

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный архитектурно-строительный  
университет»

*На правах рукописи*

**Петухова Вера Сергеевна**

**ФОРМИРОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ДЛЯ КУЛЬТУР-  
ФИТОМЕЛИОРАНТОВ НА БУРОВЫХ ШЛАМАХ**

Специальность 03.02.08 – Экология (биология)

ДИССЕРТАЦИЯ  
на соискание ученой степени  
кандидата биологических наук

Научный руководитель:  
доктор с.-х. наук, профессор,  
Скипин Л.Н.

Тюмень – 2015

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	9
1.1 Влияние бурового шлама на состояние окружающей среды.....	9
1.2 Состав и химические свойства бурового шлама.....	12
1.3 Использование бактериальных препаратов на буровых шламах.....	20
1.4 Возможности использования культур-фитомелиорантов при рекультивации буровых шламах.....	27
ГЛАВА 2. УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ И МЕТОДИКА ЗАКЛАДКИ ОПЫТОВ.....	33
2.1 Почвенные условия.....	33
2.2 Климатические условия.....	35
2.3 Методика проведения исследований.....	36
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ .....	49
3.1 Химические свойства бурового шлама.....	49
3.2 Влияние коагулянтов на изменение физических свойств бурового шлама.....	51
3.3 Влияние коагулянтов на солевой состав бурового шлама.....	66
3.4 Изменение гранулометрического состава бурового шлама под действие коагулянтов.....	70
3.5 Определение параметров жизнедеятельности клубеньковых бактерий в засоленных средах.....	74
3.6 Параметры жизнедеятельности клубеньковых бактерий в условиях нефтезагрязнения.....	82
3.7 Влияние химизма и степени засоления на жизнедеятельность нефтеокисляющих микроорганизмов.....	84

3.8 Действие нефтезагрязнения на энергию прорастания и всхожесть семян культур-фитомелиорантов.....	92
3.9 Влияние биологической рекультивации бурового шлама на продуктивность культур-фитомелиорантов.....	98
ВЫВОДЫ.....	106
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	106
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	108
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	124
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	125
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....	136
ПРИЛОЖЕНИЕ 3.....	152
ПРИЛОЖЕНИЕ 4.....	162

## ВВЕДЕНИЕ

Почвенный покров Земли является ведущим и важнейшим компонентом экологических систем биосфера. Почвенная оболочка представляет собой незаменимую часть механизма биосфера. Если это звено будет разрушено или уничтожено, то общий механизм биосфера также будет глубоко и необратимо нарушен, с опасностью катастрофических последствий.

Одной из актуальных проблем при эксплуатации месторождений является ущерб, наносимый загрязнением и нарушением почв и грунтов. По данным Андреевой (2003), на территории среднего промысла Западной Сибири площадь нарушенных земель достигает 20-22% в границах горного отвода, из них 2-3 %, а порой до 10% загрязнены нефтью. Количество буровых амбаров на территории ХМАО насчитывается более 3000, аналогичная ситуация характерна и для ЯНАО, возрастает их доля на юге Тюменской области. Как известно буровые амбары, содержащие отходы бурения, являются потенциальными загрязнителями окружающей природной среды, поэтому они должны быть ликвидированы или рекультивированы.

Основные проблемы по охране окружающей среды в нефтяной промышленности сегодня следует решать увеличением работ по утилизации и рекультивации буровых шламов. Одно из перспективных решений этого вопроса – широкое внедрение экологически безопасных элементов системы биологической рекультивации, базирующихся на использовании мелиорантов-коагулянтов в сочетании с перспективными культурами и применении микробиологических препаратов комплексного действия.

**Степень разработанности темы.** Проблеме освоения буровых шламов посвящено большое количество трудов Салангинас Л.А., Киреевой Н.А., Соромотину А.В., Булатову А.И., Ягафаровой Г.Г., Ившиной И.Б. Авторами

предложен ряд перспективных направлений, технологий, активных нефтедеструкторов для рекультивации буровых шламов.

Представленная нами работа направлена на подбор коагулянтов, активных клубеньковых бактерий для фитомелиорантов и создания оптимальных параметров для их жизнедеятельности.

**Цель работы** - создание оптимальных условий для жизнедеятельности культур-фитомелиорантов, клубеньковых, ассоциативных и нефтеокисляющих бактерий при освоении буровых шламов.

**Задачи исследования:**

1. Улучшить физические и химические свойства бурового шлама при использовании коагулянтов.

2. Выявить параметры жизнедеятельности и возможность использования солеустойчивых штаммов клубеньковых бактерий и ассоциативных микроорганизмов для бобовых и злаковых культур-фитомелиорантов при рекультивации бурового шлама в сочетании их с нефтедеструкторами.

3. Изучить параметры жизнедеятельности нефтеокисляющих бактерий для освоения бурового шлама.

4. Определить оптимальный вариант применяемых биологических и химических компонентов для проведения рекультивации бурового шлама.

**Научная новизна исследований.** Впервые установлено положительное влияние коагулянтов (гипса, фосфогипса, хлористого кальция, карналлита) на физические и химические свойства бурового шлама.

Выявлены эффективные штаммы клубеньковых бактерий, устойчивые к нефтяному и солевому загрязнению, а также определены штаммы нефтедеструкторов устойчивые к солевому загрязнению бурового шлама.

Выявлен оптимальный вариант рекультивации бурового шлама с использованием коагулянтов, культур-фитомелиорантов, клубеньковых бактерий, ассоциативных микроорганизмов и нефтедеструктора.

### **Защищаемые положения:**

1. Определяющим фактором жизнедеятельности клубеньковых бактерий и нефтедеструкторов при содовом засолении является токсичность бурового шлама при концентрации солей 0,3%.

2. Использование с мелиорантом-коагулянтом (фосфогипс) ризоторфина для донника желтого и люцерны синегибридной, ассоциативных микроорганизмов для овсяницы красной в сочетании с нефтедеструктором, положительно влияет на продуктивность бурового шлама.

**Практическая значимость работы.** Доказана возможность коренного улучшения отрицательных свойств бурового шлама Тюменской области за счет использования фосфогипса.

Применение солеустойчивых биопрепаратов ризоторфина для бобовых культур и ассоциативных микроорганизмов для злаковых культур позволит снизить поставки азотных удобрений для рекультивируемых буровых шламов. Проблема с использованием фосфора решается за счет его содержания в фосфогипсе. При наличии нефтезагрязнения бурового шлама дополнительно вносится солеустойчивый препарат нефтедеструктор.

Комплексное использовании фосфогипса в сочетании с ризоторфином и нефтедеструктором (при отсутствии торфа) на буровом шламе может являться самостоятельным агробиологическим методом для его рекультивации.

Полученные результаты могут служить основой для разработки рекомендаций для рекультивации буровых шламов в Тюменской области.

Результаты исследований используются в учебном процессе ФГБОУ ВПО «Тюменского государственного архитектурно-строительного университета» для магистрантов кафедры техносферной безопасности по направлению 282700.68 «Техносферная безопасность» профиль подготовки – «Задача и восстановление природных и техногенных территорий».

**Методология и методы исследования.** Экспериментальные исследования были выполнены с использованием модельных опытов, разработанных для условий, учитывающих основные отрицательные свойства бурового шлама. Для сопутствующих исследований использовались стандартные методики.

**Степень достоверности и аprobация результатов.** Проводилась статистическая обработка результатов, полученных при проведении эксперимента в лабораторных условиях.

Основные результаты исследований доложены и обсуждены на вузовских, региональных, всероссийских, международных, научно-практических конференциях: «Актуальные проблемы строительства, экологии и энергосбережения в условиях Западной Сибири» (Тюмень) 2006, 2009, 2011, 2012, 2014; «Экология и рациональное природопользование агропромышленных регионов», международная молодежная научная конференция (Белгород) 2013. Материалы диссертации опубликованы в 13 печатных работах, из них 9 в изданиях рецензируемых ВАК. Имеется патент на изобретение, дополнительно поданы две заявки на патент по данным исследованиям с присвоением зарегистрированных номеров 2014127254, 2015106447. Работа выполнялась по бюджетной тематике в рамках аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы», «Проведение фундаментальных исследований в рамках тематических планов» по теме «Исследование коагулянтов для создания оптимальных параметров физико-химических свойств нефтешламов» (код ГРНТИ 67.09.91, 87.21.09, № госрегистрации 01201155431).

**Объекты исследований.** В качестве объекта исследований в работе рассматривается мелиоративный процесс с учетом изменения основных физических, химических свойств бурового шлама и их продуктивности под действием различных приемов освоения. Изучаются условия, определяющие

оптимальную жизнедеятельность культур-фитомелиорантов, биопрепаратов (ризоторфина, ассоциативных микроорганизмов и нефтедеструкторов) на буровом шламе.

**Предмет исследований.** Выбран буровой шлам Уватского района Тюменской области. Фитомелиоранты определены злаковыми (овсяница красная) и бобовыми травами (донник желтый, люцерна синегибридная). Биопрепараты были представлены в форме ризоторфина, мизорина и нефтедеструктора.

**Личный вклад соискателя.** Автору принадлежит разработка методик исследований, закладка опытов, обобщение и обоснование результатов эксперимента, написание текста диссертации.

Выражаю особую благодарность научному руководителю Л.Н. Скипину, также Т.Р. Майсямовой (ГНУ НИИСХ Северного Зауралья), Д.И. Еремину (ФГБОУ ВПО «Государственный аграрный университет Северного Зауралья), Н.Г. Митрофанову, Е.В. Гаевой (ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный архитектурно-строительный университет) – в диссертацию включены совместные результаты исследований и публикации.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, выводов, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 124 страницах, содержит 12 таблиц, 36 рисунков, дополнена приложениями. Список литературы содержит 152 источника, из них 19 на иностранных языках.

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Влияние бурового шлама на состояние окружающей среды

Ввод в эксплуатацию каждого нефтяного месторождения связан с промышленным освоением значительных площадей, где вырубается лес, разрабатываются карьеры по добыче песка, готовятся эксплуатационные, нагнетательные, водозаборные скважины, создается многоотраслевое обслуживающее хозяйство. Все это сопровождается нарушением гидрологических, гидрогеологических и мерзлотных режимов, изменение рельефа, почвенно-растительного покрова, микроклимата территории, видового состава животных, как в пределах участков нового строительства, так и в зоне их влияния. Техногенное воздействие на севере приводит не только к точечному разрушению экосистем, но и широкому площадному нарушению, чему способствует развитая гидрографическая сеть (Малик, 1978; Матыцын, Филиппов, 2008).

Количество нерекультивированных шламовых амбаров в районах нефтедобычи в Тюменской области исчисляются тысячами. Большинство амбаров (90%), подлежащих ликвидации, старые (более двух лет существования). Фактор времени оказывает большое влияние на степень трансформации нефти и других компонентов БШ, а также на содержание токсических и экологически опасных компонентов в шламовом амбаре. Буровые шламы хранятся в открытых «нерекультивированных» шламовых амбарах, которых сейчас насчитывается только в ХМАО более 3 тыс. (накоплено 6,4 млн. тонн твердых и жидкых отходов) или засыпанных минеральным грунтом. Не ликвидированные шламовые амбары, как правило, используют для сбора отходов, образуемых при ремонте и эксплуатации скважин, и они становятся потенциальными загрязнителями природной среды (Ахметшин и др., 1995; Информационный бюллетень, 2003).

Источники загрязнения при бурении скважин условно можно разделить на постоянные и временные. К постоянным относятся фильтрация и утечки жидких отходов бурения из буровых амбаров. Источники временного действия – поглощение бурового раствора при бурении, выбросы пластового флюида на дневную поверхность, нарушение герметичности зацементированного заколонного пространства, приводящее к межпластовым перетокам и заклонным проявлениям, затопление территории буровой вследствие паводка в период весеннего половодья или интенсивного таяния снегов, и разлив содержимого шламовых амбаров. При таких разливах может происходить замазучивание, засоление и заиление прилегающих территорий (радиус 5-10 метров) (Быков и др., 1985; Зомер, Королева, 1988; Козак, Проценко, 1989; Косаревич и др., 1994; Комов, 1998; Ягафарова, Барахнина, 2006).

Особенно велико вредное влияние нефтепродуктов. В почве, загрязненной ими, резко меняется соотношение между углеродом и азотом, что ухудшает азотный режим почв и нарушает корневое питание растений. При углеводородных загрязнениях почв из них вытесняется кислород, почва теряет продуктивность, и плодородный слой долго не восстанавливается. Самоочищение почв происходит очень медленно (Салангинас, 2003; Киреева 2007).

Также отрицательно влияют на рост и развитие растений, химические добавки к буровым растворам, которые содержат тяжелые металлы и соли, впоследствии чего нарушаются физиологические процессы растений. При наличии высоких концентраций солей у растений разрушаются цитоплазматические мембранны, уменьшается активность ферментов, происходят изменения белкового обмена и могут образовываться токсические продукты в самих тканях растений. Выделяют особо опасные соли для растений гидрокарбонаты, сульфаты, хлориды, ионы натрия и хлора. Считается, что действие солей проявляется в некрозе листьев, а

впоследствии в засыхании и опадании завязей. Деградационные изменения могут завершиться в течение 1-2 вегетационных периодов (Smith, James, 1980; Лосева, Петров-Спиридовонов, 1993; Скибин, 2000).

Долгое хранение бурового шлама в шламовых амбарах способствует мощному связыванию нефти и других загрязняющих веществ с почвенными частицами, делая его твердую фазу постоянным источником токсических, мутагенных и канцерогенных загрязнителей. По мере увеличения срока нахождения бурового шлама в нерекультивированных шламовых амбарах возрастает их токсичность для окружающей среды, что приводит к смене растительного покрова, к снижению или полной его ликвидации (Максименко, Герш, 2006).

По данным НижневартовскНИПИнефть более 50% исследованных шламовых амбаров с 4-х НГДУ имеют нарушенную или частично нарушенную обваловку (Современное состояние территории, 1994). Кроме того, при переполнении шламового амбара ливневыми водами их содержимое переливается на территорию, загрязняя ее нефтью и растворенными в воде реагентами. Расчетные оценки и натурные исследования, показали, что жидкие отходы бурения фильтруются в основном через боковые стенки земляных шламовых амбаров, не имеющих надежной гидроизоляции. Известно, что загрязнители из буровых амбаров проникают на глубину до 80 м. Жидкие отходы бурения вследствие подвижности и высокой проникающей способности мигрируют в почво-грунты, вызывая в них негативные процессы. Вблизи шламовых амбаров увеличивается минерализация болотных вод, от 0,1 до 1,9 ПДК, нефтепродуктов в воде от 0,5 до 2,0 ПДК и более, содержание хлоридов от 0,01 до 2,0 ПДК (Волобуев, 1989; Левшин, 1997; Информационный бюллетень, 2003; Базанов, 2004; Рядинский и др., 2004).

Изучение последствий загрязнения наземного растительного покрова отходами бурения показывает, что на всех пораженных участках

наблюдается лишь незначительное восстановление растительного покрова. Даже по истечении 15 лет растительность восстанавливается менее чем наполовину. Во всех случаях сразу после разлива отходов бурения, особенно содержащих нефть, растительный покров практически полностью уничтожается. Основной причиной гибели растений является вытеснение кислорода из почвы (Булатов и др., 1997; Салангинас, 2003; Киреева, 2007).

## **1.2 Состав и химические свойства бурового шлама**

Для подбора технологий извлечения, утилизации и рекультивации бурового шлама, необходимо определение его структуры и физико-химических свойств.

Состав бурового шлама во многом зависит от химического состава бурового раствора. В большинстве случаев в состав бурового раствора входят бентониты - глинистый раствор на основе глинопорошка. Такой раствор не дает оседать выбуренной породе, и при возобновлении бурения снова продолжает подъем бурового шлама на поверхность. Под бентонитом обычно подразумевают любую глину монтмориллонитовой группы, включая монтмориллонит, бейделлит, гекторит и сапонит. Примерный химический состав бентонита:  $\text{SiO}_2$  – 57 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 21%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 5 %,  $\text{TiO}_2$  – 1%,  $\text{K}_2\text{O}$  – 1 %,  $\text{Na}_2\text{O}_3$  – 3 %,  $\text{CaO}$  – 4 %,  $\text{H}_2\text{O}$  – 8 % (Основы нефтегазового дела, 2003).

Высококачественный бентонит содержит от 80 до 90 % коллоидных частиц, что отличает его от обычных глин, редко содержащих более 5 % коллоидных частиц. Свойства бентонита связаны с составом обменных катионов. Двухвалентные катионы увеличивают силу притяжения, поэтому кальциевый бентонит хуже диспергируется и набухает. Больший выход дают бентониты с высокой емкостью обмена с преимущественным содержанием катионов натрия. Для приготовления бурового раствора необходимо использовать слабоминерализованную воду (Спектор и др., 2001 г).

Кроме перечисленных ингредиентов в буровом растворе присутствуют нитроглицерин, карбоксометилцеллюлоза (КМЦ), гидроокись кальция, хромпик, полифенол, углещелочные реагенты, взвеси и другие токсические вещества. Несмотря на многочисленные оценки токсичности буровой раствор с применением биотестов, проведение перечисленных поллютантов в природных средах остается практически неисследованными (Хаустов, Редина, 2006; Ягафарова, Барахнина, 2006)

С течением времени с буровым шламом происходит естественное «старение», испарение легких фракций, окисление и осмоление нефти, образование коллоидно-мицеллярных конгломератов, попадание дополнительных механических примесей неорганического происхождения (песок, глина). Устойчивость к разрушению таких сложных многокомпонентных дисперсных систем многократно возрастает, а обработка и утилизация их представляет одну из最难нейших задач. В составе бурового шлама, кроме нефти и ее производных, находятся от 40 до 70 различных загрязняющих веществ.

В своем составе буровой шлам содержит широкий спектр загрязнителей минеральной и органической природы, представленных материалами и химреагентами, используемыми для приготовления и обработки бурового раствора (например: полиакриламидом (ПАА), конденсированной сульфитно-спиртовой бардой (КССБ), карбоксиметилцеллюлозой (КМЦ, монтмориллонит, бентонит) и др. (Фесенко и др., 1991).

