очистке карьерных вод. Очищенная щелочная вода сбрасывалась в реку на протяжении нескольких лет. В 2015-2016 гг. от очистной станции вниз по течению до д. Калинино были проведены дноуглубительные работы, которые вскрыли толщу восстановленных осадков, накопившихся с 1956 г. Зимой 2018-2019 гг. из-за горения пиритовой залежи в Сибайском карьере в условиях устойчивого антициклона сложилась неблагоприятная экологическая ситуация, приведшая к загрязнению городской среды диоксидом серы. Для ликвидации горения началось затопление карьера, поэтому в 2019 г. был полностью прекращен сброс карьерных вод в р. Каагайлы и остановлена работа очистных сооружений.

Исследования реки с отбором проб донных осадков и воды проводились с 2004 г. с учетом выстроенной сети отбора проб (рис.1). Определение металлов первоначально выполнялось методом ААС в ВНИИОкеангеология. С 2014 г. пробы донных осадков и воды анализировались методом ИСП-МС во ВСЕГЕИ им. А.П.Карпинского. В обеих лабораториях проводилось полное кислотное разложение проб донных осадков. Анализировался широкий спектр металлов и металлоидов, однако к данному исследованию привлечены только те, которые определялись в течение всего периода изучения (Cu, Zn, Cd, Fe, Mn, Co, Ni, Pb, Cr).

Подвижные формы металлов извлекались ацетатно-аммонийным буфером с pH 4,8, фазовый анализ проводился методом последовательной экстракции с выделением обменных, карбонатных, окисленных, восстановленных и кристаллических форм [30]. Вытяжки анализировались в ресурсном центре СПбГУ «Методы анализа состава вещества» (аналитик В.Н.Григорьян).



В лаборатории геоэкологического мониторинга СПбГУ методом И.В.Тюрина определялся органический углерод C_{org} донных отложений. Анализ гранулометрического состава осадков выполнялся пипеточным и ситовым методами. Проводилось биотестирование донных отложений с применением дафнии *Daphnia magna* Straus. (ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.120-06 Т 16.1:2:2.3:3.9-06) и хлореллы *Chlorella vulgaris* Beijer. (ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.10-04 Т 16.1:2:2.3:3.7-04). Время экспозиции (острая токсичность) для *Daphnia magna* составляло 48 ч, *Chlorella vulgaris* – 22 ч.

Сканирующая электронная микроскопия проведена на оборудовании Ресурсного центра микроскопии и микроанализа Научного парка СПбГУ (настольный растровый электронный микроскоп-микроанализатор TM 3000 (Hitachi, Япония) с приставкой энергодисперсионного микроанализа Oxford) в режиме отраженных электронов.

Статистическая обработка геохимических данных (описательная статистика, дискриминантный, дисперсионный анализ, а также многомерно-регрессионный анализ) выполнены в программном пакете Statistica 28.0 (StatSoft). Учитывая, что анализируемые выборки не отвечают нормальному закону распределения, при многомерном статистическом анализе использовались логарифмы содержания металлов. Критериями нормального распределения в выборке служили величины асимметрии (менее 1) и эксцесса (менее 5) [31].

Распределение металлов в донных осадках и воде р. Карагайлы оценивалось с использованием мультиплексивного показателя (МС), который рассчитывался как произведение содержания (донные осадки в %, вода – в мг/л) Cu, Zn и Cd, умноженное на 1000 для уменьшения разрядности величины.

Результаты и обсуждение. Сложившаяся на реке до 2011 г. система геохимических барьеров была представлена в основном барьерами кислотно-щелочного типа. Кроме того, на участках разлива реки, заросших тростником и осокой, сформировались комплексные барьеры механического и биогеохимического типов, однако их эффективность по осаждению металлов была низкой.

Первый щелочной барьер образовался при смешении кислых дренажных (значения pH 1-3 [32]) и слабощелочных подземных вод. Он действует до настоящего времени, поскольку изменения системы водопользования в последние годы не затронули этот участок реки. Результат смешения вод проявляется в нейтрализации кислых подтвальных растворов, интенсивном образовании и осаждении белесоватого порошка, представленного гипсом, глинистыми минералами и сульфатами тяжелых металлов (далее водные сульфаты). В выпадающем осадке установлены высокие концентрации изучаемых металлов. По результатам анализов, выполненных в разное время, содержание Zn в водных сульфатах составляет 1,57-1,78 %, Cu – 0,91-1,24 %, Cd – 11,5-13,3 мг/кг и имеет очень высокие значения мультиплексивного показателя (рис.2). Величина pH смешанных вод на выходе из-под отвалов меняется в широких пределах – от 4,98 до 7,52. Значение pH зависит

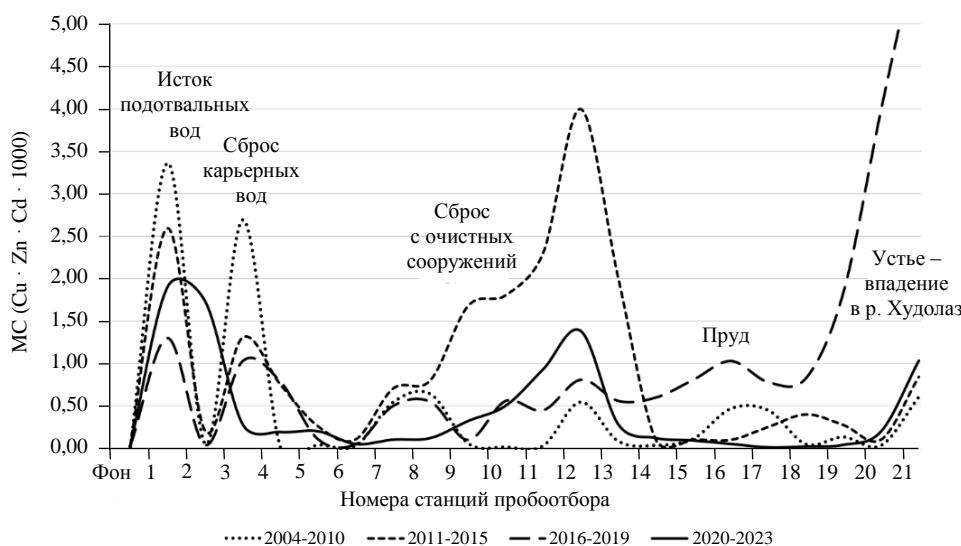


Рис.2. Значения мультиплексивного показателя в донных осадках р. Карагайлы на разных гидрогеохимических этапах эволюции водотока