Литологические характеристики геологического разреза скважин месторождений указывают на наличие в буровом шламе частиц песка, глин, алевролитов, песчаников, аргиллитов, известняков и других составляющих. Буровой шлам чаще всего представлен средними и тяжелыми глинами с преобладанием иловато-пылеватых фракций с содержанием песка от 5 до 30%. Относительная плотность образцов изменяется от 2200 до 2700 кг/м<sup>3</sup> и

часто зависит от степени отделения его при очистке промывочной жидкости. Содержание нефтепродуктов может содержать 700 мг/кг и более. Также в составе бурового шлама обычно присутствует порода (60-80%), органическое вещество (8-10%), водорастворимые соли (6%), а также нефть, утяжелители. Так на предприятии "Когалымнефтегаз" при бурении скважины глубиной 2600 м в амбаре содержалось около 65% воды, 30% шлама (выбуренной породы), 5,5% нефти, 0,5% бентонита и 0,5% различных присадок, обеспечивающих оптимальную работу буровой установки (Обоснование инвестиций в строительство, 1996; Антонова и др., 2003).

Рядинский (2004 г) в своей работе исследовал буровой шлам на гранулометрический состав и установил, что размеры частиц буровых отходов колеблются от 10 до 500 мкм, причем более крупные соответствуют выбуренным породам, мелкие – бентонитам, их pH соответствует щелочной среде 8,5 ÷ 10,5. Кроме этого, в них присутствуют оксиды кремния (40-60%), оксиды алюминия (10-20%), оксиды углерода (7-9%), оксиды железа (5-8%), оксиды кальция (2-5%), оксиды магния (1,5-3%), оксиды натрия (0,5-1%), оксиды калия (0,4-2%), оксиды бора, оксиды фосфора, оксиды марганца. Содержание нефти и нефтепродуктов достигает 5%, поверхностно-активных веществ 0,5%.

При этом в среднем на 1 м<sup>3</sup> отходов, как показывают расчеты, приходится до 68 кг загрязняющей органики, не считая нефти и нефтепродуктов и загрязнителей минеральной природы. Эти загрязнители и определяют характер и уровень загрязнения объектов природной среды в районах бурения и поэтому должны учитываться при разработке природоохранных мероприятий (Булатов, 1997; Ягафарова и др., 2006).

По данным химического анализа амбарных шламов ОАО "Когалымнефтегаз", содержание нефтепродуктов в буровом шламе колеблется в пределах от 2000 до 13870 мг/кг. Нефтяная часть представлена в основном парафино-нафтеновыми углеводородами - 41,8%, из них 20% -

твёрдые парафины. Асфальтены составляют 5,6%, смолы - 19,2%, полициклические ароматические углеводороды - 20,1 %. Нефтяная часть отходов распределяется в шламовом амбаре следующим образом: 7-10% нефтеуглеводородов сорбируется на шламе, 5-10% находится в эмульгированном и растворенном состоянии, остальные углеводороды находятся на поверхности амбара в виде пленки. Неорганическую часть составляют в основном окислы кремния и железа (песок, продукты коррозии), небольшие количества (менее 1%) соединений алюминия, натрия, цинка и других металлов (Обоснование инвестиций в строительство, 1996).

Нефть представляет собой сложную смесь углеводородов и их производных; каждое из этих соединений может рассматриваться как самостоятельный токсикант. В ее составе обнаруживается свыше 1000 индивидуальных органических веществ, содержащих 83-87% углеводорода, 12-14% водорода, 05-06% серы, 0,02-1,7 % азота и 0,005-3,6% кислорода, и незначительная примесь минеральных соединений.

Для оценки нефти, как загрязняющего вещества природной среды предложено использовать следующие признаки: содержание легких фракций ( $t_{\text{кип}} < 200^{\circ}\text{C}$ ); содержание парафинов; содержание серы.

Легкие фракции обладают повышенной токсичностью для живых организмов, но их высокая испаряемость способствует быстрому самоочищению природной среды. Напротив парафины не оказывают сильного токсического воздействия на почвенную биоту, но благодаря высокой температуре отвердевания существенно влияют на физические свойства почвы. Содержание серы свидетельствуют о степени опасности сероводородного загрязнения почв и поверхностных вод (Гумеров и др., 1987; Садовникова, 2008).

Также в буровом шламе присутствуют тяжелые металлы: цинк, хром, ванадий, никель, свинец, медь (Tedesco et al., 1989; Goettems et al., 1998;

Juvonen et al., 2000). Но, несмотря на их присутствие, БШ можно отнести к отходам с низким содержанием тяжелых металлов (Prado-Jatar et al., 1993).

Важной составляющей бурового шлама является вода, ее количество во многом зависит от его происхождения. К примеру, для буровых шламов нефтеперерабатывающего завода Индии и нефедобычи штата Техас этот показатель невысок, всего 5 – 11% (Mishra et al., 2001; Giles et al., 2001). Буровые шламы находящиеся на территории Тюменской области содержат воду от 20 до 50% (Рядинский и др., 2004).

Показателем биоремедиации бурового шлама является рН. Диблом и Бартом (Dibble, Bartha, 1979) было найдено, что оптимальный рН для его переработки при внесении в почву должен составлять 7,8 – 8,0. Буровые шламы того или иного происхождения имеют различный рН в зависимости от технологических особенностей предприятия.

Буровые шламы способны поглощать и удерживать растворенные в воде соли. Объясняется это тем, что их частицы благодаря силам молекулярного притяжения способны притягивать и с большой силой удерживать на поверхности молекулы различных веществ. Способность бурового шлама поглощать вещества из раствора во многом зависит от содержания в нем мельчайших частиц, главным образом коллоидных; чем богаче буровые шламы коллоидами, тем сильнее выражена его поглотительная способность. В основе такой связи лежит сила молекулярного притяжения, а данное явление называется адсорбией. Чем сильнее степень раздробления твердого вещества и чем больше его удельная поверхность, тем сильнее оно будет поглощать, тем выше будет его адсорбционная способность (Гаркуша, Яцюк, 1975).

Многие находящиеся в растворе вещества при соприкосновении друг с другом или с нерастворимой частью засоленных грунтов способны вступать в химические реакции, давая нерастворимые или малорастворимые соединения. Минеральные соли и кислоты в засоленных грунтах в

значительной степени диссоциированы на катионы и анионы (Гедройц, 1955).

Поглощенные катионы удерживаются на поверхности коллоидных частиц оченьочно и могут быть вытеснены обратно в раствор лишь другими катионами. Вследствие этого поглощение ионов из раствора является по существу обменом катионов на поверхности мельчайших частиц почв и грунтов. Явление, при котором катионы растворенных солей поглощаются почвами и грунтами, а взамен их в раствор вытесняются другие катионы, называется обменной адсорбцией (Гаркуша, Яцюк, 1975; Ковриго, Кауричев и др., 2000).

Очевидно, что не вся масса бурового шлама способна к обменной адсорбции, а лишь та ее часть, которая состоит из мельчайших, главным образом коллоидных частиц. Та тонкодисперсная фракция, которая способна обменивать содержащиеся в ней катионы на другие катионы из раствора, называется поглощающим комплексом. В отличие от почв, в буровом шламе отсутствует гумус, поэтому поглощающий комплекс здесь представлен минеральными коллоидными частицами.

Благодаря высокой степени дисперсности своих частичек, поглощающий комплекс обладает высокой реакционной способностью, несмотря на то, что это твердое, в воде почти вовсе нерастворимое тело, поглощающий комплекс очень энергично реагирует в водной среде и с твердыми коллоидально-растворенными частицами и особенно с электролитами, растворы которых приходят в соприкосновение с ним (Гаркуша, Яцюк, 1975).

Одно из основных свойств поглощающего комплекса – солеобразный характер составляющих его соединений предрешает общий характер преобладающей реакции его с электролитами, находящимися в растворе, это будет реакция взаимного обмена катионами между этими электролитами и молекулами, расположенными на поверхности твердых частиц

поглощающего комплекса, то есть обменная реакция, обусловливаемая физико-химическую поглотительную способность бурового шлама. Следует предполагать, что у одних буровых шламов величина поглощающего комплекса может быть очень большой, у других — весьма незначительной. С минеральными коллоидами тесно связана емкость поглощения бурового шлама, то есть максимальное количество катионов, которые они способны поглотить из раствора; чем больше коллоидов в БШ, тем больше его емкость поглощения (Вадюнина и др., 1961).

На поглощение бурового шлама катионов большое влияние оказывает также их концентрация в буровом растворе, а именно: чем больше катионов в растворе, тем сильнее они поглощаются, вытесняя из поглощающего комплекса другие катионы (Скипин и др., 2011).

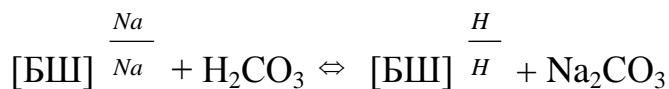
Что касается структурности, то она может быть различной и в отношении величины структурных единиц и в отношении их прочности. Поглощающий комплекс засоленных почв и грунтов благодаря адсорбционной способности своих отрицательно заряженных коллоидных частиц насыщен катионами. Но качественный состав поглощенных катионов зависит от химических реагентов в водном растворе. У одних почв и грунтов поглощающий комплекс насыщен главным образом  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , и в меньшей степени  $\text{H}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и т.д. (Гедройц, 1955).

Состав поглощенных катионов непосредственно сказывается на свойствах бурового шлама. Так, буровой шлам, содержащий в своем поглощающем комплексе только поглощенный натрий  $\text{Na}^+$ , обладает очень непрочной структурой, при увлажнении они расплываются в непроницаемую для воды и воздуха вязкую массу, а при высыхании резко сокращаются в объеме, образуют трещины и превращаются в монолитные, очень крепкие глыбы (Скипин и др., 2011).

Поглощенные катионы оказывают сильное влияние и на химические свойства бурового шлама. Так, например, насыщенные основаниями, они

имеют нейтральную или щелочную реакцию; буровые шламы, не насыщенные основаниями – кислую.

Грунты и почвы в поглощающем комплексе, в которых находится натрий, имеют щелочную реакцию. Она обусловливается главным образом содой, образующейся в результате обмена поглощенного натрия на водород углекислоты:



Высокая щелочность резко ухудшает физические и водные свойства почв и грунтов, усиливает пептизацию коллоидов, угнетает развитие растений, нарушая ход физиологических процессов (Гедройц, 1955).

Проведение рекультивации или утилизации рассматриваемого отхода бурения, как основных источников загрязнения окружающей среды, является одним из важнейших и весьма актуальных природоохранных мероприятий, направленных на восстановление экологической ситуации и разработки теоретически обоснованной общей стратегии воссоздания структуры и плодородия нарушенных почв. При этом существуют проблемы, сопряженные с отрицательными химическими и физическими свойствами бурового шлама, в частности, повышенной щелочностью, безструктурностью, слабой фильтрационной способностью, заплыванием при увлажнении и др.

Нефть, содержащаяся в буровом шламе, при попадании в почву существенным образом изменяет ее водно-физические характеристики. Она обладает выраженными гидрофобными свойствами, которые передаются частицам бурового шлама, вызывая при этом такие отрицательные явления как: высокая дисперсность, набухаемость, слабая проницаемость и фильтрационная способность, бесструктурность, медленное наступление физической спелости, при высыхании – глыбистость, при увлажнении – липкость, малую подвижность воды, пониженный воздухообмен

(Салангинас, 2003). Данные явления обусловлены высоким содержанием солей калия и натрия, которые помимо этого, попадая в почву, могут накапливаться, достигая токсичных для растений концентраций. Внедрение натрия в поглощающий комплекс и вытеснение им катионов, определяющих кислотность, вызывает заметное подщелачивание почвы. Так, pH водной суспензии верхних горизонтов этих почв может подниматься от 5,0 до 9 ÷ 10 и более (Скипин и др., 2011).

Подобные изменения химических свойств БШ следует учитывать при разработке комплекса рекультивационных мероприятий, принимая во внимание конкретные почвенно-климатические условия.

Поглотительная способность засоленных почв и грунтов в России детально изучена классиками почвоведения Гедройц, Ремезовым, Горбуновым, Базилевич, Ковда ими разработаны методы мелиорации. Одним из перспективных методов являются химическая мелиорация. В качестве мелиорантов изучены гипс, сернокислый алюминий, сернокислое железо, серная кислота и различные промышленные отходы. При этом учеными в полной мере выявлена эффективность каждого коагулянта, включая продолжительность действия, дозы, способы внесения, скорость выноса продуктов обменных реакций, изменение физико-химических свойств. Применительно к буровым шламам эффективность действия коагулянтов не изучена и влияние их на физические и химические свойства и ряд других показателей не установлена.

### **1.3 Использование бактериальных препаратов на буровых шламах**

Микробиологический метод удалении нефти основан на применении высокоэффективных штаммов нефтеокисляющих микроорганизмов, выделенных из загрязненных природных объектов, широко применяется в рекультивационных мероприятиях. В условиях короткого сибирского лета при малой численности и недостаточной активности аборигенных

комплексов микроорганизмов может быть оправдано внесение промышленных культур нефтеокисляющих микроорганизмов: Путидойл, Деварол, Биоприн, Лидер, Валенсис Универсал, Олеворин, Бамил и др. (Кошко, 1997; Салангинас, 2003; Киреева, 2011; Ившина, 2012).

На скорость разложения нефтяного загрязнения влияют следующие факторы: структура бурового шлама, плотность разрыхляющих агентов, электропроводность, влажность, глубина возделываемого слоя, катионообменная способность, содержание органического вещества, pH, соленость, климатические условия региона загрязнения (Bartha, 1986; Pope, Matthew, 1993; Ермоленко, 1997).

Для обеспечения жизнедеятельности нефтеокисляющих микроорганизмов и растений-мелиорантов при первичной и последующих обработках бурового шлама вносятся простые или комплексные минеральные удобрения (соли азота, фосфора).

Активное биологическое разрушение нефтяного загрязнения обычно длится 1-1,5 года в условиях умеренного климата, однако этот период может быть более продолжительным, в зависимости от количества остаточной нефти и ее химических характеристик.

Сущность микробиологического метода заключается в способности микроорганизмов использовать нефтепродукты, как источник углерода и энергии. Нефтедеструкторы не только окисляют нефтяные загрязнения, но и стимулируют развитие природной нефтеокисляющей микрофлоры (Грушко, 1982; Салангинас, 2003; Ившина и др, 2012).

Актинобактерии рода *Rhodococcus* обладают высокой углеводородокисляющей активностью, способны к аккумуляции ионов тяжелых металлов и синтезу нетоксичных биосурфактантов с выраженной нефтеотмывающей и эмульгирующей активностью и могут быть использованы в технологиях восстановления почв, загрязненных углеводородами и тяжелыми металлами. Известно, что углеводо-

родокисляющая активность родококков повышается за счет иммобилизации внутри или на поверхности различных носителей. Такой препарат как «Универсал» основан на углеводородокисляющем штамме *Rhodococcus* sp., биопрепарат не токсичен и не проявляет патогенных свойств. (Ившина, 2014).

Применение биологического азота при освоении бурового шлама способствует снижению энергозатрат, экономии материальных ресурсов, уменьшает загрязнение окружающей среды и растениеводческой продукции нитратами и другими побочными веществами, образующимися при деградации азотных удобрений. Важно отметить, что растения в состоянии использовать лишь 30-40% поступившего с удобрениями азота (Посыпанов, 1993).

Для повышения урожайности трав во всем мире наряду с минеральными удобрениями большая роль отводится к использованию бактериальных удобрений. Низкая стоимость, высокая окупаемость, безопасность для окружающей среды обуславливают их широкое применение. Однако для успешного использования бактериальных удобрений необходимо знать взаимодействие их с рекультивируемыми буровыми шламами, растением и вносимыми удобрениями. Важно знать, что микроорганизмы, составляющие действующее начало бактериального удобрения, требуют для своего развития определенных условий (Чиканова, 1988; Завалин, 2005).

Многочисленные исследования, проведенные в различных регионах России (Мурманская, Ленинградская, Воронежская, Московская, Псковская, Новгородская области, Краснодарский и Ставропольские края, Северная Осетия, Башкирия и др.), свидетельствуют о хороших перспективах использования биопрепаратов в качестве биопестицидов против целого ряда фитопатогенных микроорганизмов. Причем действие биопрепаратов зачастую сравнимо, а то и превосходит химические препараты. А высокая

экологичность этих биопрепараторов, малая энергоемкость и технологичность производства делают их конкурентоспособными по сравнению с дорогостоящими токсическими средствами химизации в сельском хозяйстве (Завалин, 2005).

К настоящему времени жизнедеятельность клубеньковых бактерий в буровом шламе остается мало изученной.

Оценка эффективности биопрепараторов может быть проведена в полевых, микрополевых и лабораторных опытах. На первых этапах исследований, а также при изучении различных источников азотного питания растений в формировании урожая предусматривается проведение микрополевых опытов с использованием стабильного изотопа  $^{15}\text{N}$ . В таких же опытах может быть изучена эффективность биопрепараторов в зависимости от уровня элементов питания, реакция среды и др.

Можно допустить, что минерализация азота в какой то степени зависит от условий роста растений (внесение удобрений, защита от вредителей и болезней, сортовые особенности и другие элементы технологии), чем выше их продуктивность, тем выше потребление азота.

Активность ассоциативной азотфиксации зависит от комплекса факторов, в котором растению принадлежит ведущая роль. Но и такие абиатические факторы среды, как почва, атмосфера влияют не только на растение, но и на микроорганизмы в ризосфере. Погодные условия существенно воздействуют на интенсивность азотфиксации (Чундерова и др., 1974; Ягодина и др., 1979).

В ГНУ ВНИИСХМ г. Пушкин разработаны высокоэффективные микробиологические препараты на основе полезных ризосферных бактерий (ризоторфин, флавобактерин, мизорин), обладающих полифункциональным действием. Микроорганизмы, являющиеся основой этих биопрепараторов, тесно взаимодействуют с растениями (образуя «ассоциативный симбиоз») и способны выполнять, ряд функций, полезных для растений:

- усиливать фиксацию атмосферного азота на корнях растения, заменяя при этом 30 – 50 кг/га минеральных азотных удобрений;
- стимулировать рост и развитие растений за счет продуцирования физиологически активных веществ (ускоряя созревание продукции на 10-15 дней);
- подавлять развитие фитопатогенных микроорганизмов, обеспечивая снижение поражаемости растений болезнями от 1,5 до 10 раз, улучшая при этом фитосанитарную обстановку в почве;
- усиливать устойчивость растений к неблагоприятным условиям (засуха, заморозки, повышенное содержание солей, неблагоприятная реакция почвенного раствора);
- повышать коэффициенты использования минеральных удобрений и поступление питательных веществ из почвы;
- регулировать накопление в растениях тяжелых металлов, радионуклидов, нитратов и других вредных соединений (Кожемяков, Тимофеева, 2007).

Мишустин (1972) и Красильникова (1958) указывают, что почвы способны адсорбировать микроорганизмы. Например, весной, осенью и зимой, когда возделываемый плодородный слой влажен и холоден, поглощение бактерий ослабевает до 40-66%. При летнем подсыхании и повышении температуры микроорганизмы адсорбируются энергичнее – до 60-90%. Динчев (1959) установил, что высокая pH (близкая к 9) способна усиливать адсорбцию клубеньковых бактерий коллоидной фракцией, особенно частицами менее 0,001 мм. Большое содержание коллоидной части и высокая щелочность, присущие БШ, во многом будут ограничивать активность ризобий.

Почвенные условия способны во многом определять активность биологической азотфиксации. В Нечерноземной зоне главным фактором, ограничивающим процесс симбиоза, является повышенная кислотность. Для

большинства видов клубеньковых бактерий оптимальное значение рН (сол.) находится в пределах 6,5-7,5. При рН (сол.) 3,5 погибают бактерии всех штаммов ризобий, при рН 4,5-5 и 8 задерживается их рост (Посыпанов, 1993).

Применительно к буровым шламам в литературе не приводятся критические значения рН для симбиоза люцерны и донника с клубеньковыми бактериями и приемы, обеспечивающие оптимальные соотношения этого показателя. Различие БШ по химизму и степени засоления указывает на необходимость конкретизации данных параметров.

При симбиотическом питании азотом бобовые культуры предъявляют повышенные требования к обеспеченности фосфором и калием. По данным Доросинского (1970), в случае низкого содержания фосфора в почве клубеньковые бактерии проникают в корень, но клубеньки не образуются или формируются мелкие, малочисленные. Фиксация азота воздуха происходит с участием АТФ, главной составной частью, которой является фосфор. При недостатке фосфора образуется мало АТФ, и азот воздуха фиксируется слабо. Важно отметить, что для бурового шлама характерна очень низкая обеспеченность доступным фосфором.

При плохой аэрации даже активные штаммы клубеньковых бактерий образовывают мелкие клубеньки с низким содержанием леггемоглобина (Чиканов, 1988).

Процесс образования азотфикссирующей ассоциации в ризосфере можно схематично изобразить в следующем виде (рис. 1).

Условия внешней среды оказывают существенное воздействие на состав в прикорневой зоне микробных сообществ. Известно, что влажность среды является одним из важнейших условий активного функционирования азотфикссирующей микрофлоры (Умаров, 1986). При оптимальной влажности создаются необходимые условия для интенсивного фотосинтеза и высокого уровня экскреции корневых выделений, что способствует поддержанию

активного физиологического состояния и высокой численности ризосферных микроорганизмов. Большинство данных указывает на то, что температура формирования плодородного слоя по крайне мере в зоне умеренного климата, в меньшей степени, чем влажность, влияет на активность и численность азотфикссирующей микрофлоры (Садыков, 1980).

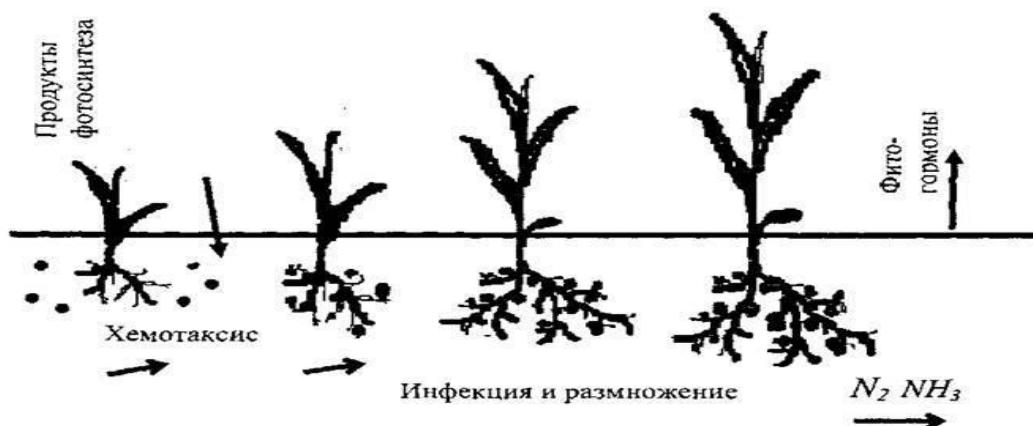


Рисунок 1 - Процесс образования азотфикссирующей ассоциации в ризосфере

По данным Мишустина (1972), семена растений лучше всего произрастают при содержании в почве кислорода около 20%, при 10-15% прорастание семян тормозится, а при содержании 2,5-5,0% кислорода всходы совсем не трогаются в рост. Такое явление характерно для уплотненных и заплывающих почв, а также бурового шлама.

На жизнедеятельность микроорганизмов оказывает большое влияние повышенное содержание солей. Влияние солей на аммонифицирующие микроорганизмы изучали Мазилкин, 1954; Наумова, Строганов, 1958. Авторами было установлено, что нитрификаторы более чувствительны к засолению, чем аммонификаторы.

Указанные биопрепараты безвредны для человека, животных и насекомых, не оказывают какого-либо вредного воздействия на окружающую

природную среду, также их использование при дальнейшей рекультивации бурого шлама будет достаточно восполнить недостающее количество азота растениям, при минимальных материальных затратах (Садыков, Умарова, 1980).

Данных о влиянии водорастворимых солей и нефтезагрязнения на жизнедеятельность клубеньковых бактерий в научной литературе практически не приводится. Не установлены оптимальные параметры pH среды и осмотического давления применительно к каждому типу засоления. Не выявлены токсические, критические и оптимальные уровни содержания нефтепродуктов и солей разного химизма для микро- и макросимбионтов. В ней нашли отражение элементы нового направления почвенной микробиологии – почвенная биотехнология. В ее задачу входит изучение и регулирование состава почвенных микроорганизмов и микробиологических процессов с целью оптимизации условий для роста и развития растений.

#### **1.4 Возможности использования культур-фитомелиорантов при рекультивации БШ**

Образование техногенных экосистем начинается с вызываемой техногенезом катастрофической сукцессии естественных биогеоценозов. Уничтожается растительность, почва и ее население. На поверхность выносятся буровые шламы. В ходе гипергенеза образуется техногенный элювий, не имеющий ничего общего с зональными почвами и представляющий стерильные неоэкотопы, которые осваиваются организмами «с нуля». Возникает первичный экотоп, на котором поселяются пионерные растения, идут сингенетические сукцессии (Колесников, 1974).

Биологическая рекультивация направлена на создание на рекультивированном участке почвенного профиля и повышение его плодородия. Должен быть сформирован корнеобитаемый горизонт,

мощность которого может колебаться от 0,3 до 0,8 м, что зависит главным образом от наличия плодородных почв (Садовникова, 2008, Савич, 2010).

В процессе фитомелиорации происходят все метаболические процессы: поглощение воды из почвы, аккумуляция и разложение органических и неорганических загрязнителей (Киреева, 2004).

Основным мероприятием фитомелиоративного этапа следует считать посев многолетних трав, устойчивых к солевому, нефтяному загрязнению, в сочетании со всем комплексом агротехнических мероприятий, принятых в сельскохозяйственной практике данного региона, способствующих получению максимально возможного урожая.

Культуры-фитомелиоранты необходимы для улучшения природных условий. Наибольший интерес среди бобовых культур в этом плане представляют донник желтый и люцерна сенигибридная. Они обладают ценным комплексом агробиологических и хозяйственных признаков. Важной биологической особенностью является их способность усваивать атмосферный азот. В результате разложений корней и клубеньков значительно возрастает содержание азота в рекультивируемом слое. Мощная корневая система бобовых трав улучшает физические свойства, воздушный и водный ее режимы, повышает общую микробиологическую деятельность и способствует рассолению возделываемого плодородного слоя. Эти особенности имеют важное значение для мелиорируемых буровых шламов (Попов, 1966; Мишустин, 1975; Моторина, 1975; Якушев, 1988).

Донник желтый (*Melilotus officinalis* (L.) Pall.) - двулетнее травянистое растение семейства бобовые (*Fabaceae*). Корень стержневой, с прямостоячими ветвистыми стеблями, высотой до 2 м. Семена сохраняют всхожесть шесть-семь лет. Нетребователен к почвенным и климатическим условиям, светолюбив, зимостоек, засухоустойчив, устойчив к болезням и вредителям. Донник как фитомелиорант так же лучше других растений пригоден для восстановления сельскохозяйственных угодий, использованных

для промышленных целей (под отвалы и прочее). Донник как фитомелиоративная культура отличает надежность и технологичность в возделывании и семеноводстве, донник способен уживаться с любыми культурами в простых и сложных агрофитоценозах, восстанавливая плодородие рекультивируемых буровых шламов.

Овсяница красная (*Festuca rubra L.*) – в травостое преобладают многочисленные розеточные прикорневые вегетативные побеги с узкими (1,5-2мм), вдоль сложенными листовыми пластинками 30-60 см длины, благодаря которым формируется травостой значительной плотности-до 200 побегов на 1 дм<sup>2</sup>. Проявляет достаточную устойчивость к токсичным выбросам в близости от загрязняющих объектов. Значительно засухо- и жароустойчива, газо- и дымоустойчива, устойчива к фтору и сернистым соединениям. Проявляет высокую устойчивость к высоким концентрациям хлора, окислов азота, окиси углерода, к грибным заболеваниям. В травосмесях при благоприятных условиях ей принадлежат наибольшая конкурентная мощность, пластичность и стойкость, начиная со второго года жизни. Отличается высокой холодостойкостью и зимостойкостью. Устойчива к загрязнению почв нефтепродуктами. В травосмесях рекомендуется высевать до 40%.

Люцерна синегибридная (*Medicago*)- кустовое, стержнекорневое растение высотой 50-170 см. Корневая система с цилиндрическим или веретенообразным главным корнем и сильно развитыми боковыми корнями. В 1-й год жизни корни проникают на глубину 2-3 м, а в последующие годы — до 10-20 м, но основная их масса (60-80%) размещается в слое почвы до 40 см. На корнях развиваются клубеньковые бактерии, усваивающие азот воздуха. При благоприятных условиях трехлетняя люцерна накапливает до 300 кг и более азота с 1 га. Оказывает большое влияние на повышение плодородия почвы, обогащая ее азотом, и способствует созданию прочной

мелко комковатой структуры. Действие люцерны проявляется в течение нескольких лет.

Киреева (2007 г) в своих работах рассматривала действие нефтяного загрязнения почв на рост люцерны, и установила, что при концентрации поллютанта от 1% до 5%, наблюдали медленный рост и низкое накопление биомассы (уменьшение размеров листьев), при 10% и более основная масса растений погибала.

Низкое содержание азота, следует увязывать с полным отсутствием азотобактера в буровом шламе и чрезвычайно низким содержанием нитрифицирующих бактерий.

Для условий Западной Сибири использование многолетних трав актуально и своевременно, так как для растений из всех элементов питания азот находится в первом минимуме. Тем более, что у растений, выращиваемых на рекультивируемых буровых шламах, азотный обмен нарушен.

Нижняя часть корнеобитаемого слоя формируется из грунтов с благоприятными водно-физическими свойствами. Конечной целью комплекса работ по рекультивации является создание местообитаний, обеспечивающих восстановление биологической продуктивности и выполнение других экологических функций. Это осуществляется в мелиоративный этап рекультивации, который следовало бы определить как фитомелиоративный, поскольку растительность – главный «инструмент», с помощью которого происходит преобразование ландшафтов. Средопреобразующаяся функция растительности прямо пропорциональна биологической продуктивности и массе живого вещества. Восстановление их на буровом шламе начинается с «нуля», при практическом отсутствии всех живых компонентов биоты. Заселение восстанавливаемого плодородного слоя микроорганизмами, грибами, водорослями, а затем и некоторыми высшими растениями происходит спонтанно. Процесс этот длительный и не

всегда протекающий в нужном направлении, поэтому в большинстве случаев существует необходимость в искусственном восстановлении растительного покрова (Бяллович, 1970; Исмаилов и др., 1988).

При первичных сукцессиях, как считают большинство исследователей (Бондарь и др., 1974; Чибрик, 1979; Моторина и др., 1980), развитие растительности идет по типу сингенеза. При этом выделяются его стадии – пионерная, простая, сложной группировки, замкнутого фитоценоза (Воронова, 1973).

На нарушенных промышленностью землях лимитирующим фактором чаще всего выступает именно эдафический, а фитотоксичность субстрата определяется, прежде всего, его засоленностью и высокой кислотностью или щелочностью. Важное значение при определении пригодности пород в естественном их залегании и грунтосмесей отвалов имеет учет степени выветрелости пород, механического состава мелкозема, каменистости, которые в значительной степени определяют водно-физические свойства субстрата. На стадии простой растительной группировки образуются сообщества с преобладанием корнеотпрысковых, корневищных и глубоко-стержнекорневых растений (Таранов и др., 1974, 1979; Щербатенко, и др., 1977). На этой стадии, как отмечают многие авторы, преобладают микоризные или микотрофные растения, способные к азотфиксации (Масюк, 1974). Многие не бобовые растения, относящиеся к группе пионеров при заселении субстратов с пониженным содержанием азота, образуют с азотфиксирующими микроорганизмами активные азотфиксирующие микроборастительные ассоциации, которые играют большую роль в формировании азотного режима рекультивируемого бурового шлама.

Большая роль при биологической рекультивации принадлежит многолетним бобовым и злаковым травам. Бобовые в силу своей способности с микроорганизмами фиксируют атмосферный азот и известны как лучшие мелиоранты при заселении субстратов с низким содержанием

азота. Проявление и активность процесса фиксации азота у них зависят от наличия клубеньковых бактерий в рекультивируемом слое и их эффективности. В буровом шламе численность этих микроорганизмов мала или отсутствует, поэтому можно ожидать благоприятные результаты от нитрагирования семян бобовых растений.

## ГЛАВА 2. УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ И МЕТОДИКА ЗАКЛАДКИ ОПЫТОВ

### 2.1 Почвенные условия

Отбор проб бурового шлама проводился на территории Уватского района Тюменской области (2006 г.).

Почвообразующие породы рассматриваемого района представлены в основном светло-бурыми или желто-бурыми средними и тяжелыми суглинками. В гранулометрическом составе высокое содержание крупной пыли, что сближает их с лессовидными. Породы уплотнены, иногда плотны, нередко тонкопористы, имеют признаки былого и современного оглеения в виде ржаво-охристых и сизых пятен. Отмечается повышенное содержание Ti и Mn, а в некоторых разрезах и Al. Породы имеют низкую водопроницаемость, это объясняется высокой плотностью твердой фазы пород, а также из-за высокого содержания крупной пыли и ее набухаемости в условиях повышенного увлажнения, что способствует возникновению верховодки и длительному увлажнению профиля почв. Особенность почвообразующих пород – их карбонатность (Каретин, 1990).

Северную часть сельскохозяйственной зоны Тюменской области на правобережье Иртыша занимает Тобольский материк. Это приподнятая по отношению к окружающей ее территории равнина, имеющая общий региональный уклон на север. Она рассечена правыми притоками Иртыша, наиболее крупные из них – Демьянка и Туртас. На юге равнина имеет высоты 85-95 м над ур.м., на севере – 75-85, но в междуречьях имеются останцы с высотными отметками 110-120 м над ур.м. На большей части, не считая останцев, она плоская, в том числе и на водоразделах, которые приподняты, что замедляет сброс воды. Поэтому проявляется сильная заболоченность, особенно междуречий.

Левый берег Иртыша подзоны южной тайги занимают смыкающиеся между собой низменности – Среднеиртышская (долготный участок Иртыша) и Кондинская (широтный отрезок Иртыша). Они сходны между собой по строению и представлены современной поймой, низкими (I-III) надпойменными террасами и пониженными равнинами. Более низкое положение занимает Кондинская, высотные отметки, которой в основном не превышают 50 м.

Обе равнины плоские, имеют региональный уклон в сторону Иртыша, но очень небольшой, отсюда сброс вод реками еще более затруднен. Эрозионная сеть здесь практически отсутствует. Все это привело к интенсивному развитию торфяно-болотных почв.

Основные факторы формирования торфяно-болотных почв – плоский рельеф местности при относительно слабой водопроницаемости подстилающих пород. Эти почвы занимают более 60% территории на Тобольском материке. На рассматриваемой территории торфяники подстилают неслоистые бескарбонатные озерно-аллювиальные, преимущественно суглинистые, породы самаровского горизонта раннечетвертичного периода. Данные почвы формируются при активном участии мохово-болотной растительности.

В данном районе распространен тип болотных верховых почв. Общая площадь торфяных верховых почв около 5-7 млн га. Торф южной тайги относится преимущественно к группе моховых. Он характеризуется очень низкой степенью разложения 5-15%, реже до 20%. Мощность их большая 3-3,5 м. Большое значение имеет торф как источник органических и местных минеральных удобрений. Сельскохозяйственного значения они не имеют (Каретин, 1990).

## **2.2 Климатические условия**

Климатические факторы оказывают как прямое влияние на ход биологических процессов, так и косвенное, в частности, определяя характер растительного покрова.