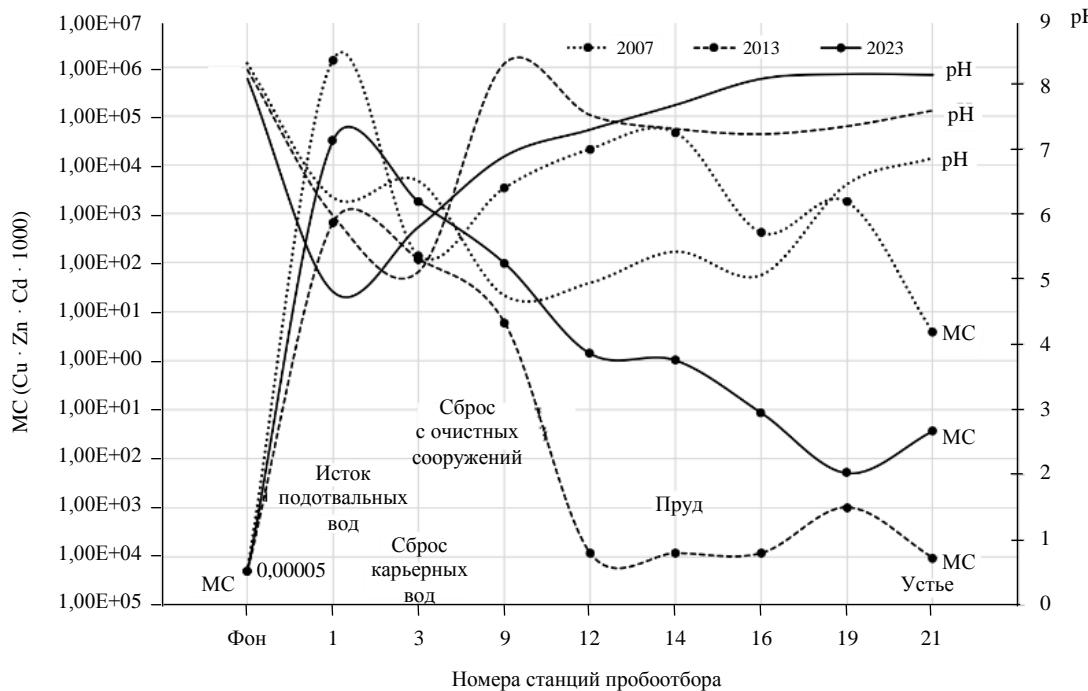


Рис.3. Распределение мультипликативного показателя в воде р. Карагайлы на разных гидрогохимических этапах эволюции водотока

от количества атмосферных осадков в период, предшествующий пробоотбору, и соотношения дренажных и подземных вод. Кроме того, отмечается слабовыраженная связь величины pH и расхода воды из-под отвалов – при низких pH за счет большого количества атмосферных осадков расход воды увеличивается, повышение pH индицирует небольшое количество атмосферных осадков. В подтвальной воде даже при массовом осаждении сульфатов концентрация рудных металлов остается крайне высокой. За период исследований содержание в воде Zn составило 24,1-111 мг/л, Cu – 0,58-21 и Cd – 0,048-0,39 мг/л. Высокие концентрации при расчетах дают максимальные значения мультипликативного показателя на протяжении всего периода наблюдений (рис.3).

Количественная оценка эффективности осаждения металлов на рассматриваемом щелочном барьере затруднена, так как отсутствует возможность отбора и анализа подтвальных вод до момента их смешения с трещинными водами. Однако имеющиеся в литературе данные о насыщении приотвальных вод Сибайского месторождения до 100 г/л Zn и 0,38 г/л Cd [32] позволяют говорить о снижении концентрации металлов на три порядка. Вероятно, это происходит за счет разбавления воды, но не стоит недооценивать роль сформировавшегося в подтвальном озере щелочного барьера – места образования мелантеритов и, возможно, халькантита и госларита [32]. Последние два кристаллизуются из-за перенасыщенности растворов Cu и Zn. В сложившейся гидрогохимической обстановке разбавляется кислый дренаж и действует щелочная барьер, снижающие поступление металлов в супераквальные и субаквальные ландшафты. Концентрация металлов в воде при выходе из-под отвалов далека от насыщения. На это указывает отсутствие диагностируемых самостоятельных минеральных фаз Zn, Cu и Cd в водных сульфатах [33]. Однако в них отмечается высокая доля подвижных (сорбционно-карбонатных) форм металлов, которые составляют 33, 26 и 22 % от валового содержания соответственно. Таким образом эффективность данного кислотно-щелочного барьера достаточно высока, но не обеспечивает необходимого уровня очистки воды – до фоновых показателей. Часть металлов в виде катионов, а также во взвеси в составе водных сульфатов переносится вниз по течению.

До 2019 г. ниже по течению реки сбрасывались карьерные воды с расходом, превосходящим речной сток в месте его впадения. Сточные воды имели устойчиво кислый состав воды с pH 3,32-4,95. Это обеспечивало высокое содержание металлов в растворе и отсутствие условий образования водных сульфатов, т.е. перехода в твердую фазу. Измеренные концентрации в сточной воде: Zn 36,6-49, Cu 5,4-8,1, Cd 0,13-0,15 мг/л. Учитывая большой объем, карьерный сброс приводил