Климат данного района резко континентальный. Зима суровая, холодная, продолжительная. Лето короткое, теплое. Короткие переходные сезоны - осень и весна. Поздние весенние и ранние осенние заморозки. Безморозный период короткий. Резкие колебания температуры в течение года и даже суток.

Среднегодовая температура воздуха –  $-0,7^{\circ}\text{C}$ , среднемесячная температура воздуха наиболее холодного месяца января –  $-19,2^{\circ}\text{C}$ , а самого жаркого июля –  $+17,6^{\circ}\text{C}$ . Абсолютный минимум температуры –  $-51^{\circ}\text{C}$ , абсолютный максимум – на июнь-июль –  $+35^{\circ}\text{C}$ . Температура воздуха наиболее холодной пятидневки обеспеченностью 0,98 –  $-44^{\circ}\text{C}$ , 0,92 –  $-40^{\circ}\text{C}$ . Продолжительность безморозного периода 120 дней. Дата наступления температур воздуха выше и ниже  $0^{\circ}\text{C}$  с 15.04 до 15.10.

Осадков в районе выпадает много, особенно, в теплый период с апреля по октябрь – 406 мм, в холодное время с ноября по март – 153 мм, годовая сумма осадков – 559 мм, суточный максимум 64 мм. Соответственно, держится высокая влажность воздуха, средняя относительная влажность меняется от 64 до 82%.

Средняя дата образования снежного покрова – 27.10, разрушения – 20.04. Сохраняется снежный покров 175 дней. Средняя декадная высота снежного покрова из небольших за зиму составляет на открытом месте 41 см, наибольшая – 78 см.

В течение года преобладают ветры южного и юго-западного направлений. В январе южного, а в июле северного и северо - западного направлений. Средняя годовая скорость ветра – 3,7 м/с, средняя за январь –

3,7 м/с и средняя в июле – 3,0 м/с (Атлас Тюменской области, 1 том, 1971; Бакулин и др., 1996; СНиП 23-01-03, 2003).

### **2.3 Методика проведения исследований**

Отбор проб в рамках настоящего опыта проводился почвенным буром на территории скважины из шламового амбара Уватского района Тюменской области в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83 «Охрана природы. Почвы».

Таким образом, пробы были отобраны из шламовых амбаров, глубиной на 1 м методом конверта, с таким расчетом, чтобы каждая проба представляла собой часть бурового шлама, типичного для его основных слоев.

Затем пробы транспортировались в лабораторию, где определялись их физические и химические свойства.

Определение химических свойств бурового шлама и засоленных грунтов необходимо различать, прежде всего, по составу солей. Химизм засоления определяется составом анионов и катионов в характеризуемом слое или горизонте. При определении типа засоления принимаются во внимание в первую очередь анионы. В наименование типа засоления включаются те анионы, содержание которых превышает 20% от суммы мг-экв анионов. При этом преобладающий анион в названии ставится на последнее место. Содержание анионов  $\text{CO}_3^{2-}$  в расчет не включается, так как  $\text{CO}_3^{2-}$  входит в величину общей щелочности (Методические рекомендации, 1970).

Метод основан на извлечении растворимых солей из бурового шлама водой при отношении буровой шлам : вода (1:5) с последующим определением в исследуемой вытяжке ионов:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Пробу бурового шлама массой 30 г взвешивают с погрешностью не более 0,3 г и пересыпают в бытовую банку, установленную в десятипозиционную кассету. Дозируют к навеске бурового шлама 150 мл

свежеприготовленной дистиллированной воды и перемешивают содержимое банки в течение 3 минут. Затем полученную суспензию фильтруют через двойной складчатый фильтр ("белая лента") и полученную вытяжку использовали для анализа "Методы агрохимических анализов почв". Определение химического состава водных вытяжек и состава грунтовых вод для засоленных почв" (ОСТ 46-52-76).

Определение поглощенных оснований. Ca и Mg – комплексонометрически, Na – по методу Антипова-Каратаева и Мамаевой, емкость поглощения почвы – по Захарчуку, pH (водный) – потенциометрически. Анализ водной вытяжки проводился по следующим методикам: щелочность от растворимых карбонатов ( $\text{CO}_3$ ) – потенциометрически, хлорид-ионы – аргенометрически по Мору, сульфат-ионы в присутствии индикатора нитхромазо – по Айдиняну, кальций и магний – комплексонометрически, калий и натрий – по разности или пламенофотометрически. Данные испытания проводились в Федеральном государственном учреждении «Тюменской» государственной станцией Агрохимической службы.

Методы определения водопроницаемости почв и грунтов подразделяются на полевые и лабораторные. В нашем случае применялся лабораторный метод, при котором возможно изучение водопроницаемости по отдельным процессам (впитывание, фильтрация), а также варьирование в широких пределах условий опыта, что позволяет выявить влияние различных факторов на величины водопроницаемости.

В основном эти методы можно свести к двум категориям: 1) определение водопроницаемости почв и грунтов ненарушенного сложения методом монолитов; 2) определение водопроницаемости насыпных образцов.

Работа проводилась в «Лаборатории мониторинга окружающей среды ТюмГАСУ», где нами изучалась фильтрационная способность насыпных

образцов бурового шлама в сочетании с различными коагулянтами – методом трубок (Вадюнина и др., 1961).

Данный метод необходим при оценке способов структурирования, а также для оценки водопроницаемости бурового шлама легкого механического состава.

Ход работы: брались стеклянные трубы диаметром 3 см при высоте 18 см. Нижний конец трубы обвязывался марлей, на «дно» трубы клади фильтровальную бумагу. Далее трубка загружалась буровым шламом, предварительно подсущенным, измельченным и пропущенным через сито с диаметром отверстий 2 мм, и разными дозами испытуемого коагулянта.

В качестве коагулянтов использовались:

- алюминий сернокислый ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ );
- карбонат кальция ( $\text{CaCO}_3$ );
- кальций сульфат 2-водный ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ );
- железо сернокислое 7 водное ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ );
- кальций хлористый 2 водный ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ );
- карналлит ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ );
- серпентин ( $\text{Mg}_3 \cdot \text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ );
- доменный гранулированный шлак;
- фосфогипс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Всего бралось 12 стеклянных цилиндров, первый из которых был контрольным, в нем находился только буровой шлам массой 40 грамм, а начиная со второго образца, добавлялась доза коагулянта на 0,1 грамма больше, чем в предыдущем цилиндре. Перед засыпанием в цилиндр буровой шлам и коагулянт равномерно перемешивались между собой во избежание ошибок опыта.

Подготовленная трубка с исследуемым образцом и коагулянтом нумеровалась и устанавливалась в отверстие, проделанные в картонной коробке с соответствующим номером. Поверхность засыпанных материалов

в трубке покрывалась кружком фильтровальной бумаги для предохранения от размывания. После чего заливалось в каждую из трубок по 20 мл дистиллированной воды. А для сбора и учета фильтрующейся воды под каждым цилиндром ставился стакан соответственно пронумерованный. Промачивание трубы примерно на половину происходило за первые 10 минут, затем через следующие 10 минут доливались еще 10 мл воды, и так процесс добавления жидкости в ходе проведения опыта осуществлялся постоянно по мере необходимости.

После окончания опыта испытуемые образцы помещались в пронумерованные контейнеры для дальнейших лабораторных анализов.

Оценка гранулометрического состава бурового шлама по Качинскому. Минеральная часть почв и почвообразующих пород представляет собой совокупность твердых частиц определенных размеров и формы.

Гранулометрический состав определялся лазерным дифракционным анализатором распределения частиц по размерам в диапазоне 0,01 - 2000 мкм Fritsch Analysette-22 Nanotech. Для анализа в сухой среде необходимо приблизительно 5-50 см<sup>3</sup> пробы.

Рентгенофазовый анализ. Определение фазового состава основано на том, что каждое индивидуальное кристаллическое вещество имеет свой набор межплоскостных расстояний в результате чего дает специфическую дифракторограмму с определенным набором пиков.

Пробы бурового шлама тщательно готовились для получения четких рентгенограмм. Брались исследуемые навески рассматриваемых образцов с коагулянтами и без коагулянтов, далее они растирались в тонкий порошок (до прохождения через сито № 008), который затем запрессовывался в «таблетку» и проводился рентгенофазовый анализ на дифрактометре ДРОН-6 (Ковба и др., 1976; Нахмансон, 1990; Горшков, 1991).

Определение параметров жизнедеятельности клубеньковых бактерий в засоленных питательных средах. Для проведения опытов клубеньковые

бактерии берутся непосредственно из ризоторфина с 5-кратным разбавлением. В качестве традиционной питательной среды использовался бобовый агар.

Бобовый агар готовят следующим образом - 50 г гороха заливают 1 л водопроводной воды и варят: отвар фильтруют через вату, доводят до 1 л и добавляют 10 г сахарозы, 0,5 г  $K_2HPO_4$ , 20 г агара и количество соли, соответствующее изучаемому варианту. Среду стерилизуют в автоклаве при  $120^0C$ . После на агаровую среду производят посев из разведения от 1:5. После засеянные чашки переворачивают вверх дном и помещают в термостат (при температуре  $28^0$ ), на 3-е сутки проводится подсчет колоний и описание культурных признаков. Опыты закладывались в трехкратной повторности. Методика проведения лабораторных опытов изложена Аристовской и др. (1962), Звягинцевым и др., (1980) и Ежовым (1981).

Лабораторные опыты направлены на изучение прямого действия концентрации, типа засоления, осмотического давления и pH среды на численность колоний клубеньковых бактерий люцерны, донника.

#### Схема опыта 1 ( $MgSO_4$ )

1. 0,01% p-p, осмотическое давление – 0,26 МПа; pH=6,95
2. 0,1% p-p, -/- – 0,28 МПа; pH=6,88
3. 0,3% p-p, -/- - 0,31 МПа; pH=6,83
4. 0,5% p-p, -/- – 0,35 МПа; pH=6,78
5. 0,8% p-p, -/- – 0,40 МПа; pH=6,52
6. 1,0% p-p, -/- – 0,44 МПа; pH=6,40
7. 2,0% p-p, -/- – 0,62 МПа; pH=6,35
8. 3,0% p-p, -/- – 0,80 МПа; pH=6,12

#### Схема опыта 2 ( $Na_2SO_4$ )

1. 0,05% p-p, осмотическое давление – 0,29 МПа; pH=6,91
2. 0,1% p-p, -/- – 0,30МПа; pH=6,87

3. 0,3% p-p, -// - 0,37 МПа; pH=6,81
4. 0,5% p-p, -// - 0,43 МПа; pH=6,76
5. 0,8% p-p, -// - 0,52 МПа; pH=6,70
6. 1,0% p-p, -// - 0,58 МПа; pH=6,70
7. 1,5% p-p, -// - 0,74 МПа; pH=6,65
8. 2,0% p-p, -// - 0,89 МПа; pH=6,60

#### Схема опыта 3 (NaCl)

1. 0,01% p-p, осмотическое давление – 0,27 МПа; pH=6,85
2. 0,1% p-p, -// - 0,30 МПа; pH=6,78
3. 0,3% p-p, -// - 0,41 МПа; pH=6,72
4. 0,5% p-p, -// - 0,52 МПа; pH=6,65
5. 0,8% p-p, -// - 0,70 МПа; pH=6,62
6. 1,0% p-p, -// - 0,81 МПа; pH=6,58
7. 2,0% p-p, -// - 1,39 МПа; pH=6,45

#### Схема опыта 4 (NaHCO<sub>3</sub>)

1. 0,05% p-p, осмотическое давление – 0,29 МПа; pH=6,96
2. 0,1% p-p, -// - 0,34 МПа; pH=7,21
3. 0,3% p-p, -// - 0,43 МПа; pH=7,45
4. 0,5% p-p, -// - 0,54 МПа; pH=7,68
5. 0,8% p-p, -// - 0,69 МПа; pH=7,87
6. 1,0% p-p, -// - 0,71 МПа; pH=7,92

#### Схема опыта 5 (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

1. 0,01% p-p, осмотическое давление – 0,29 МПа; pH=7,00
1. 0,1% p-p, -// - 0,31 МПа; pH=9,35
2. 0,3% p-p, -// - 0,39 МПа; pH=9,83
3. 0,5% p-p, -// - 0,48 МПа; pH=10,31
4. 0,8% p-p, -// - 0,63 МПа; pH=10,48

5. 1,0% p-p, -/- – 0,69 МПа; pH=10,54

#### Схема опыта 6 (сульфатно-содовое засоление)

Состав солей представлен  $\text{NaHCO}_3:\text{NaCl}:\text{Na}_2\text{SO}_4$

с соотношением, соответственно, 13:1:6

1. менее 0,1% p-p, 0,04:0,003:0,03%, pH=9,0
2. 0,2% p-p, 0,13:0,01:0,06%, pH=9,2
3. 0,4% p-p, 0,26:0,02:0,12%, pH=9,4
4. 0,6% p-p, 0,39:0,03:0,18%, pH=9,5
5. 1,0% p-p, 0,65:0,63:0,49%, pH=9,6

#### Схема опыта 7 (сульфатно-хлоридное засоление)

Состав солей представлен  $\text{NaHCO}_3:\text{NaCl}:\text{Na}_2\text{SO}_4$

с соотношением, соответственно, 1:2,25:1,75

1. 0,1% p-p, 0,02:0,045:0,035%, pH=6,6
2. 0,2% p-p, 0,04:0,09:0,07%, pH=6,8
3. 0,4% p-p, 0,08:0,18:0,14%, pH=6,9
4. 0,8% p-p, 0,16:0,36:0,38%, pH=8,1
5. 1,4% p-p, 0,28:0,63:0,49%, pH=9,0

#### Схема опыта 8 (хлоридно-сульфатное засоление с гипсом)

Состав солей представлен  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2:\text{CaSO}_4:\text{MgSO}_4:\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{NaCl}$

1. 0,15% p-p, 0,005:0,035:0,03:0,035:0,045%, pH=5,6
2. 0,3% p-p, 0,01:0,07:0,06:0,07:0,09%, pH=5,2
3. 0,6% p-p, 0,02:0,14:0,12:0,14:0,18%, pH=6,1
4. 1,5% p-p, 0,05:0,35:0,3:0,35:0,45%, pH=6,4
5. 3,0% p-p, 0,1:0,7:0,6:0,7:0,9%, pH=7,2
6. 4,5% p-p, 0,15:1,05:0,9:1,05:1,35%, pH=7,3

Для проведения лабораторных опытов клубеньковые бактерии люцерны (штамм 425а, 415б, А5, Т15) и донника (штамм 291, 282) брались непосредственно из ризоторфина.

Соль с предельной концентрацией вносилась в бобовый агар, посев штаммов клубеньковых бактерий одинакового титра проводился по общепринятой методике.

Химизм и степень засоления была представлена 9 вариантами:

1. Контроль, без засоления;
2. Сульфат магния - 3%;
3. Сульфат натрия - 1,75%;
4. Хлорид натрия - 2%;
5. Гидрокарбонат натрия - 0,3%;
6. Карбонат натрия - 0,3%;
7. Сульфатно-содовое - 0,4%;
8. Сульфатно-хлоридное - 1,4%;
9. Хлоридно-сульфатное с гипсом.

Типы химизма, представленные в схемах несколькими солями, являются типичными для бурового шлама до мелиорации и после. Выявление токсичных концентраций для ризобий по отдельным солям позволит установить наиболее вредоносные из них и выявить их долю влияния при смешанном засолении.

Определение параметров жизнедеятельности в условиях нефтезагрязнения клубеньковых бактерий. Данные опыты проводили в лаборатории микробиологии ГНУ НИИСХ Северного Зауралья в 2007-2008 гг. по методике Звягинцева и др. (1980).

В чашки Петри наливали по 20-30 мл расплавленную на водяной бане агариованную среду (бобовый агар). Чашки подсушивали для удаления воды с крышечек и появления муаровой поверхности на агаре, после чего их охлаждают до комнатной температуры, добавляли различную концентрацию

нефти и производили посев штаммов клубеньковых бактерий в 5-и кратном разбавлении, на 3-е сутки производили подсчет колоний.

Подсчет колоний производят по всей чашке Петри. Сосчитанные колонии отмечают на чашке чернилами или карандашом. При большом числе колоний дно чашки Петри расчерчивают карандашом на несколько одинаковых секторов, сосчитывают число колоний на 2-3 секторах и среднее число, найденное для одного сектора, помножают на количество секторов (Аристовская, 1962).

Лабораторные опыты были направлены на изучение прямого действия концентрации нефти на выживаемость колоний клубеньковых бактерий люцерны, донника.

Для проведения лабораторных опытов клубеньковые бактерии люцерны 425а, 415б, А5, Т15 и донника 282, 291 брались непосредственно из ризоторфина.

Выявление токсичных концентраций нефти для ризобий позволит эффективнее вести рекультивационные работы, подобрать устойчивые штаммы клубеньковых бактерий к нефтяному загрязнению.

#### Схема опыта

Вариант	Схема опыта
1	Контроль: бобовый агар + штамм клубеньковых бактерий
2	Контроль + 10% нефти
3	Контроль + 20% нефти
4	Контроль + 30% нефти
5	Контроль + 40% нефти
6	Контроль + 50% нефти
7	Контроль + 60% нефти

Определение параметров жизнедеятельности нефтедеструкторов в засоленных средах. Исследования по разложению нефтепродуктов

микроорганизмами осуществлялись по методике Воробейникова (1999) и Салангинас (2003) в лаборатории микробиологии ГНУ НИИСХ Северного Зауралья в 2005-2006 гг. (консультант – к.с.-х.н. Т.Р. Майсямова).

В работе использовался препарат «Нефтедеструктор» и штаммы нефтеокисляющих микроорганизмов № 3, № 11, № 21, № 32, № 97, полученные в лаборатории ЗАО НПС «Элита-Комплекс», г. Екатеринбург.

Для основы солевых сред использовали следующие соли (схемы модельных опытов представлены по Клевенской, 1974; Скипину, 2000):  $MgSO_4$ ;  $Na_2SO_4$ ;  $NaCl$ ;  $NaHCO_3$ ;  $Na_2CO_3$ ; сульфатно-содовое засоление ( $NaHCO_3:NaCl:Na_2SO_4$  с соотношением, соответственно, 13:1:6); сульфатно-хлоридное засоление ( $NaHCO_3:NaCl:Na_2SO_4$  с соотношением, соответственно, 1:2,25:1,75) и хлоридно-сульфатное засоление с гипсом ( $Ca(HCO_3)_2:CaSO_4:MgSO_4:Na_2SO_4:NaCl$ ). В чашки Петри добавляли 50 мл водопроводной воды + соль соответствующего химизма и концентрации + 0,5 мл нефти + 0,05 мл (концентрация биопрепарата  $5 \cdot 10^{-11} - 5 \cdot 10^{-13}$  кл/мл) бактериального препарата (зависимость дозы биопрепарата от концентрации углеводородов установлена расчетным (16:1) и опытным (10:1) путем, используя данные микробиологической лаборатории ЗАО НПС «Элита-Комплекс» и инструкцию по использованию препаратов «МАГ», 2005). В качестве субстрата для микробной деструкции использовали нефть. Деструктивная активность препарата выражалась в % убыли субстрата. Убыль нефтепродуктов определялась методами: расчетным и колоночной хроматографии с гравиметрическим окончанием в лаборатории ФГУ ГСАС «Тюменская» (Методы..., 1990).

Оценка качественных характеристик посевного материала применительно к нефтяному загрязнению. Лабораторные исследования по определению энергии прорастания и всхожести семян проводились в соответствии с ГОСТ 12038-84.

Постановка опыта заключалась в проведении работ по созданию условий для энергии прорастания семян донника желтого (*Melilotus officinalis* (L.) Pall.) люцерны синегибридной (*Medicago*) и овсяницы красной (*Festuca rubra* L.) и выявлению максимально-губительной концентрации нефти для растений.

Для исключения заражения посевного материала грибковыми поражениями или бактериальной инфекцией, чашки Петри обрабатывались горячей водой с использованием моющих средств с последующей дезинфекцией спиртом. Чтобы максимально приблизить лабораторные условия к полевым, семена не подвергались дополнительной обработке.

Для постановки эксперимента семена растений размещали на дно чашки Петри, укладывали на 2 слоя фильтровальной бумаги, смачивали водой одинакового объема и эмульсионным раствором нефти четырех различных концентраций: 5 %, 10%, 15%, 20%. Для сравнения результатов параллельно проводили контроль прорастания семян на не загрязненной среде. Для этого из массы семян отбирались три пробы по 50 семян в каждой и прорашивались отдельно. Опыты проводились в четырех кратной повторности.

Чашки Петри с семенами закрывались крышками и находились в термостате при температуре +20°C.

Методика закладки и проведения вегетационно-полевых опытов для выявления оптимальных вариантов рекультивации бурового шлама. В качестве субстратного объекта исследований был использован буровой шлам содового засоления.

Во всех вегетационно-полевых опытах выдерживается принцип единственного различия. Не изучаемые в опыте факторы сохраняются на уровне оптимальных, кроме исследуемых. На основании ранее проверенных исследований теоретические оптимальные условия на буровых шламах создаются за счет следующих показателей: содержание подвижного P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> не

ниже высокого уровня (по Мачигину), обеспеченность кальцием рассчитывается на полное вытеснение активного натрия и нейтрализацию двууглекислой соды для люцерны синегибридной, донника желтого и овсяницы красной в слое 0-15 см; инокуляция семян бобовых культур проводится активным штаммом ризобий, за исключением опыта с овсяницей красной, где проводится инокуляция ассоциативными микроорганизмами в форме мизорина.

**Схема вегетационного опыта в посевах донника желтого и люцерны  
синегибридной**

№ варианта	Содержание вариантов
1	БШ (контроль)
2	БШ + ризоторфин
3	БШ + ризоторфин + нефтедеструктор
4	БШ + фосфогипс
5	БШ + фосфогипс + ризоторфин
6	БШ + фосфогипс + ризоторфин + нефтедеструктор
7	БШ + фосфогипс + ризоторфин + нефтедеструктор + торф
8	БШ + ризоторфин + нефтедеструктор + торф

**Схема вегетационного опыта в посевах овсяницы красной**

№ варианта	Содержание вариантов
1	БШ (контроль);
2	БШ + мизорин;
3	БШ + мизорин + нефтедеструктор;
4	БШ + фосфогипс;
5	БШ + фосфогипс + мизорин;
6	БШ + фосфогипс + мизорин + нефтедеструктор;
7	БШ + фосфогипс + мизорин + нефтедеструктор + торф;
8	БШ + мизорин + нефтедеструктор + торф.

Вегетационно-полевые опыты проводились в летнее время (2008 г, 2009 г) при естественном освещении в вегетационных сосудах диаметром 30 см вместительностью - 3 кг бурового шлама, в качестве фильтрата брали песок в количестве 2 кг, норма высева растений 14 растений на один сосуд, что соответствует 2 млн всхожих семян на 1 га. Посев осуществляется проросшими семенами с одинаковым размером всех проростков в шестикратной повторности. При достижении укосной спелости производится учет зеленой массы растений.

В опытах были выбраны овсяница красная, люцерна синегибридная и донник желтый. Схемы опыта представлены следующим набором вариантов.

В вегетационно-полевом опыте изучалось восемь вариантов агробиологической рекультивации БШ, в качестве культур - фитомелиорантов в опыте 1 исследовался донник желтый, в опыте 2 люцерна синегибридная, в опыте 3 овсяница красная. В схемах опыта 1 и 2 клубеньковые бактерии донника желтого и люцерны синегибридной (ризоторфин) представлены солеустойчивыми штаммами, соответственно 282 и 423б.

## ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1 Химические свойства бурового шлама

Как показали результаты физико-химического и токсикологического анализа проб бурового шлама, проводившегося Федеральным государственным учреждением «Тюменской» государственной станцией Агрохимической службы (табл. 1), pH среды бурого шлама составляет 8,68-9,10. Повышенная щёлочность обусловлена содержанием каустической и кальцинированной соды, весьма токсичной для растений и земель северных регионов, характеризующихся кислыми почвами с показателем pH среды 4,5-5,5.

Таблица 1 – Химические показатели БШ, 2006 г

Образцы бурового шлама	Гидролитическая кислотность, мг-экв/100г	Сумма поглощенных оснований, мг-экв/100 г	Емкость катионного обмена, мг-экв/100г	pH
1	0,25	40,6	18,0	8,93
2	<0,23	36,4	24,0	9,10
3	<0,23	41,0	30,0	9,06
4	0,35	42,4	36,0	8,68
5	<0,23	49,4	64,0	8,92

Среди химических элементов присутствуют: калий, магний, кальций, натрий, при этом часть из них находится в водном растворе, а другая в обменной форме (табл. 1, 2).

В составе анионов водной вытяжки находятся: хлориды, сульфаты, карбонаты, бикарбонаты.

Ёмкость катионного обмена в буровом шламе обусловлена коллоидными частицами минерального происхождения. Данные таблицы 1 свидетельствуют о высокой степени варьирования емкости катионного обмена в буровом шламе (от 18,00 до 64,00 мг-экв/100г почвы).

Известно, что глинистые минералы группы каолинита обеспечивают емкость катионного обмена от 3 до 20, монтмориллонита до 120, гумусовые

кислоты 200-300, гидроксиды алюминия и железа 2-3 мг-экв/100г.

Учитывая, что гумусовые вещества в буровом шламе отсутствуют. Следует предполагать, что величина емкости катионного обмена в основном обусловлена разным соотношением минералов группы каолинита и монтмориллонита.

Таблица 2 - Состав обменных катионов в буровом шламе, 2006 г

Образцы БШ	Обменные, мг-экв/100г почвы				Натрий от ЕКО, %
	Калий, K <sup>+</sup>	Магний, Mg <sup>2+</sup>	Кальций, Ca <sup>2+</sup>	Натрий, Na <sup>+</sup>	
1	3,55	4,39	2,87	1,59	8,8
2	4,14	2,76	2,50	0,58	2,4
3	4,40	3,14	4,86	0,45	1,5
4	7,86	4,40	5,99	4,98	13,8
5	284,23	1,51	2,74	2,59	4,0

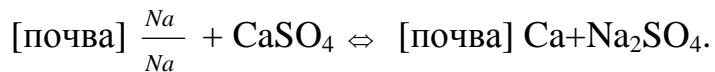
Таблица 3 - Результаты водной вытяжки бурового шлама, 2006 г

Образцы БШ	Водная вытяжка								Сухой остато к, %	
	% мг-экв/100г почвы									
	кали й K <sup>+</sup>	натрий Na <sup>+</sup>	кальций Ca <sup>2+</sup>	магний Mg <sup>2+</sup>	хлориды Cl <sup>-</sup>	сульфаты SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	карбонат ы CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	бикарбонат ы HCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		
1	0,002	0,052	0,02	0,006	0,071	0,0001	0,006	0,079	0,21	
	0,061	2,244	0,499	0,251	2,00	0,0011	0,100	1,300		
2	0,003	0,076	0,01	0,003	0,107	0,00008	0,006	0,085	0,26	
	0,077	3,319	0,249	0,126	3,00	0,00085	0,100	1,400		
3	0,004	0,047	0,02	0,006	0,053	0,00007	0,0	0,061	0,17	
	0,096	2,036	0,499	0,251	1,500	0,00075	0,0	1,00		
4	0,005	0,088	0,02	0,006	0,036	0,00028	0,0	0,073	0,20	
	0,130	3,819	0,499	0,251	1,00	0,0029	0,0	1,200		
5	0,723	0,150	0,05	0,015	1,314	0,00002	0,006	0,134	2,42	
	18,48	6,510	1,247	0,628	37,00	0,00022	0,100	2,200		

Химизм засоления определяется составом анионов и катионов в характеризуемом слое. При определении типа засоления принимаются во внимание в первую очередь анионы.

Таким образом, буровой шлам с преобладающим содержанием соды усиливают щелочность среды и солонцеватость, так как она является источником поступления Na в поглощающий комплекс.

Качественный анализ анионов показал, что в составе водной вытяжки преобладают хлориды и гидрокарбонаты. Катионы в вытяжке представлены натрием и кальцием. Результаты исследований свидетельствуют, что буровые шламы имеет высокое содержание катионов натрия, содержащихся в рассматриваемых образцах, их присутствие обусловлено наличием соды, вносимой в них как реагент для облегчения процесса бурения. Поэтому для устранения щелочности бурового шлама, нами предусмотрено его гипсование, а также сравнительное изучение других коагулянтов.



Внесение гипса превращает буровой шлам в эффективный структурообразующий коллоидный комплекс с рациональным количеством питательных компонентов.

Сода способна исчезнуть из бурового шлама, но для этого должно вноситься такое количество гипса, который перевел бы всю имеющуюся в них соду и сернокислый натрий, также способный легко вымываться из мелиорируемого образца.

Рассмотренный вид поглотительной способности бурового шлама основан на химической реакции взаимного обмена в растворе и на способности анионов и катионов, давать труднорастворимые соединения. Поэтому данный вид поглощения является химической поглотительной способностью бурового шлама.

### **3.2 Влияние коагулянтов на изменение физических свойств буровых шламов**

Проведенные нами исследования в лаборатории «Мониторинга состояния окружающей среды» ТюмГАСУ по влиянию разных коагулянтов

(алюминий сернокислый, карбонат кальция, кальций сульфат 2-водный, железо сернокислое 7 водное, кальций хлористый 2 водный, карналлит, серпентин, доменный гранулированный шлак, фосфогипс) на изменение физических свойств бурового шлама Уватского района показали значительные положительные результаты.

Водопропускающая способность (водопроницаемость) изучаемых образцов изменялась в зависимости от качественного состава и дозы того или иного применяемого коагулянта. Для более наглядного восприятия полученных данных были построены графики, отражающие зависимость количества профильтровавшейся воды от дозы коагулянтов (рис. 2-10) (Доспехов, 1972).

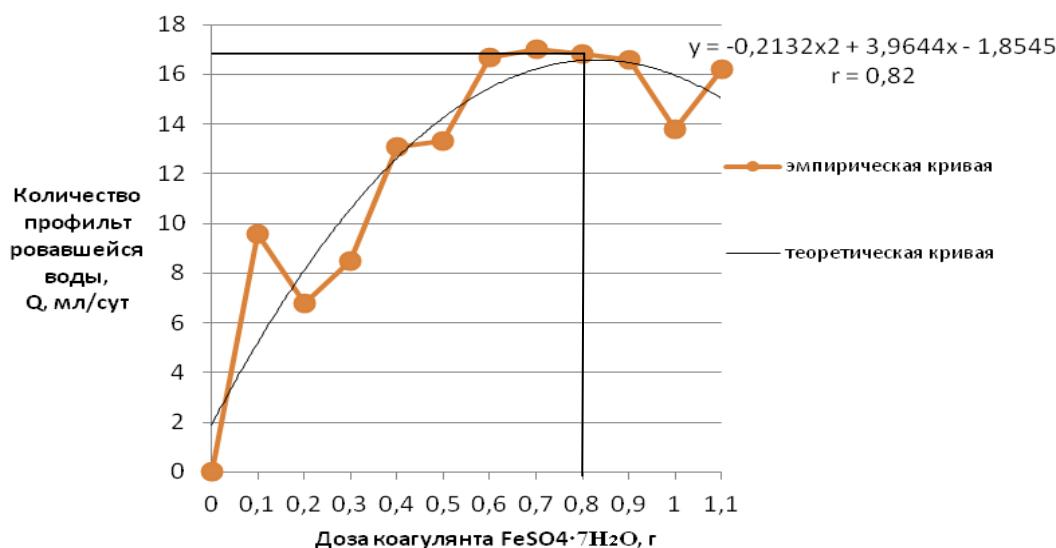


Рисунок 2 – Влияние FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O на фильтрационную способность бурового шлама

Результаты опытов свидетельствуют, что буровой шлам в естественном состоянии (без добавления коагулянта) обладает абсолютной водонепроницаемостью в течение всего времени проведения эксперимента. Влияние сернокислого железа даже в малых дозах способствует улучшению

фильтрационной способности изучаемых образцов. При этом необходимо отметить, что буровой шлам обладает высокой гидрофильтрностью т.е. впитывает и удерживает большое количество воды, но не пропускает ее через себя. Максимум фильтрации проявляется при нейтрализации соды в водной вытяжке и вытеснении активного натрия из поглощающего комплекса, который является основной причиной образования дисперсной среды бурового шлама. Изменение качественного состава поглощающего комплекса приводит к коренному изменению количественного показателя, выраженного в интенсивности фильтрационного процесса.

Оптимальная доза для  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  составляет 0,8 г, при этом параметре количество профильтровавшейся воды достигает 16,80 мл/сут. По графику видно (рис. 2), что внесение большего количества  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  будет неэффективным. Корреляционная связь между дозой коагулянта и количеством фильтрата в опыте была сильной ( $r=0,82$ ). Коэффициент детерминации ( $d=0,67$ ) показывает, что внесение коагулянта в форме сернокислого железа на 67% определяет фильтрационную способность бурового шлама. При этом 33% приходится на долю других факторов.

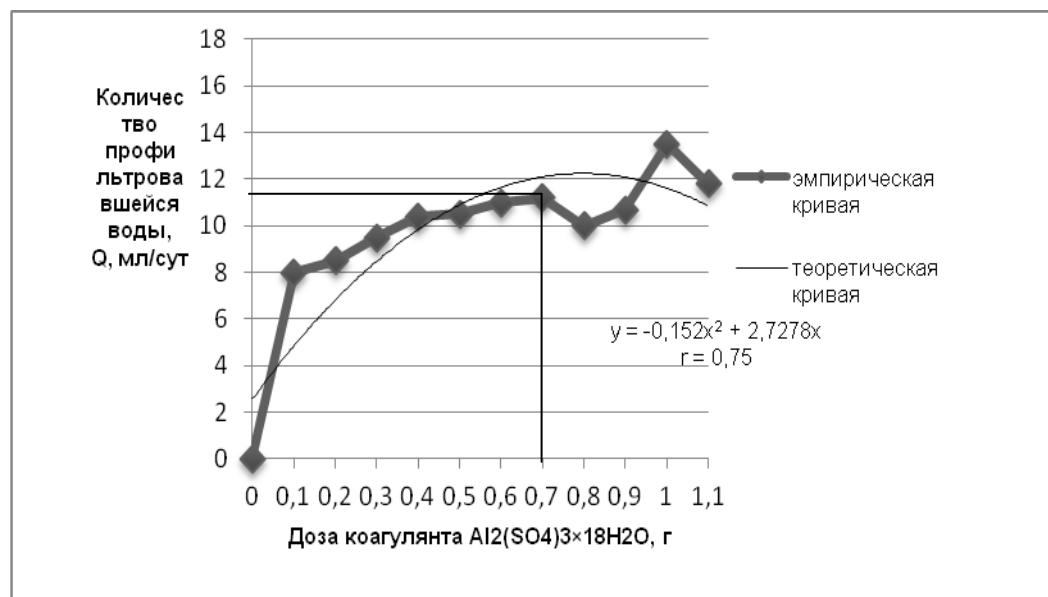


Рисунок 3 – Влияние  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  на фильтрационную способность бурового шлама

Использование сернокислого алюминия в качестве коагулянта-мелиоранта в опыте показало, что действие его на водопроницаемость было несколько слабее по сравнению с сернокислым железом. Так максимальная величина фильтрационной способности при внесении сернокислого алюминия была ниже на 4 мл/сут в сравнении с  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Известно, что различные катионы обладают неодинаковой величиной заряда, а потому и коагулирующая способность их будет разная.

По данным Гаркуши (1975) одновалентные катионы коагулируют слабее двухвалентных; двухвалентные – слабее трехвалентных. При этом по степени возрастания коагулирующей способности, наиболее часто встречающиеся в растворе катионы располагаются в следующем порядке:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ .

Результатами нашего опыта подтверждается, что более сильная коагулирующая способность сохраняется за катионом  $\text{Fe}^{3+}$ , действие  $\text{Al}^{3+}$  проявляется слабее.

Оптимальная доза  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  составила 0,7 г для навески бурого шлама 40 г при этом величина фильтрата здесь соответствовала 11,60 мл/сут (рис. 3).