к подкислению нейтральных и слабощелочных речных вод до pH 4,60-5,30. Таким образом формировался еще один барьер кислотно-щелочного типа, однако его эффективность по осаждению металлов была низкой. Некоторая часть металлов из сточных вод, адсорбированная на глинистых минералах за счет подщелачивания, осаждалась на этом барьере. Концентрация металлов в донных осадках в месте впадения превышала их содержание выше и ниже по течению реки Zn, Cd – в 4,2 раза, Cu – в 5 раз. Однако пики мультиплакативного показателя на этом барьере были устойчиво ниже, чем в верховье реки (см. рис.2). Подкисление речной воды приводило к растворению большей части водных сульфатов и дальнейшей миграции металлов в растворе. Это отчетливо выражено ростом кривой мультиплакативного показателя (2007 г.) в речной воде и медленным снижением к устью Карагайлы (см. рис.3). В свою очередь, постепенное повышение pH провоцировало повторное образование водных сульфатов, визуально фиксируемых в среднем и нижнем течении реки до д. Калинино. По результатам изучения состава донных осадков методом последовательной экстракции доля в форме сульфатов в верхнем течении реки в валовом содержании Cu достигала 78 %, в устьевой части – 15 %, для Zn эти показатели составляли 29 и 9 %, для Cd – 43 и 7 % соответственно [30]. Сложившаяся система барьеров в рассматриваемой гидрохимической обстановке не обеспечивала достижения фоновых концентраций металлов при впадении в р. Худолаз (рис.3).

Работа очистных сооружений, запущенных в 2011 г., была ориентирована на очистку карьерных и шахтных вод Камаганского карьера от халькофилов. Использовался метод флокуляции после известкования воды. Предварительная очистка от железа не проводилась. Результатом этого стали сбросы в реку очищенных от халькофилов вод с высоким содержанием Fe^{2+} и pH > 10. Это привело к формированию искусственного барьера кислотно-щелочного и гидроксидно-сорбционного типов. После начала работы станции pH речной воды в месте сброса вырос от 4,5-4,8 до 7,5-9,1. При таком увеличении щелочности снизилась устойчивость металлов в растворе. Активизировались процессы их осаждения в составе водных сульфатов. Еще более существенной была реакция образования бикарбоната железа $\text{FeSO}_4 + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ с переходом его в гидроксид: $2\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 6\text{CO}_2$ [30], адсорбцией и тотальным осаждением Zn, Cu и Cd. Это вызвало снижение содержания металлов в речной воде до фоновых показателей (рис.3).

Результаты изучения разреза донных осадков, верхний горизонт которых сформировался в период работы очистных сооружений, подтвердили активизацию процессов аккумуляции осадочного материала. Сама акватория представляла разлив реки со спокойным гидродинамическим режимом. В этих условиях скорости осадконакопления вблизи станции возросли ориентировочно до нескольких сантиметров в год. Концентрация металлов в верхней части разреза была значительно выше, чем в нижних горизонтах. Содержание Zn увеличилось более чем в 10 раз (от 1580 до 19200 мг/кг), Cu – в 1,3 раза (от 6380 до 8260 мг/кг), Cd – в 20 раз (от 2,4 до 48,2 мг/кг). Эта особенность хорошо отражается в ряду мультиплакативных показателей (см. рис.2). Еще более значимые изменения отмечались в речной воде. Ряд сравнения построен на данных 2007 и 2013 годов. Ниже сброса сточных вод содержание Zn снизилось от 21 до 0,098 мг/л, Cu – от 1,6 до 0,042 мг/л и Cd – от 0,1 до 0,001 мг/л. Таким образом, с некоторой долей условности можно утверждать, что степень очистки речных вод на сформировавшемся комплексном барьере составила по Cu 97 %, а по Zn и Cd более 99 %. Этот участок водотока в отсутствие геохимического барьера, т.е. до запуска очистных сооружений и после их закрытия, был и остался транзитным, не влияющим на характер миграции химических элементов (рис.3).

Дноуглубительные работы без необходимого научного обоснования привели к вскрытию толщи осадков, накопившихся за период разработки месторождения. Канавообразная форма русла обеспечила усиление тока воды, увеличение скоростей течения и эрозии берегов. Закисное Fe^{2+} , находившееся в толще отложений и включившееся в водную миграцию, стало окисляться, переноситься в виде тонкодисперсной взвеси и осаждаться не только в Карагайле, но и в р. Худолаз на расстоянии более 25 км вниз по течению [33]. В 2016-2019 гг. на дне реки накапливались осадки с содержанием железа до 20-25 %. При проведении дноуглубительных работ и спрямлении русла все геохимические и механические барьеры в среднем и нижнем течении реки были разрушены. Увеличение энергии потока воды привело к транзиту металлов и их аккумуляции в составе



осадочного материала в устье реки (рис.3). В то же время появление дополнительного источника металлов при размыве техногенных илов вызвало некоторое повышение мультиплакативного показателя по отношению к другим периодам эволюции реки (см. рис.2). Вместе с этим на устьевом участке при впадении в р. Худолаз сформировался щелочной барьер, приводящий к массовому осаждению оксигидроксидов железа и сорбированных на них металлов.

Современный этап водопользования на р. Карагайлы характеризуется прекращением сброса карьерных вод – основного источника притока воды, снижением поставок металлов и прекращением подкисления воды на этом участке в верхнем течении реки. Вследствие этих изменений наблюдаются быстрое восстановление кислотно-щелочных показателей речной воды до фоновых значений (от 4,8 до 8,13), устойчивое снижение концентрации металлов к устью реки и достижение показателей, близких фоновым значениям: Zn – 0,50, Cu – 0,073, Cd – 0,001 мг/л (рис.3). Мультиплакативный показатель содержания металлов в донных отложениях имеет низкие значения в среднем и нижнем течении реки (см. рис.2). Выделенные особенности распределения Zn, Cu и Cd в воде и донных осадках обусловлены заметным снижением поступления металлов в водоток при прекращении сброса карьерных вод. Однако сохраняется потенциал дальнейшего размыва, окисления и вовлечения в миграцию металлов, залегающих в толще ранее вскрытых донных отложений.

Анализ эффективности природоподобных технологий очистки загрязненных вод основан на изучении состава донных осадков, которые можно рассматривать как осадки сточных вод (ОСВ). Это обусловлено необходимостью оценки токсичности и рисков вторичного загрязнения водной среды при извлечении и нейтрализации ОСВ. В качестве модельных объектов можно принять донные отложения водотока, сформировавшиеся на разных типах геохимических барьеров. В течение всего рассматриваемого периода изучались не только валовые содержания металлов, но и их подвижные формы, а также выполнялся анализ форм металлов методом последовательной экстракции (2007, 2022 гг.). Учитывая, что в геологическом строении территории нижнего течения реки участвуют известняки, подвижные формы, извлекаемые ацетатно-аммонийным буфером, следует рассматривать как сумму обменных форм, адсорбированных на глинистых минералах, и фаз в составе карбонатных минералов. В контексте трансформации гидрохимических обстановок на р. Карагайлы со значительной изменчивостью поступающих объемов техногенного материала и контрастностью кислотно-щелочных условий оценка валового содержания металлов и доли их подвижных форм выполнена на каждом из рассматриваемых этапов (табл.1). Однако в расчетах использованы данные, полученные только по среднему и нижнему течению реки, поскольку в верхнем течении гидрохимическая обстановка до 2019 г. не менялась.

Таблица 1

**Валовое содержание (мг/кг) и доля подвижных форм (%) металлов
в донных осадках среднего и нижнего течения р. Карагайлы**

Этапы, количество проб	Cu	Zn	Cd	Fe	Mn
2004-2010, <i>n</i> = 24	<u>4786±751*</u> 15	<u>5200±888</u> 36	<u>9,3±1,8</u> 38	<u>122800±16500</u> 0,4	<u>824±88</u> 9,3
2011-2015, <i>n</i> = 10	<u>7186±1314</u> 31	<u>8928±1465</u> 49	<u>16,3±4,1</u> 47	<u>101200±16500</u> 4,5	<u>1410±324</u> 18
2016-2019, <i>n</i> = 12	<u>8522±1839</u> 9	<u>11207±4257</u> 34	<u>22,4±8,5</u> 20	<u>214000±18600</u> 0,5	<u>943±223</u> 7,3
2020-2023, <i>n</i> = 12	<u>4013±2582</u> 27	<u>5752±1638</u> 45	<u>11,3±3,0</u> 75	<u>97100±11600</u> 2,3	<u>1090±91</u> 49

* В числителе – среднее ± стандартная ошибка среднего ($p = 0,05$), в знаменателе – доля подвижных форм.

Оценка содержания металлов в донных осадках на основе однофакторного дисперсионного анализа позволила выделить следующие особенности, вызванные изменением системы водопользования. Донные осадки, накопившиеся за 2011-2015 и 2016-2019 гг. в период работы очистных сооружений, характеризуются достоверно более высоким содержанием металлов по отношению



к этапам до 2011 и после 2019 годов. Это обусловлено существенным влиянием сброса щелочных вод с высоким содержанием железа на иммобилизацию халькофилов. Напротив, до 2011 г. доминировал транзитный режим с выносом металлов в р. Худолаз. Кроме того, в 2016 г. в результате дноуглубительных работ в миграцию включились массы металлов, залегающие в толще вскрытых осадков. После прекращения сброса карьерных вод и остановки работы очистных сооружений восстановился транзитный режим, но со значительно сокращенным количеством металлов.

В это же время произошли изменения в соотношении ведущих форм нахождения металлов в реке. Максимальная доля подвижных форм характерна для периодов с устойчиво высокими значениями pH (2011-2015 и 2020-2023), обеспечивающими благоприятные условия аккумуляции металлов, в том числе в адсорбированном состоянии. Транзитный режим (2004-2010) приводил к снижению количества и доли подвижных форм, аккумулирующихся в осадках, и способствовал выносу металлов в реки более высокого порядка. При проведении дноуглубительных работ и мобилизации в речную воду больших масс закисного железа доля обменных форм снижалась за счет увеличения участия в процессах аккумуляции металлов гидроксидов Fe. При этом активность Mn в этих процессах не увеличивалась в связи с небольшим количеством металла в вскрытых дноуглублением отложениях. Контрастность в содержании Fe и Mn обусловлена разными величинами pH осаждения гидроксидов.

Геохимическая специализация формирующихся донных отложений на каждом из четырех выделенных гидрохимических этапах, обусловленных системой водопользования, подтверждается результатами дискриминантного анализа содержания металлов в осадках, выполненного пошаговым отбором методом Уилкса. В анализируемой выборке, как и в предыдущем расчете средних, учтен химический состав только тех проб, которые были взяты в среднем и нижнем течении реки, начиная с акватории, находившейся под воздействием сбросов очистных сооружений. Зависимой переменной в анализе являлись четыре выделяемых этапа. Дискриминирующими переменными выступили Cd, Fe, Mn, Pb, Ni, Co, а также значение pH. Результаты показали, что 89,1 % сгруппированных наблюдений из 55 исходных классифицированы правильно, что подчеркивает высокую достоверность геохимической специализации рассматриваемых гидрохимических обстановок. Наибольший вклад в классификацию групп внесли уровень pH и содержание в осадках Fe и Co.

В период работы очистных сооружений (2011-2019) и после прекращения сброса карьерных вод доля подвижных форм снизилась, что связано с формированием гидроксидно-сорбционного барьера и адсорбции металлов на свежеобразованных гидроксидах Fe и Mn. Это подтверждается результатами фазового анализа, выполненного в 2007 [30] и 2022 годах. Если на первом этапе доля гидроксидных (восстановленных) форм составляла 1-7 %, то в 2022 г. она возросла до 6-15 %, при этом максимальное средство с восстановленной формой имеет Zn. Значение гидроксидно-сорбционной аккумуляции металлов доказывает результаты микроскопического анализа, который показал, что при отсутствии в осадках собственных вторичных минеральных фаз Cu, Zn, Cd встречаются в образованиях микрокристаллических агрегатов с соединениями железа и глинистыми минералами, которые выступают в качестве адсорбентов (рис.4, а). Также обнаружены Mn-Zn агрегаты (рис.4, б) совместно с апатитом и оксидами Fe [33].