Согласно теоретической кривой распределения дальнейшее добавление алюминия сернокислого не увеличивало или даже снижало водопроницаемость бурого шлама. Коэффициент корелляции ( $r=0,75$ ) свидетельствует о сильной связи между дозой коагулянта и водопроницаемостью. Коэффициент детерминации свидетельствует, что сернокислый алюминий на 56% определяет водопроницаемость бурого шлама, 44% приходится на долю других факторов.

В качестве коагулирующего начала при использовании измельченного доменного шлака могут выступать катионы кальция, алюминия, железа, магния и др. Их содержание в форме окислов в доменном шлаке каждого в отдельности колеблется от 0,30 до 49%, по массе.

Максимальное содержание приходится на CaO (30-49%) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4,5-20%). Полученные результаты опыта свидетельствуют о весьма слабой коагулирующей способности доменного шлака. Возможная причина этого явления кроется в слабой растворимости химических соединений, низком их процентном содержании, слабой измельченности материала и др.

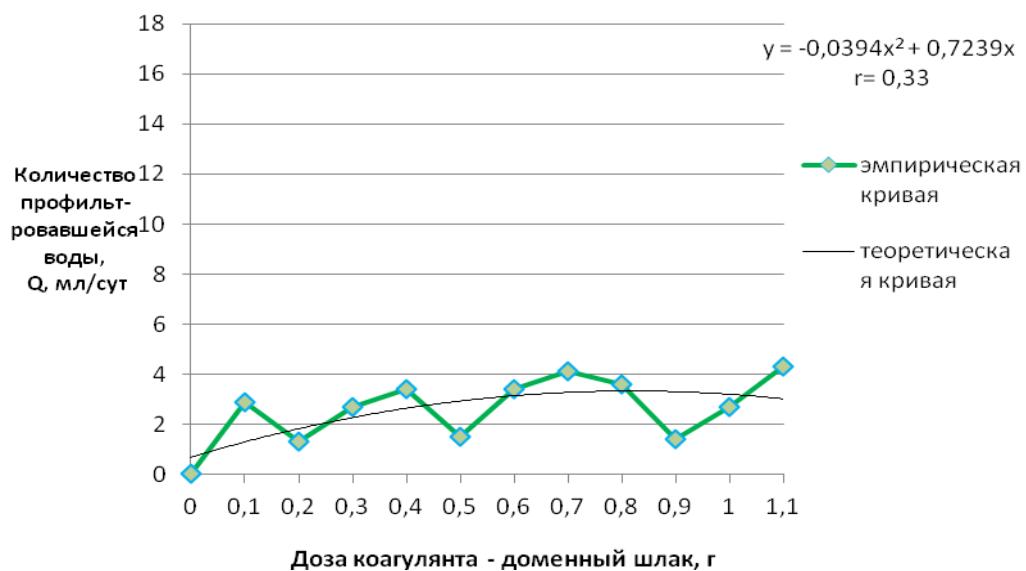


Рисунок 4 – Влияние доменного гранулированного шлака на фильтрационную способность бурого шлама

Данный вопрос требует отдельного изучения при разностороннем использовании доменного шлака с другими химическими соединениями, в частности, с минеральными кислотами разной концентрации. Это позволит перевести ряд катионов в более растворимую и доступную форму.

Наибольшая величина фильтрата при добавлении доменного гранулированного шлака составляет 3,00 мл/сут, при этом доза коагулянта равна 0,80 г (рис. 4). Применение доменного гранулированного шлака в данных количествах является малоэффективным, необходимы наиболее значимые дозы, что экономически невыгодно.  $r=0,33$  – слабая связь. Коэффициент детерминации свидетельствует о том, что фильтрационная способность исследуемого образца под действием доменного шлака может

зависеть до 11%, основная ее часть (89%) приходится на долю других факторов.

По своему влиянию на водопроницаемость действие гипса занимало промежуточное положение между  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{SO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , что указывает на целесообразность использования природного гипса в качестве мелиоранта-коагулянта.

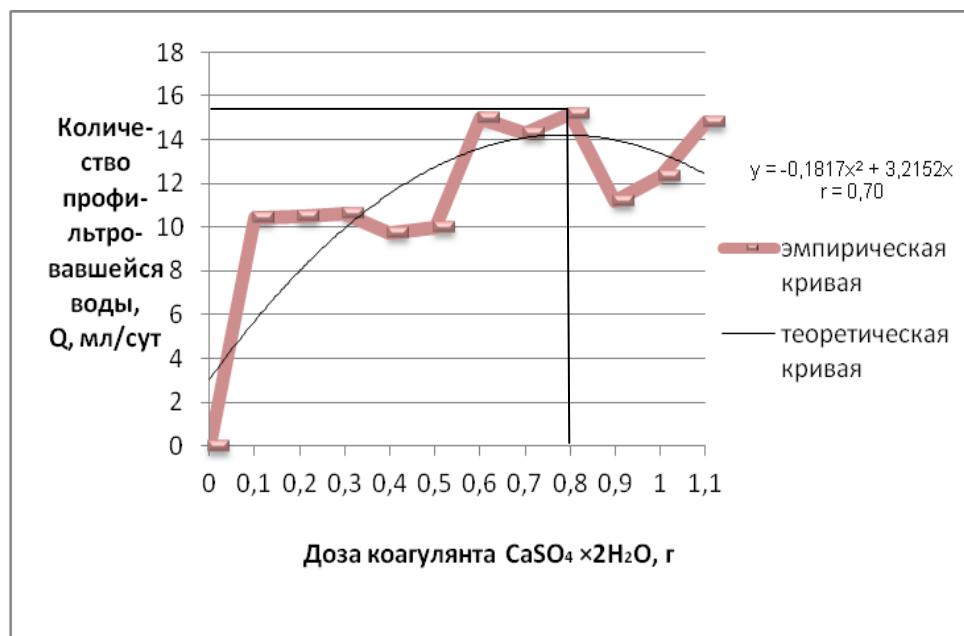


Рисунок 5 – Влияние  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  на фильтрационную способность бурового шлама

Слабым звеном использования природного гипса является его способность к цементированию при контакте с водой. Это требует определенных затрат на его хранение и транспортировку, в специальной таре. Не соблюдение этих условий в северных регионах приведет к потере требуемых свойств природного гипса.

Что касается кальция сульфата 2-водного ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), иначе гипса, то использование данного коагулянта весьма эффективно. Оптимальная доза его – 0,8 г, при этом величина фильтрата достигает 15,30 мл/сут (рис. 5). Гипс, в свою очередь, является экологически чистым, довольно распространенным и недорогим природным компонентом. Корреляционная

связь между дозами гипса и фильтратом была средней ( $r=0,70$ ), коэффициент детерминации при этом составил 0,50 %. Его использование может рассматриваться при наличии мелиоранта в природных месторождениях непосредственно в местах добычи углеводородного сырья.

Действие хлористого кальция на фильтрационную способность уступает гипсу и фосфогипсу в порядке 1,5 и более раз, это указывает на то, что дозы данного мелиоранта следует значительно увеличивать, что сопряжено с затратами на доставку и стоимость самого мелиоранта.

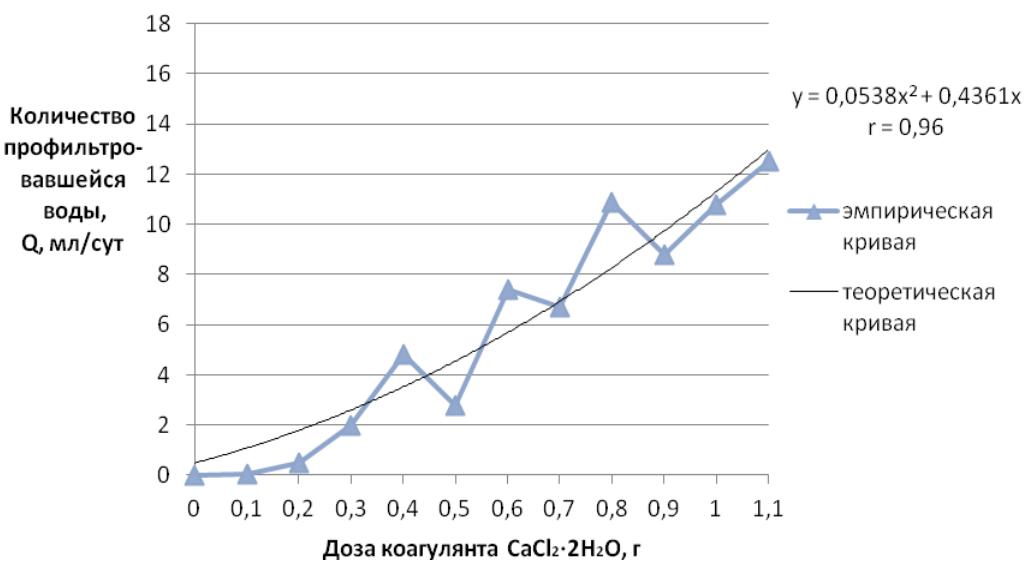


Рисунок 6 – Влияние  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  на фильтрационную способность бурого шлама

Аналогичная закономерность действия хлористого кальция по мелиоративному эффекту отмечается в методических рекомендациях по мелиорации и учету засоленных почв (1970 г).

Хлористый кальций ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) будет эффективен в отношении изменения водопроницаемости бурого шлама при дозировке более 1,1 г, а это, в свою очередь, потребует больших затрат на приобретение и доставку данного коагулянта. Сильная корреляционная связь между дозой  $\text{CaCl}_2$  и количеством фильтрата ( $r=0,96$ ) указывает на высокую потенциальную

возможность использования данного коагулянта. Коэффициент детерминации при этом был достаточно большим и составил 0,92.

В качестве действующего коагулирующего элемента в отходе строительного производства серпентине могут выступать  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$ . Исследования показали, что рассматриваемые отходы по своему мелиоративному эффекту проявлялись слабо. Фильтрационная способность при использовании серпентинового отхода была ниже в 3 и более раз в сравнении с использованием  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ . Его использование может рассматриваться также в местах непосредственной близости буровых скважин и образования серпентиновых отходов. Такое сочетание присуще на территории промышленного Урала (вблизи Баженовского месторождения г. Асбест). Его использование в условиях Северных округов Тюменской области практически исключается.

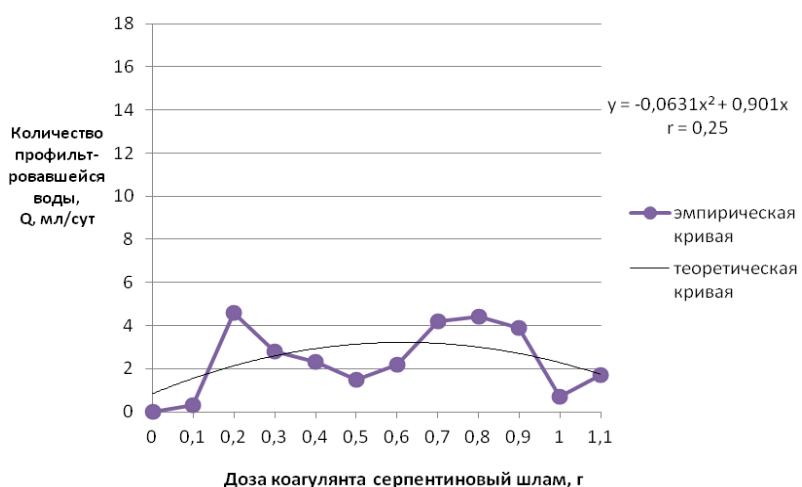


Рисунок 7 – Влияние серпентина на фильтрационную способность бурового шлама

Рассматривая эффективность использования серпентинового отхода ( $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ ), можно отметить, что при дозировке в 0,6 г, величина фильтрата составляет 2,20 мл/сут, а при увеличении массы коагулянта

эффективность водопроницаемости снижается, корелляционная связь ( $r=0,25$ ) слабая. Коэффициент детерминации составил 0,06 (рис. 7).

Действие коагулянта в форме  $\text{CaCO}_3$  на фильтрационную способность проявляется в десятки раз слабее выше рассмотренных коагулянтов. Следует отметить, что растворимость  $\text{CaCO}_3$  в условиях щелочной среды очень низкая или практически отсутствует.  $\text{pH}$  среды изучаемых образцов БШ колеблется в пределах 8,68-9,10. Этот вопрос требует отдельного изучения. Растворимость карбоната кальция повышается при совместном использовании с минеральными кислотами. Такой прием применяется при химической мелиорации солонцов, засоленных почв в условиях Северного Кавказа (Ставропольский край).

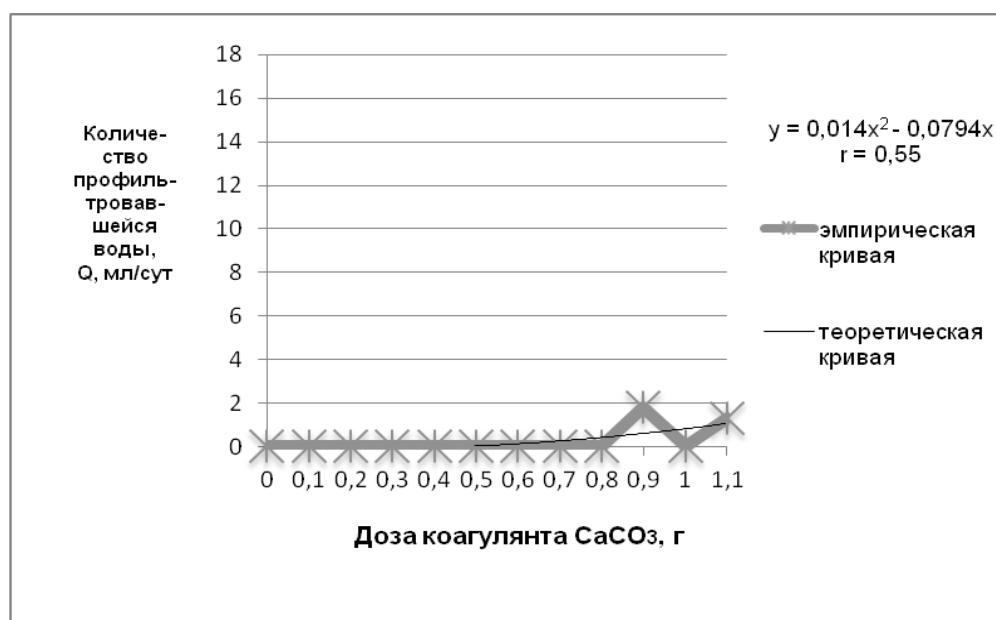


Рисунок 8 – Влияние  $\text{CaCO}_3$  на фильтрационную способность бурового шлама

Как видно по графику, фильтрационная способность бурового шлама с использованием карбоната кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) носит слабо выраженный характер. Так при дозе его 1,1 г, величина фильтрата составляет лишь 1,30 мл/сут (рис. 8). Корелляционная связь средняя ( $r=0,55$ ).

В наших опытах не изучалось действие негашеной извести ( $\text{CaO}$ ) на водопроницаемость рассматриваемых опытных образцов. Проведение данных опытов с использованием мелиоранта предполагается на ближайшую перспективу.

В карналлите как отходе промышленного производства основное коагулирующее свойство обусловлено катионами  $\text{Mg}^{2+}$ . По своей эффективности фильтрационная способность бурого шлама была близка к действию хлористого кальция.

Карналлит как отход производства накапливается в Челябинской области. Спектр его использования достаточно широкий. Основным недостатком карналлита является его цементирование (слеживаемость) при попадании влаги. Доставка его к месту назначению должна производится в специальной водонепроницаемой таре, это увеличивает затраты на его доставку и использование.

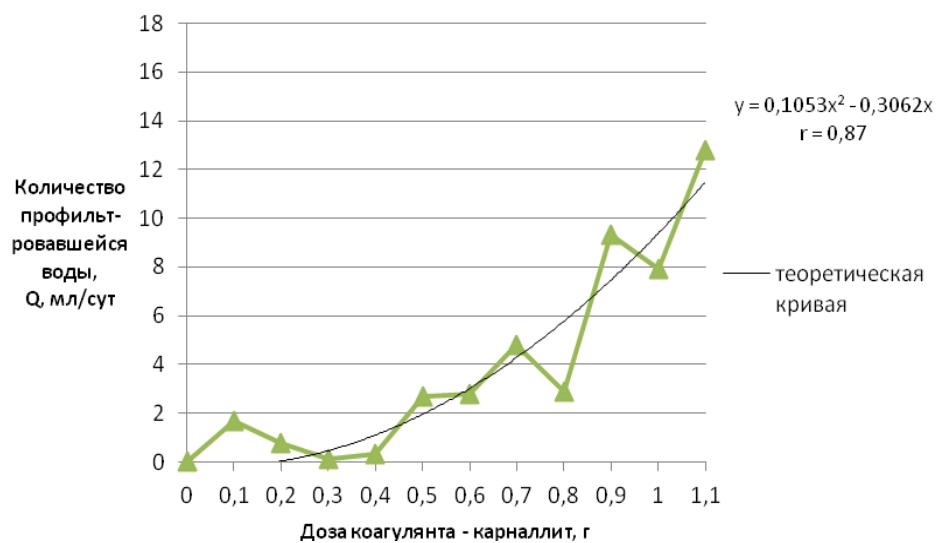


Рисунок 9 – Влияние карналлита на фильтрационную способность бурого шлама

На графике видно (рис. 9), что при увеличении количества карналлита, улучшаются фильтрационные свойства бурого шлама. Максимум

фильтрации наступает при навеске коагулянта 1,1 гр на 40 гр лабораторного образца. Данный коагулянт является отходом производства магния. Корреляционная связь сильная – 0,87, коэффициент детерминации составил 0,76. При использовании карналлита в нашем опыте не было получено кривой отклика, что указывает на необходимость внесения возрастающих навесок с указанным интервалом.