Высокие концентрации и подвижность металлов в осадках стали причиной их выраженной токсичности, которая обусловлена суммой всех халькоильных элементов (включая Pb, As, Hg, Sb и другие). Это было установлено в результате биотестирования донных осадков (семь проб) с применением тест-объекта *Daphnia magna Straus* и тест-культуры *Chlorella vulgaris Beijer*. Отмечалась 100 %-ная гибель *Daphnia* во всех образцах проб, за исключением устьевой зоны реки, где она снижалась до 80 %. Отклонение оптической плотности от контроля культуры *Chlorella* для трех проб составило 50-80 %, для остальных четырех проб – более 80 %. Результаты подтверждают современные представления о том, что при разработке сульфидных руд в окружающую среду поступают вещества, относящиеся к эмерджентным поллютантам (As, Mn, ксантофенаты) и проявляющие высокую токсичность в условиях значительной минерализации воды и большого количества сульфатов [34].

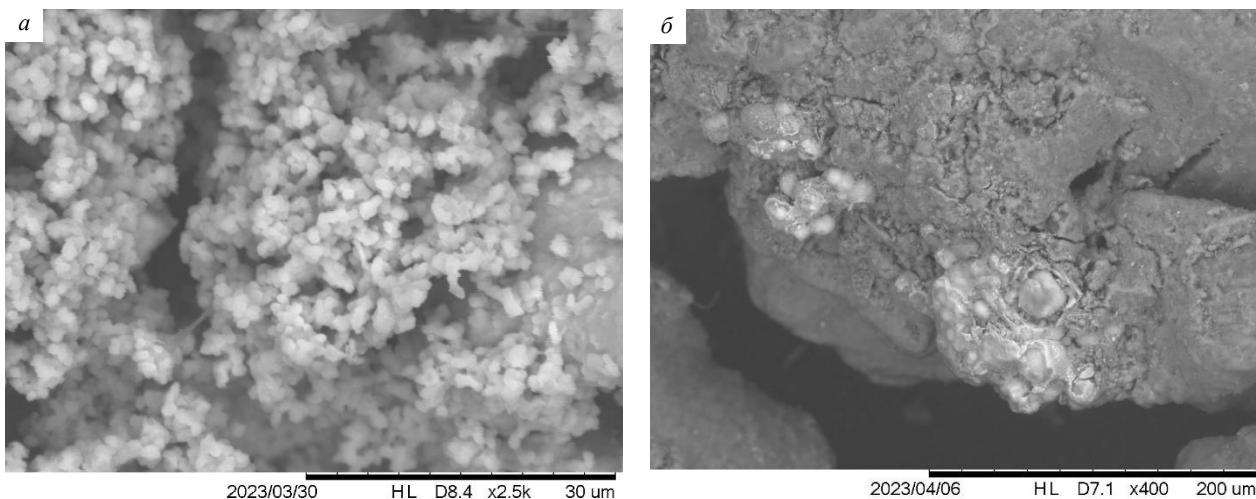


Рис.4. Минеральные фазы железа в донных осадках р. Карагайлы у отвалов Сибайского карьера:
а – гидроксиды железа (в районе сброса кислых карьерных вод); б – железомарганцевые образования (светлый оттенок) с Zn, Cu и Co на фоне глинистой матрицы (темный оттенок)

Статистическое моделирование механизмов осаждения металлов на разных гидрогохимических этапах эволюции водотока проведено с использованием множественно-регрессионного анализа (МРА). Тестируемая гипотеза заключается в возможности фазовых переходов и осаждения металлов в кислой среде (при низких значениях pH речной воды), при адсорбции свежеобразованными гидроксидами Fe и Mn, глинистыми минералами и органическим веществом. Гидроксиды, глинистые минералы и C_{орг} могут выступать в качестве фаз-носителей металлов. Таким образом, при проведении МРА в качестве зависимых переменных последовательно выступали Cu, Zn и Cd (содержание в донных отложениях); в качестве предикторов рассматривались содержание в осадках Fe, Mn, C_{орг}, пелитовой (глинистые минералы), алевритовой (вторичные минеральные фракции) и pH в воде.

Были получены уравнения регрессии ($p = 0,05$), выявившие основные механизмы и факторы осаждения металлов в условиях развития техногенных барьеров на р. Карагайлы (табл.2). Фазовые переходы и аккумуляция Cu обусловлены адсорбцией на гидроксидах Fe, ростом pH, а также содержанием Mn в осадках в порядке убывания корреляционной значимости. Коэффициент детерминации составляет 0,385, что объясняет 38,5 % дисперсии содержания меди в донных отложениях. При этом Fe играет определяющую роль в соответствии со значением $\beta = 0,472$ (табл.2). Mn с отрицательным знаком коэффициента в уравнении регрессии и отрицательной корреляцией с зависимой переменной можно рассматривать в качестве фактора, противодействующего накоплению меди. Для объяснения этого явления необходимо исходить из того, что на р. Карагайлы вниз по течению происходит подщелачивание воды, а pH осаждения гидроксидов Mn существенно выше, чем Fe и Cu. Аккумуляция Mn происходит в верхнем и нижнем течении, а накопление Cu в среднем течении, что соответствует режиму осаждения гидроксидов Fe (табл.3).

Таблица 2

**Роль фаз-носителей и физико-химических условий в осаждении Zn, Cu, Cd
в донные осадки р. Карагайлы по результатам множественно-регрессионного анализа**

Зависимая переменная	Модель ($n = 57$)	Коэффициент детерминации	Стандартизованный коэффициент β	Уравнение регрессии
Cu	Fe		0,472	
	pH	0,385	0,383	Cu = 0,044 + 0,59 Fe + 2,264 pH - 0,392 Mn
	Mn		-0,250	
Zn	pH		0,406	
	Mn	0,330	0,245	Zn = 1,434 + 1,882 pH + 0,271 Mn
Cd	pH		0,476	
	Fe	0,352	0,400	Cd = -4,718 + 3,081 pH + 0,614 Fe



Таблица 3

Валовое содержание (мг/кг) металлов в донных осадках верхнего, среднего и нижнего течения р. Карагайлы

Течение реки, количество проб	Cu	Zn	Cd	Fe	Mn
Верхнее, $n = 24$	$6649 \pm 1778^*$	10053 ± 2203	$9,92 \pm 1,53$	$59100^* \pm 18400$	1400 ± 250
Среднее, $n = 10$	6420 ± 468	$5780^* \pm 563$	$9,54 \pm 1,18$	142600 ± 10200	940 ± 93
Нижнее, $n = 12$	$4326^* \pm 713$	7970 ± 1150	$16,2 \pm 2,47$	115300 ± 16600	1280 ± 128

* Среднее \pm стандартная ошибка среднего ($p = 0,05$) – достоверно низкое содержание (по результатам дисперсионного анализа).

Активность перехода Zn в твердую фазу определяется величиной pH и содержанием Mn в порядке их значимости; зависимостью от указанных предикторов объясняется 33 % дисперсии переменной. Таким образом, отмечается два основных механизма аккумуляции Zn – осаждение в составе сульфатов при повышении pH и за счет адсорбции на свежеобразованных гидроксидах Mn. Основную роль играет осаждение в составе сульфатов при повышении pH ($\beta = 0,41$), гидроксидно-сорбционный механизм по величине стандартизированного коэффициента ($\beta = 0,245$) заметно уступает кислотно-щелочному. В пользу адсорбции на свежеобразованных гидроксидах Mn (в противовес взаимодействию с гидроксидами Fe) говорят близкие значения pH осаждения гидроксидов Mn и Zn и совпадающий пик концентраций в нижнем течении реки (табл.3).

Осаждение Cd обусловлено аккумуляцией в составе сульфатов при подщелачивании воды и адсорбией гидроксидами Fe. На эти механизмы приходится 35,2 % дисперсии выборки металла. Значения стандартизованных коэффициентов pH и Fe близки (см. табл.2). Пик концентрации, как и у Zn, отмечается в осадках нижнего течения, что обусловлено высоким pH осаждения гидроксида Cd, устойчивостью в растворе и единым источником включения этих металлов в речной сток при окислении сфалерита.

Выявленные закономерности миграции и аккумуляции металлов и их потенциальных фаз-носителей подтверждаются интенсивностью водной миграции рудных элементов во вторичных ореолах рассеяния колчеданных медно-цинковых руд, которые представлена рядом: Cd (1,3) – Zn (1,0) – Cu (0,7) – Fe (0,04) [32].

При предварительном анализе адсорбционной и комплексообразующей активности C_{орг} на основе МРА установлено его включение в качестве предиктора в уравнение регрессии содержания Zn. Это свидетельствует о перспективности изучения роли органического вещества на объектах разработки медноцинковоколчеданных руд в качестве осаждающего агента. Однако окончательные выводы можно сделать после увеличения числа объектов, поскольку изучение роли органического вещества в осаждении металлов было ограничено небольшой выборкой ($n = 19$).

При определении основных механизмов осаждения металлов не учитывалась роль карбонатов, поскольку количественные оценки их содержания в осадках не проводились. Однако в донных отложениях нижнего течения реки отмечается рост количества карбонатных фаз, что вызвано смешанной основных магматических пород Карамалыташской свиты (D_{2kr}) осадочными Кизильской свиты (C_{1-kz}) преимущественно карбонатного состава. Это проявляется в увеличении карбонатных форм металлов по результатам анализов методом последовательной экстракции в 2007 г., т.е. в первый гидрогеохимический этап эволюции водотока с низкими значениями pH и с высоким содержанием металлов в воде. Доля карбонатных форм металлов повышалась от истоков к устью реки: Cu – 9,2-51, Zn – 24,5-36,7, Cd – 8,1-31,7 %. В 2022 г. (четвертый этап эволюции) доля карбонатных форм металлов заметно сократилась, что могло быть вызвано снижением их концентраций в речной воде.

Отмечается большая доля сульфатных (окисленных) форм (Cu до 86, Zn до 29, Cd до 60 %) в осадках в 2007 г. и рост в 2022 г. доли металлов в составе гидроксидов железа (восстановленная форма): Cu – до 43, Zn – до 31 и Cd – до 24 %. Полученные результаты полностью соответствуют модели осадконакопления и его трансформации в ходе изменения гидрогеохимических обстановок от кислотно-щелочного типа к гидроксидно-сорбционному.



Заключение. Многолетние исследования условий миграции и аккумуляции металлов при разработке Сибайского медноцинковоколчеданного месторождения показали эффективность геохимических барьеров природного, техногенного и искусственного происхождения в снижении миграционной способности поллютантов и их осаждении на дно. Изменения системы водоотведения карьерных и подотвальных вод с месторождения через р. Карагайлы обусловили формирование разных гидрохимических условий. Методами многомерной статистики показано, что каждый из выделенных этапов водоотведения характеризуется своими геохимическими особенностями состава вод, формирующихся донных осадков и соотношением процессов миграции и аккумуляции рудных металлов. Основными факторами очистки речной воды и осаждения поллютантов долгое время выступали техногенные барьеры кислотно-щелочного типа. Их эффективность в отношении конкретных металлов регулируется значениями pH. Осаждение происходит в составе сульфатов при подщелачивании воды. Более эффективным оказался комплексный щелочной гидроксидно-сорбционный барьер, который возник непроизвольно в акватории реки после запуска очистных сооружений со сбросом сильнощелочных вод с высоким содержанием железа. Общая эффективность очистки речной воды на этом участке составила от 97 (Cu) до более 99 % (Zn и Cd).

Статистическое моделирование выявило особенности поведения исследуемых металлов в разных гидрохимических обстановках, факторы и механизмы их аккумуляции. Фазовые переходы разных металлов имеют свои выраженные особенности. Осаждение Cu происходит за счет адсорбции свежеобразованными оксигидроксидами Fe, в меньшей степени ее аккумуляция связана с выпадением в составе сульфатов при повышении щелочности воды. Проявился антагонизм к гидроксидам Mn, вероятно, вызванный разными физико-химическими условиями осаждения их гидроксидов.