Применение другого мелиоранта-коагулянта отхода химической промышленности – фосфогипса незначительно уступает по фильтрационной способности чистому гипсу, при этом важно отметить, что в фосфогипсе содержание фосфора достигает до 1,5%, что является важным условием при последующей рекультивации бурового шлама. В данном случае потребность фитомелиорантов в фосфоре на начальном этапе будет полностью удовлетворена. Важно также отметить, что фосфогипс в отличие от природного гипса не подвергается цементированию. Его транспортировка и хранение не требует дополнительных затрат. Потребность в фосфогипсе может быть полностью снята рядом промышленных предприятий Уральского Федерального округа (г. Ревда, Свердловская область).

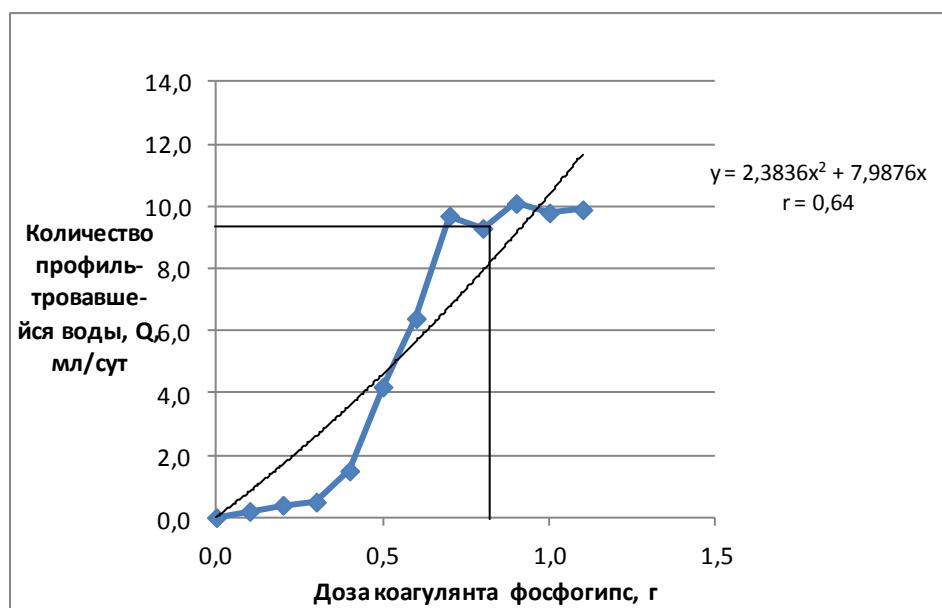


Рисунок 10 – Влияние дозы фосфогипса на фильтрационную способность бурового шлама

При использовании фосфогипса решается три задачи – это улучшение химических и физических свойств бурового шлама, утилизация непосредственно самого фосфогипса и обеспечение его фосфором. С этих позиций фосфогипс является перспективным мелиорантом-коагулянтом при рекультивации бурового шлама. Из всех рассмотренных коагулянтов-мелиорантов использование фосфогипса является наиболее перспективным, это обусловлено доступностью и низкой его стоимостью. Коэффициент корреляции составил при этом 0,64.

Таблица 4 - Состав почвенного поглощающего комплекса

Минералы, химические соединения	Емкость по-глощания, мг-экв/100 г	Гидрофильность коллоидов	Знак заряда коллоида	Физическое состояние в почве
Глинистые минералы группы каолинита	3—20	Гидрофобные	Ацидоид	Гели
Глинистые минералы группы монтмориллонита	80—120	Гидрофильные	Ацидоид	Легко обратимые гели
Гумусовые кислоты и их соли	200—300	Гидрофильные	Ацидоид	Легко обратимые гели, пленки на более крупных фракциях
Гидроксид алюминия	2—3	Гидрофобные	Ацидоид при $\text{pH}>8,1$ Базоид при $\text{pH}<8,1$	
Гидроксид железа	2—3	Гидрофобные	Ацидоид при $\text{pH}>7$ Базоид при $\text{pH}<7,1$	Трудно обратимые гели, пленки на более крупных фракциях
Белковые вещества	Не определялось	Гидрофильные	Ацидоид при $\text{pH}>7$ Базоид при $\text{pH}<7$	Гели
Гидроксид кремния	0	Гидрофильные	Ацидоид	В щелочной среде золи

Гидрофильные коллоиды обладают способностью удерживать большое количество воды. Рассматриваемые образцы с наличием гидрофильных коллоидов вязки, пластичны, сильно набухают, при увлажнении очень липки. Физическое состояние коллоидов оксида кремния в значительной степени зависит от состава поглощенных катионов (табл. 4). Коллоиды оксида кремния, насыщенные одновалентными катионами, находятся в основном в состоянии золя. При замене одновалентных катионов двух- и трехвалентными, они переходят в гель. Так насыщение поглощающего комплекса натрием способствует образованию золя (Белицина др., 1988). Это явление дополнительно усиливается за счет использования буровых растворов, где присутствуют монтмориллонитовые добавки.

Замещение натрия кальцием, магнием, алюминием или железом способствует коагуляции и образованию водопрочной структуры с хорошей фильтрационной способностью. Источником соды в буровом шламе являются химические реагенты – сода каустическая и сода кальцинированная. Необходимо также отметить, что часть натрия и калия присутствует в исходном материале бурового шлама, т.е. в полевых шпатах. Таким образом, использование эффективных коагулянтов позволяет вытеснить катионы натрия и калия из поглощающего комплекса и коренным образом улучшить его физические и химические свойства, что явно прослеживается по изменению фильтрационной способности рассматриваемого опытного образца.

Проведенные рентгеновские исследования образцов позволили подтвердить способность коагулянтов снижать содержание токсичных солей в буровом шламе, а также установить фазовое состояние химических соединений.

Во всех исследуемых образцах бурового шлама рентгенофазовый анализ показал четыре индивидуальные фазы (табл.5).

Источником поступления гидрофильного гидроксида кремния, как показывают рентгенограммы (рис. 11), являются полевые шпаты. Наличие полевых шпатов наглядно видно по пику, имеющему ярко выраженный характер при рентгенофазном анализе исследуемых образцов.

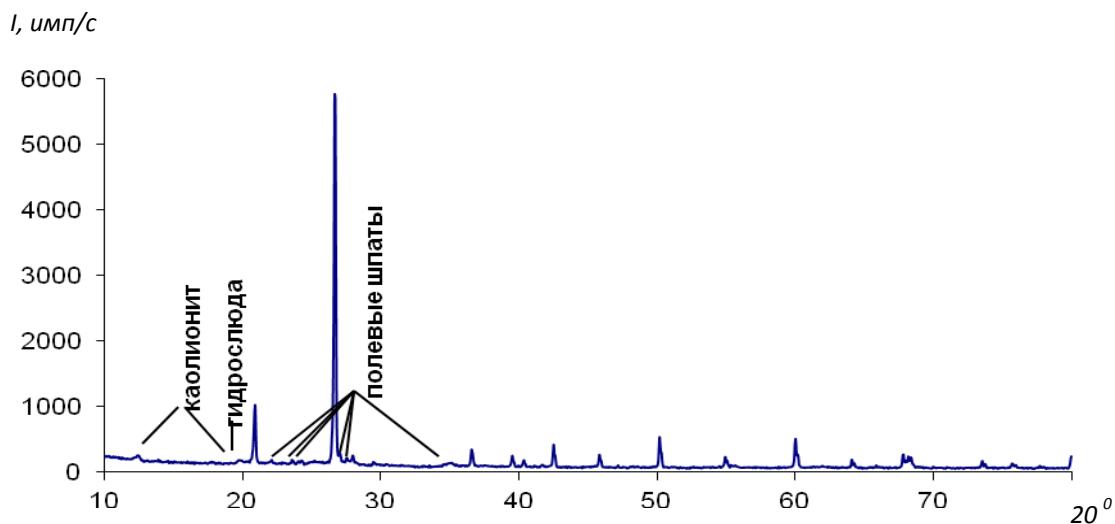


Рисунок 11 - Рентгенограмма контрольного образца (буровой шлам)

Содержание образца:

- Почти что чистый кварц;
- $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ ;
- $Na_{0,3}O(Al, Mg)2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot xH_2O$

Таблица 5 - Фазовое состояние химических соединений в буровом шламе Уватского района

Минералы	Формула минералов
Каолинит	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$
Гидрослюдя	$nH_2OK_x(Al, Fe, Mg)_{2-3}Si_{4-x}Al_xO_{10}(OH)_2$
Полевые шпаты калиевые	$KAlSi_3O_8$
Полевые шпаты натриевые	$NaAlSi_3O_8$

Таким образом, проведенные нами исследования позволили установить эффективность возможных коагулянтов при использовании на буровых шламах. В порядке убывания фильтрационной способности коагулянты можно расположить следующим образом:

- сернокислое железо,
- сернокислый алюминий,
- гипс,
- фосфогипс,
- хлористый кальций,
- карналлитовые отходы,
- серпентиновые отходы,
- доменный шлак,
- карбонат кальция.

По вариантам, где получена полная кривая отклика (с использованием алюминия сернокислого, железа сернокислого, гипса и частично фосфогипса) можно определить оптимальную дозу мелиоранта по максимальной фильтрации воды в колонке. Этот метод можно условно назвать – определение дозы коагулянта по порогу фильтрации. Принятые в практике методы расчета коагулянта по содержанию обменного Na в поглощающем комплексе и по порогу коагуляции, имеет свои недостатки. В данном случае необходимо проводить определение обменного Na, соды в почвах, засоленных грунтах, буровых шламах, а также содержание действующего вещества в коагулянтах. В предлагаемом нами методе эта доза коагулянта определяется без химических анализов объекта мелиорации и коагулянта.

Использование каждого в отдельности мелиоранта-коагулянта для рекультивации и утилизации бурового шлама следует рассматривать в каждом конкретном случае. Это во многом определяется степенью слеживаемости химических мелиорантов при попадании влаги и их эффективностью. Применительно к условиям Тюменской области

наибольший интерес представляет фосфогипс – отход химической промышленности Уральских химических предприятий, так как он позволяет существенно улучшить свойства рассматриваемого образца при переводе двух отходов (бурового шлама и фосфогипса) в нейтральное состояние для окружающей природной среды.

### **3.3 Влияние коагулянтов на солевой состав бурового шлама**

Исследования показали, что использование коагулянтов-мелиорантов по-разному влияли на солевой состав водной вытяжки. В модельном опыте степень и химизм водной вытяжки определялся по истечении 2-х дней действия коагулянтов. Нами уже отмечалось, что наиболее действенным и определяющим фактором на жизнедеятельность живых организмов в буровом шламе является сода (нормальная и гидрокарбонатная). Ее токсичность во многом проявляется через создание щелочной реакции среды, важно отметить, что в рассматриваемом образце pH водная может достигать 9,00 и более единиц. В естественных условиях такой показатель щелочности характерен для засоленных почв (солонцы и солончаки).

Важно отметить, что содержание карбонатов и гидрокарбонатов на контроле (без внесения коагулянтов составляло 0,66 ммоль/100 г). При этом анионы нормальной соды не превышали 0,10 ммоль/100 г, данное явление указывает, что щелочная реакция среды в основном создается анионами гидрокарбонатной соды. Внесение ряда коагулянтов-мелиорантов на первоначальном этапе активно снижало содержание двууглекислой соды (рис. 12). Это отчетливо проявлялось при внесении сернокислого железа и алюминия, хлористого кальция, сернокислого кальция и карналлитовых отходов. Так при использовании сульфата железа и алюминия в течении 2-х суток содержание гидрокарбонатов уменьшилось до 1,40-1,70 ммоль/100 г, т.е. в 3,3-4 раза.

Действие хлористого кальция, гипса и карналлитовых отходов способствовало уменьшению гидрокарбонатов до 1,60-2,50 ммоль/100 г или в 2,2-3,5 раза от исходного состояния. Важно отметить, что использование извести гашеной в качестве мелиоранта усиливало нормальную щелочность в 2 раза. Это указывает на нецелесообразность внесения данного мелиоранта в буровой шлам. Отсутствие проявления мелиоративного эффекта обусловлено тем, что здесь присутствуют соли с одним и тем же кислотным остатком. При этом содержание двууглекислой соды здесь сохранялось на прежнем уровне.

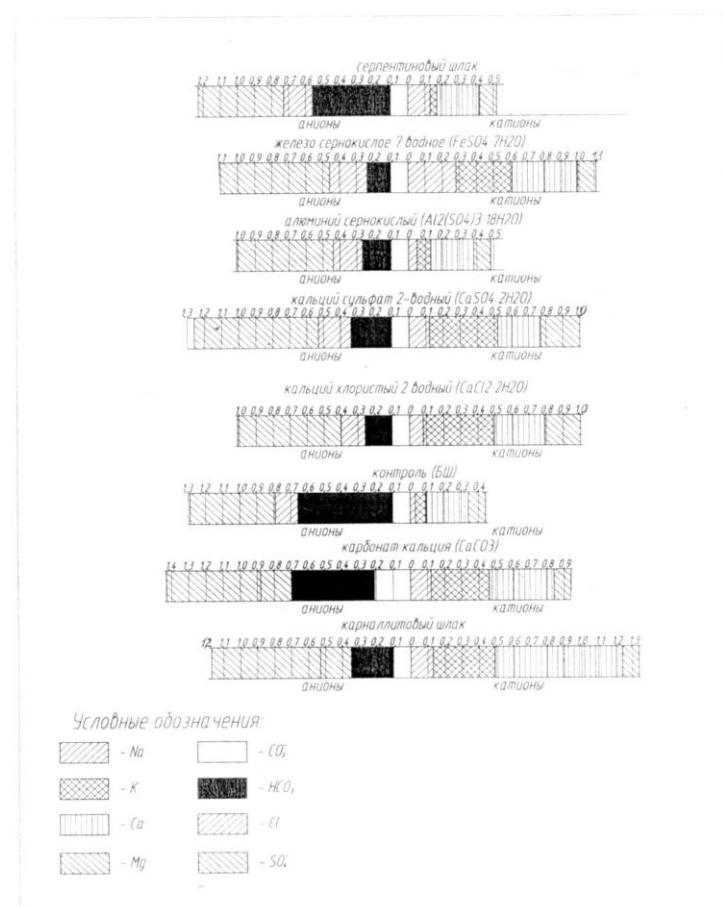


Рисунок 12 – Изменение состава солей при внесении коагулянтов в БШ

Влияние серпентиновых отходов на солевой состав за указанный срок проявлялось весьма слабо, что указывает также о нецелесообразности его применения в качестве коагулянта. Важно отметить, что буровые шламы по всем опытным вариантам сохраняют высокое содержание сульфатов. При этом следует учесть, что сульфаты по своей токсичности многократно уступают нормальной и двууглекислой соде.

Действие фосфогипса в опыте во многом было равносильно природному гипсу. Учитывая, что использование фосфогипса в данном эксперименте позволяет с большей вероятностью утилизировать его и буровой шлам, как отход химической и нефтегазовой отрасли. При этом запасы фосфогипса в России исчисляются миллионами тонн, значительная доля которых находится на Уральском Федеральном округе.

Приняв фосфогипс за основной доступный мелиорант-коагулянт, нами была сделана оценка химического состава бурового шлама по истечении 2-х недель фильтрации. За контроль принимался вариант рассматриваемого образца без применения коагулянта. Данные результатов анализов представлены в таблице 6.

Результаты свидетельствуют о том, что улучшение фильтрационной способности произошло за счет снижения натрия (с 9,47 до 1,79 моль/100 г) и в меньшей степени калия (с 9,91 до 6,02 моль/100 г) в поглощающем комплексе и в водном растворе бурового шлама.

Содержание кальция в поглощающем комплексе после внесения фосфогипса многократно возрастало (с 1032 до 6240 мг/кг), аналогичная закономерность проявлялась и с магнием, это позволило благоприятно изменить структурное состояние рассматриваемого образца.

Важно учесть, что с фильтрацией воды отмечался вынос водорастворимых солей, в первую очередь, сульфатов, хлоридов и карбонатов. Снижение солей особенно нормальной и двууглекислой соды

приводило к уменьшению pH с 9,77 до 8,36. При этом показатели содержания тяжелых металлов (свинец, медь, кадмий, магний) не снижались или напротив отмечалась тенденция к их накоплению. Данное явление свидетельствует о закреплении их в поглощающем комплексе бурового шлама. Перевод их в более растворимую форму должен сопровождаться смещением показателя pH в сторону кислой реакции.

Таблица 6 – Изменение химического состава бурового шлама при использовании коагулянта-фосфогипса, 2013 г.

Компоненты (ед. изм.)	Буровой шлам (без коагулянта)	Буровой шлам (с коагулянтом- фосфогипс)
Нефтепродукты (мг/кг)	865 $\pm$ 216	805 $\pm$ 201
Массовая доля влаги (%)	2,73 $\pm$ 0,27	2,57 $\pm$ 0,26
Массовая доля диоксида кремния (%)	95,61 $\pm$ 21,99	95,77 $\pm$ 22,03
Хлорид-ион (мг/кг)	70 $\pm$ 7	60 $\pm$ 6
Сульфат-ион (мг/кг)	2768 $\pm$ 277	458 $\pm$ 46
pH (ед. pH)	9,77 $\pm$ 0,10	8,36 $\pm$ 0,10
Натрий (моль/100 г)	9,47 $\pm$ 0,71	1,79 $\pm$ 0,13
Калий (моль/100 г)	9,91 $\pm$ 1,09	6,02 $\pm$ 0,66
Свинец (мг/кг)	13 $\pm$ 4	33 $\pm$ 10
Цинк (мг/кг)	154,7 $\pm$ 46,4	122 $\pm$ 37
Медь (мг/кг)	17 $\pm$ 5	21 $\pm$ 6
Никель (мг/кг)	25 $\pm$ 8	23 $\pm$ 7
Кадмий (мг/кг)	0,30 $\pm$ 0,09	0,40 $\pm$ 0,12
Кальций (мг/кг)	1032 $\pm$ 103	6240 $\pm$ 624
Барий (мг/кг)	81 $\pm$ 24	124,6 $\pm$ 37,4
Магний (мг/кг)	5521 $\pm$ 558	5947 $\pm$ 495

Таким образом, использование наиболее активных коагулянтов в модельном опыте в течение 2-х суток снижало содержание двууглекислой соды в 2,2-4,0 раза. Наибольшей результативностью отмечались сульфаты железа и алюминия, хлористый кальций, гипс и карналлитовые отходы. Внесение гашеной извести усиливает нормальную щелочность бурового шлама.