Механизмы аккумуляции Zn отличаются и обусловлены, в большей мере, фазовыми переходами в составе сульфатов при повышении pH с образованием собственных минеральных фаз в виде госларита. Вторым менее значимым механизмом выступает адсорбция на свежеобразованных гидроксидах Mn, что соответствует представлениям о близких условиях осаждения гидроксидов металлов. Особенности распределения Cd показали промежуточные между Cu и Zn условия осаждения в реке. Примерно в одинаковой степени механизмами осаждения выступают водные сульфаты и гидроксиды Fe, но, в отличие от Cu, отсутствует антагонизм к Mn. При организации систем очистки необходимо учитывать различия в поведении Fe и Mn в возникающих при разработке сульфидных руд контрастных физико-химических условиях, что объясняется существенно разными значениями pH осаждения гидроксидов этих металлов.

Изучение форм металлов в донных осадках и предварительные расчеты свидетельствуют о потенциальной активности в осаждении металлов органического вещества (Zn) и карбонатов (Cu, Zn). Однако это требует проведения дополнительных исследований с использованием представительных выборок. Анализ участия в процессах осаждения глинистых минералов не дал положительного результата.

Оценка эффективности геохимических барьеров в очистке сточных вод позволяет говорить о перспективности использования природоподобных технологий *in situ* в отводных каналах или других системах водоотведения при разработке колчеданных месторождений без строительства сложных очистных сооружений. Разработанные модели носят предварительный характер, но могут быть использованы при постановке экспериментов и проектировании.

ЛИТЕРАТУРА

1. Aqib Zahoor, Guozhu Mao, Xinning Jia et al. Global research progress on mining wastewater treatment: a bibliometric analysis // Environmental Science: Advances. 2022. Vol. 1. Iss. 2. P. 92-109. DOI: [10.1039/D2VA00002D](https://doi.org/10.1039/D2VA00002D)
2. Castellar J.A.C., Torrens A., Buttiglieri G. et al. Nature-based solutions coupled with advanced technologies: An opportunity for decentralized water reuse in cities // Journal of Cleaner Production. 2022. Vol. 340. № 130660. DOI: [10.1016/j.jclepro.2022.130660](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130660)
3. Wolkersdorfer C. Mine Water Treatment – Active and Passive Methods. Berlin: Springer, 2022. 328 p. DOI: [10.1007/978-3-662-65770-6](https://doi.org/10.1007/978-3-662-65770-6)
4. Удачин В.Н., Аминов П.Г., Филиппова К.А. Геохимия горнопромышленного техногенеза Южного Урала. Екатеринбург: УрО РАН, 2014. 251 с.



5. Chanturiya V., Masloboev V., Makarov D. et al. Geochemical barriers for environment protection and recovery of nonferrous metals // Journal of Environmental Science and Health. Part A. 2014. Vol. 49. Iss. 12. P. 1409-1415. DOI: [10.1080/10934529.2014.928543](https://doi.org/10.1080/10934529.2014.928543)
6. Денисова Ю.Л. Научное обоснование использования искусственных геохимических барьеров на основе отходов горнодобывающей промышленности для очистки сточных вод и извлечения цветных металлов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: Институт проблем промышленной экологии Севера, 2018. 21 с.
7. Назаров А.М., Латыпова Ф.М., Арасланова Л.Х. и др. Исследование эффективности природных и модифицированных сорбентов для очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов // Нанотехнологии в строительстве. 2018. Т. 10. № 5. С. 125-143. DOI: [10.15828/2075-8545-2018-10-5-125-143](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-5-125-143)
8. Никашина В.А. Проницаемые геохимические барьеры как способ защиты окружающей среды от загрязнений. Природные сорбенты для решения экологических задач. Математическое моделирование и расчет процессов. Обзор // Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т. 19. № 3. С. 289-304. DOI: [10.17308/sorchrom.2019.19/746](https://doi.org/10.17308/sorchrom.2019.19/746)
9. Савенко А.В. Экспериментальное моделирование иммобилизации тяжелых металлов на карбонатном сорбционно-осадительном геохимическом барьере // Геохимия. 2016. № 8. С. 748-760. DOI: [10.7868/S0016752516060066](https://doi.org/10.7868/S0016752516060066)
10. Torres E., Lozano A., Macías F. et al. Passive elimination of sulfate and metals from acid mine drainage using combined limestone and barium carbonate systems // Journal of Cleaner Production. 2018. Vol. 182. P. 114-123. DOI: [10.1016/j.jclepro.2018.01.224](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.224)
11. Limper D., Fellinger G.P., Ekolu S.O. Evaluation and microanalytical study of ZVI/scoria zeolite mixtures for treating acid mine drainage using reactive barriers – Removal mechanisms // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2018. Vol. 6. Iss. 5. P. 6184-6193. DOI: [10.1016/j.jece.2018.08.064](https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.064)
12. Mayacela-Rojas C.M., Molinari A., Cortina J.L. et al. Removal of Transition Metals from Contaminated Aquifers by PRB Technology: Performance Comparison among Reactive Materials // International Journal of Environmental Research and Public Health. 2021. Vol. 18. Iss. 11. № 6075. DOI: [10.3390/ijerph18116075](https://doi.org/10.3390/ijerph18116075)
13. Кременецкая И.П., Мазухина С.И., Догобужская С.В., Иванова Т.К. Физико-химическое моделирование системы ZnSO₄-CaO(MgO)-SiO₂-H₂O // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Естественные и гуманитарные науки. 2022. Т. 1. № 2. С. 93-99. DOI: [10.37614/2949-1185.2022.1.2.011](https://doi.org/10.37614/2949-1185.2022.1.2.011)
14. Mei Li, Yan Kang, Haoqin Ma et al. Efficient removal of heavy metals from aqueous solutions using Mn-doped FeOOH: Performance and mechanisms // Environmental Research. 2023. Vol. 231. Part 1. № 116161. DOI: [10.1016/j.envres.2023.116161](https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116161)
15. Ahmed M., Elektorowicz M., Hasan S.W. GO, SiO₂, and SnO₂ nanomaterials as highly efficient adsorbents for Zn²⁺ from industrial wastewater – A second stage treatment to electrically enhanced membrane bioreactor // Journal of Water Process Engineering. 2019. Vol. 31. № 100815. DOI: [10.1016/j.jwpe.2019.100815](https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100815)
16. Чантурия В.А., Маслобоев В.А., Суворова О.В. и др. Обоснование технологий переработки и снижения экологической опасности отходов горных предприятий: основные результаты и перспективы научного сотрудничества // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Естественные и гуманитарные науки. 2022. Т. 1. № 2. С. 9-19. DOI: [10.37614/2949-1185.2022.1.2.002](https://doi.org/10.37614/2949-1185.2022.1.2.002)
17. García-Valero A., Martínez-Martínez S., Faz A. et al. Environmentally sustainable acid mine drainage remediation: Use of natural alkaline material // Journal of Water Process Engineering. 2020. Vol. 33. № 101064. DOI: [10.1016/j.jwpe.2019.101064](https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101064)
18. Харько П.А., Нуриев Р.Р., Пашкевич М.А. Возможность применения геохимических барьеров на основе известняка для очистки подотвальных вод от металлов // Вестник Евразийской науки. 2020. Т. 12. № 6. 9 с.
19. Патент № 2779420 РФ. Способ очистки подотвальных вод от ионов железа и меди / Ю.Д.Смирнов, П.А.Харько, М.А.Пашкевич. Опубл. 06.09.2022. Бюл. № 25.
20. Баюрова Ю.Л., Нестеров Д.П., Корнева Е.А. и др. Искусственные геохимические барьеры для решения экологических и технологических задач // Вестник МГТУ. 2013. Т. 16. № 3. С. 536-541.
21. Черемисина О.В. Технологические аспекты защиты гидросферы от ионов тяжелых металлов в зоне влияния объектов цветной металлургии // Записки Горного института. 2013. Т. 203. С. 116-119.
22. Петракова Е.А. Макрофиты в фиторемедиации и биоиндикации вод: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Брянск: Брянский государственный университет им. академика И.Г.Петровского, 2017. 23 с.
23. Mudruňka J., Matuňová Kavková K., Kučerová R. et al. Technology of the Biological Treatment of Mine Water at the Kohinoor II Mine // Engineering Proceedings. 2023. Vol. 57. Iss. 1. № 34. DOI: [10.3390/engproc2023057034](https://doi.org/10.3390/engproc2023057034)
24. Petrov D.S., Korotaeva A.E., Pashkevich M.A., Chukaeva M.A. Assessment of heavy metal accumulation potential of aquatic plants for bioindication and bioremediation of aquatic environment // Environmental Monitoring and Assessment. 2023. Vol. 195. Iss. 1. № 122. DOI: [10.1007/s10661-022-10750-0](https://doi.org/10.1007/s10661-022-10750-0)
25. Kapahi M., Sachdeva S. Bioremediation Options for Heavy Metal Pollution // Journal of Health and Pollution. 2019. Vol. 9. Iss. 24. № 191203. DOI: [10.5696/2156-9614-9.24.191203](https://doi.org/10.5696/2156-9614-9.24.191203)
26. Khalid A., Khan Y., Hadi R. et al. Bioremediation of heavy metals from wastewater through soil bacteria // Journal of Xi'an Shiyou University, Natural Sciences Edition. 2023. Vol. 66. Iss. 04. 15 p. DOI: [10.17605/OSF.IO/CV3MU](https://doi.org/10.17605/OSF.IO/CV3MU)
27. Prajapati A.V., Baxi N.N., Dave S.R., Tipre D.R. Mycosorption: a sustainable approach for removing heavy metals from simulated polluted water in non-competitive and competitive systems // Environment, Development and Sustainability. 2024. 19 p. DOI: [10.1007/s10668-024-04524-6](https://doi.org/10.1007/s10668-024-04524-6)
28. Косарев А.М., Владымиров А.Г., Ханчук А.И. и др. Девон-каменноугольный магматизм и оруденение южно-уральской аккреционно-коллизионной системы // Геодинамика и тектонофизика. 2021. Т. 12. № 2. С. 365-391. DOI: [10.5800/GT-2021-12-2-0529](https://doi.org/10.5800/GT-2021-12-2-0529)
29. Масленников В.В., Аюрова Н.Р., Масленникова С.П., Целуйко А.С. Гидротермальные биоморфозы колчеданных месторождений: микротекстуры, микроэлементы и критерии обнаружения. Екатеринбург: УрО РАН, 2016. 388 с.
30. Опекунов А.Ю., Опекунова М.Г., Сомов В.В. и др. Влияние разработки Сибайского месторождения (Южный Урал) на трансформацию потока металлов в подчиненных ландшафтах // Вестник Московского университета. Серия 5. География. 2018. № 1. С. 14-24.
31. Наследов А. IBM SPSS Statistics 20 и AMOS: профессиональный статистический анализ данных. СПб: Питер, 2013. 416 с.



32. Емлин Э.Ф. Техногенез колчеданных месторождений Урала: Автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. Свердловск: Свердловский горный институт имени В.В.Вахрушева, 1988. 30 с.

33. Опекунов А.Ю., Янсон С.Ю., Опекунова М.Г. и др. Гидрохимическая трансформация малых рек под воздействием горнодобывающих предприятий (на примере р. Карагайлы, г. Сибай) // Вопросы степеведения. 2022. № 3. С. 12-22. DOI: 10.24412/2712-8628-2022-3-12-22

34. Ryskie S., Neculita C.M., Rosa E. et al. Active Treatment of Contaminants of Emerging Concern in Cold Mine Water Using Advanced Oxidation and Membrane-Related Processes: A Review // Minerals. 2021. Vol. 11. Iss. 3. № 259. DOI: 10.3390/min11030259

Авторы: А.Ю.Опекунов, д-р геол.-минерал. наук, профессор, a_opekunov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8885-9068> (Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия), Д.В.Коршунова, аспирант, <https://orcid.org/0000-0003-4855-9404> (Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия), М.Г.Опекунова, д-р геогр. наук, профессор, <https://orcid.org/0000-0002-4592-0623> (Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия), В.В.Сомов, канд. геогр. наук, доцент, <https://orcid.org/0000-0003-2575-571X> (Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия), Д.А.Акулов, бакалавр, <https://orcid.org/0009-0009-4050-3845> (Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.