Использование фосфогипса в качестве коагулянта радикальным образом увеличивает фильтрационную способность изучаемого образца. В первоначальный период действия фосфогипса (2 недели) происходит активное снижение натрия в поглощающем комплексе и насыщение его кальцием. За кратковременный период фильтрации происходит вынос водорастворимых солей и снижение pH с 9,77 до 8,36. Вымывания основных тяжелых металлов из бурового шлама не происходит в связи с закреплением их в поглощающем комплексе.

### **3.4 Изменение гранулометрического состава буровых шламов под действием коагулянтов**

Известно, что минеральная часть почв и почвообразующих пород представляет собой совокупность твердых частиц определенных размеров и формы. В настоящее время наиболее широко распространена классификация почв и материнских пород по гранулометрическому составу методом Качинского (Ковриго и др., 2000) в которой основное подразделение проводится по содержанию физического песка и физической глины.

Гранулометрический состав бурового шлама определялся на кафедре почвоведения Тюменского аграрного университета, на установке 0,01 - 2000 мкм Fritsch Analysette-22 Nanotech с использованием пирофосфата натрия. Проведение анализа проходило под руководством доктора биологических наук Д.И. Еремина. Исследование показало, что контрольный образец (без использования коагулянтов) представлен суглинком тяжелым иловато-пылеватым граничащий с параметрами глины легкой иловато-пылеватой. Важно отметить, что при одинаковом соотношении физического песка (50,96%) и физической глины (49,04%) в составе образца значительная доля фракции приходится на содержание ила (35,22%). Наличие ила (частицы <0,001 мм) во многом определяет отрицательные водоно-физические свойства бурового шлама в частности, набухаемость, липкость, гидрофильтность,

слабую водопроницаемость и сильное уплотнение при высыхании. Ил способен выступать главным поглотительным абсорбентом многих тонкодисперсных веществ, в том числе и загрязнителей окружающей среды, различных катионов включая тяжелые металлы и радиоактивные элементы. Наши исследования показали, что бесструктурный дезагрегированный ил превращает буровой шлам в сплошную массу, где затрудняется доступ воздуха и передвижение воды.

Таким образом, илистая фракция, представленная высокодисперсными минералами является главным участником всех процессов происходящих в буровых шламах.

Использование коагулянтов в наших опытах показало, что сернокислое железо, сернокислый алюминий, гипс и хлористый кальций обеспечивают снижение ила с 35,22 до 2,73-5,35%. Это свидетельствует о достаточно высоком мелиоративном эффекте. При этом в целом гранулометрический состав рассматриваемых образцов перешел в градацию из тяжелого суглинка, до суглинка среднего или легкого и даже до супеси.

Известно, что коагуляция коллоидов может быть обратимой, т.е. в одном случае золь, перешедший в гель снова может перейти в раствор, в другом – переход геля в золь будет затруднен или совсем невозможен. Обратимая коагуляция вызывается, как правило, одновалентными катионами ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}^+$ ), необратимая – двухвалентными ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) и трехвалентными ( $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ). Следовательно, осаждение или свертывание коллоидов, вызванное одновалентными катионами, будет непрочным. Коагуляция, произведенная двухвалентными, и тем более трехвалентными катионами, отличается большой прочностью и устойчивостью.

Применение в качестве коагулянтов отходов промышленного производства в форме шлака доменного и серпентинового отхода снижала содержание ила в буровом шламе до 25,26-32,39% (при 35,22% на контроле), что свидетельствует об их слабой коагулирующей способности.

Таблица 7 – Влияние коагулянтов на гранулометрический состав бурового шлама

		Вариант										
		БШ (без коагулянта)	БШ+ $\text{Al}_2\text{SO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	БШ+ $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	БШ+домен- ный шлак	БШ+S	БШ+серпе- нтиновый отход	БШ+известь	БШ+ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	БШ+ $\text{CaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	БШ+ карналлит	
Количество частиц диаметром (мм), %	Песок	1-0,5	0	1,30	3,47	0,70	1,80	6,10	2,10	1,11	5,12	2,47
		0,5-0,25	2,40	31,50	17,86	4,44	7,35	17,30	11,70	14,58	10,74	15,00
		0,25-0,05	20,35	24,50	20,07	21,14	14,25	30,90	10,00	28,88	18,35	17,04
	пыль	0,05-0,01	28,21	24,87	31,62	34,38	30,41	5,90	32,60	35,15	28,29	28,40
		0,01- 0,005	6,25	12,27	10,65	8,11	5,14	7,40	14,90	12,01	18,22	14,00
		0,005- 0,001	7,57	2,90	10,98	5,47	6,25	18,0	10,00	5,25	13,41	10,01
	и л	0,001- 0,0005	24,87	1,53	3,58	17,62	24,74	14,4	14,40	2,10	4,86	9,14
		0,0005- 0,00001	10,35	1,17	1,77	8,14	10,06	6,00	4,20	0,93	1,01	3,94
	Физическ ая глина	<0,01	49,04	17,87	26,98	39,34	46,19	45,69	43,51	20,29	37,50	37,09
	Физическ ий песок	>0,01	50,96	82,10	73,02	60,66	53,81	54,31	56,49	79,71	62,50	62,91
	Содержан ие песка	1-0,05	22,75	57,23	41,40	26,28	23,40	23,38	23,88	0	34,21	34,51
	Содержан ие пыли	0,05- 0,001	42,03	40,03	53,25	47,96	41,82	44,23	57,52	52,40	59,92	52,41
	Содержан ие ила	<0,001	35,22	2,73	5,35	25,26	34,80	32,39	18,60	3,03	5,87	13,08
		Суглинок тяжелый иловато- пылеватый (можно выделить как глину легкую иловато- пылеватую)	Супесь пылевато- песчаная	Суглинок легкий песчано- крупнопыл еватый (возможны отклонения из-за торфа)	Суглинок средний (тяжелый) песчано- пылеватый	Суглинок тяжелый иловато- пылеватый	Суглинок тяжелый иловато- пылеватый	Гранулометрич еский состав варьирует от легкого суглинка до глины средней. По усредненному образцу – суглинок тяжелый	Супесь песчано- крупнопылев атая (можно выделить как суглинок легкий)	Суглинок средний	Суглинок средний песчано- пылеватый	
HCP <sub>05</sub>				0,7						57,4		

Важно отметить, что они крайне недостаточно изменяли фильтрационную способность бурового шлама. Гранулометрический состав при использовании доменного шлака и серпентинового отхода сохранился на уровне суглинка тяжелого иловато-пылеватого. Данное явление обусловлено наличием соединений алюминия и железа в отходах в малоактивной форме.

Аналогичная закономерность проявляется и при использовании в качестве мелиоранта-коагулянта обычной гашеной извести. Здесь содержание ила находилось на уровне 18,6%. Гранулометрический состав его при этом сохранял практически исходное состояние – суглинок тяжелый. Это свидетельствует о невозможности применения гашеной извести в качестве коагулянта на буровом шламе с повышенной щелочной реакцией среды (табл. 7).

Внесение карналлита - отхода магниевого производства в буровой шлам снижало содержание ила в 2,7 раза. Его действие по коагулирующей способности проявляется намного слабее, чем гипс, хотя в обоих случаях участвуют двухвалентные катионы.

В данном случае при использовании карналлита доставленного из Челябинской области изменял гранулометрический состав бурового шлама до уровня суглинка среднего песчано-пылеватого. Это не исключает возможности использования его как мелиоранта-коагулянта для утилизации и рекультивации бурового шлама.

Таким образом, коренное снижение ила (в 10 и более раз) в буровом шламе достигается при использовании коагулянтов с трех- и двухвалентными катионами ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $Ca^{2+}$ ) представленных в форме сернокислого железа, алюминия, гипса и фосфогипса. Их внесение позволяет значительно облегчить гранулометрический состав бурового шлама и увеличить его фильтрационную способность.

### **3.5 Определение параметров жизнедеятельности клубеньковых бактерий в засоленных средах**

В рекультивируемых буровых шламах численность клубеньковых бактерий мала или отсутствует, поэтому можно ожидать благоприятные результаты от нитрагирования семян бобовых трав. Эффективность биологического этапа рекультивации будет во многом определяться качеством подбора растений и выбором способов активизации функционирования фитоценозов (Экология и рекультивация, 1992).

Важно отметить, что изучаемые нами образцы имеют разный химизм и степень засоления. Это требует научно-обоснованного подбора культур-фитомелиорантов, способных выносить характерный для них химизм и степень засоления. Учитывая, что рост и развитие бобовых культур протекает совместно с клубеньковыми бактериями, необходимо изучить характер влияния присутствующих солей, как на растении-хозяине, так и на инокулянтах.

Для проведения этих исследований нами проводился ряд лабораторных экспериментов по влиянию разной концентрации солей присущих буровому шламу на рост и развитие клубеньковых бактерий.

В качестве культур-фитомелиорантов нами рассматривались бобовые растения донник желтый и люцерна синегибридная и соответствующие им специфичные штаммы клубеньковых бактерий.

В качестве солевых растворов использовались хлориды, сульфаты, карбонаты и гидрокарбонаты натрия и магния в отдельности и их комплексное сочетание присущее природному и техногенному засолению. Данные химизмы засоления создавались в бобовом агаре с последующим посевом клубеньковых бактерий.

Добавление сернокислого магния в питательную среду показало, что полное угнетение клубеньковых бактерий люцерны и донника наступает при 3% концентрации данной соли. Оптимальный рост и развитие ризобий

отмечается при 0,30% степени засоления и составляет для люцерны 480 шт, а для донника 582 шт. Осмотическое давление при этой градации составляет 0,31 МПа, pH-6,65 (рис. 13).

Это также свидетельствует, что клубеньковые бактерии по отношению к названному характеру засоления значительно чувствительнее. При данном химизме достаточно благоприятно размножались колонии ризобий люцерны (240 шт) с концентрацией до 0,8% (осмотическое давление 0,40 МПа, реакция среды - 6,42).

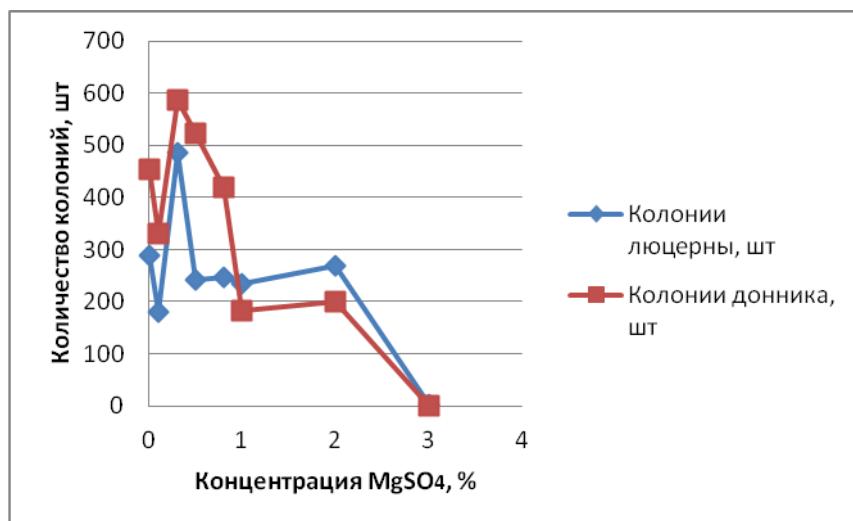


Рисунок 13 – Изменение количества колоний клубеньковых бактерий люцерны ( $HCP_{05}=15,40$ ) и донника ( $HCP_{05}=14,20$ ) при действии концентрации соли  $MgSO_4$  (3%)

Действие натриевых солей на рост и развитие микроорганизмов в настоящее время остается малоизученным. Так, гибель клубеньковых бактерий люцерны и донника при внесении сульфата натрия в бобовый агар соответствовала степени засоления 2%, величина осмотического давления этой смеси составляла 0,89 МПа, реакция среды – 6,60 (рис. 14).

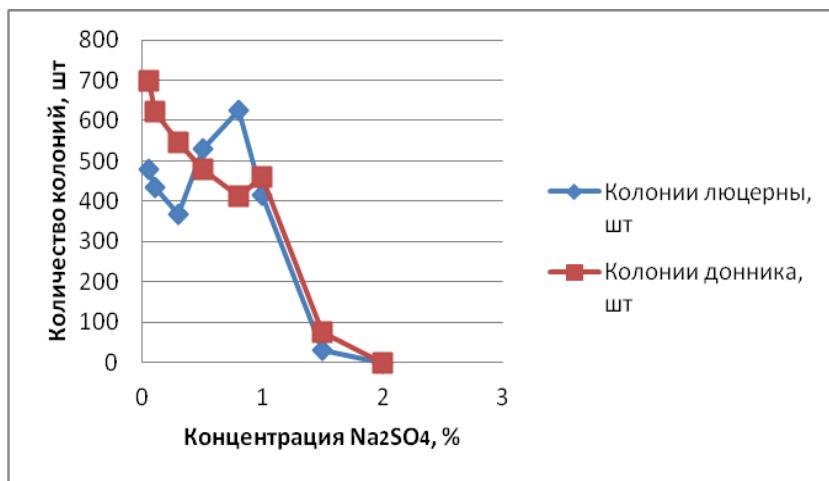


Рисунок 14 - Изменение количества колоний клубеньковых бактерий люцерны ( $HCP_{05}=18,50$ ) и донника ( $HCP_{05}=24,10$ ) при действии концентрации соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Применительно к клубеньковым бактериям донника такой закономерности не отмечалось, очевидно, что это во многом определяется особенностями происхождения и различием самих изучаемых штаммов.

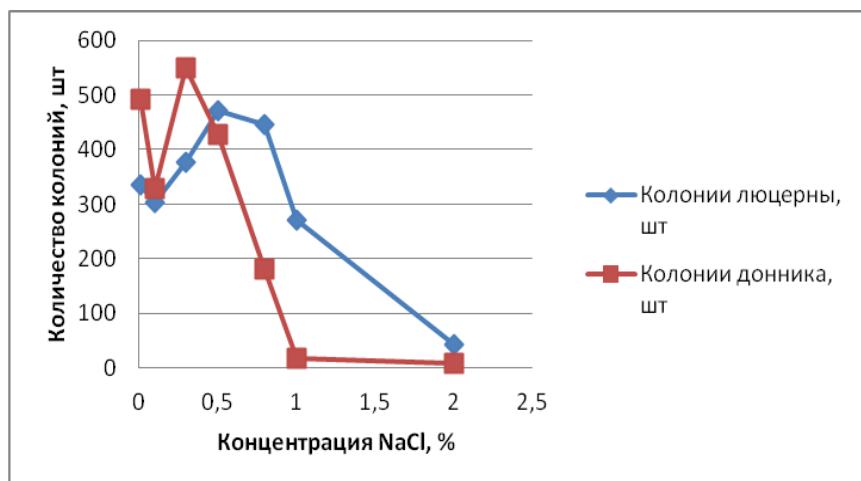


Рисунок 15 – Изменение количества колоний клубеньковых бактерий люцерны ( $HCP_{05}=21,80$ ) и донника ( $HCP_{05}= 18,90$ ) при действии концентрации соли  $\text{NaCl}$

При хлоридном засолении питательной смеси (рис. 15) гибель колоний ризобий и их оптимальное развитие во многом соответствовали параметрам сульфатного химизма ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

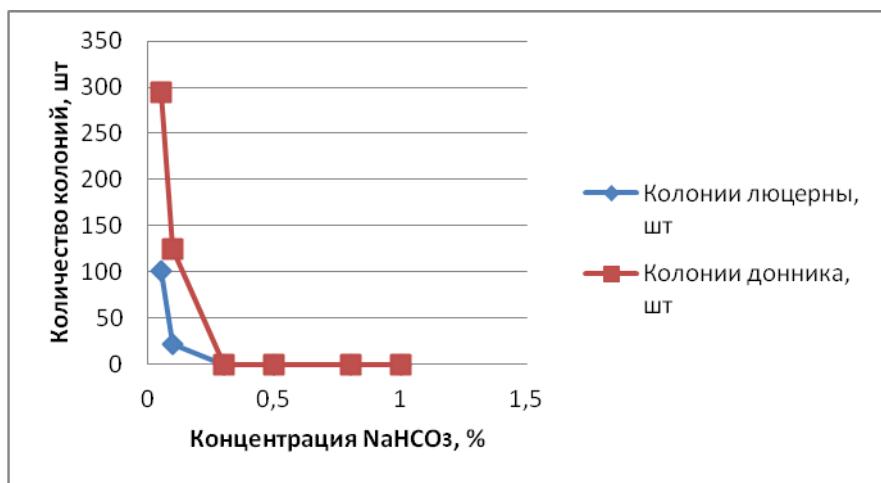


Рисунок 16 – Изменение количества колоний клубеньковых бактерий люцерны ( $\text{HCP}_{05}=7,30$ ) и донника ( $\text{HCP}_{05}=13,00$ ) при действие степени засоления  $\text{NaHCO}_3$

Полученные данные при использовании солей  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$  свидетельствуют о том, что наиболее токсичными из всех выше перечисленных солей являются двууглекислая и нормальная сода. Здесь гибель колоний азотфиксирующих бактерий люцерны наступает при степени засоления 0,3% (рис. 16). Большой токсичностью обладал гидрокарбонат натрия (осмотическое давление 0,43 МПа, pH-9,20), значительное угнетение ризобий проявлялось на бобовом агаре уже при содержании  $\text{NaHCO}_3$  0,1%, главной причиной этого является сильное подщелачивание питательной среды.

Наличие нормальной соды в засоленных почвах и грунтах данного региона, как правило, не значительное. Однако ряд ученых отмечают, что в небольших концентрациях  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  оказывает сильное стимулирующее действие на развитие аммонификаторов и нитрификаторов. В наших

исследованиях по отношению к клубеньковым бактериям такой закономерности не проявлялось.

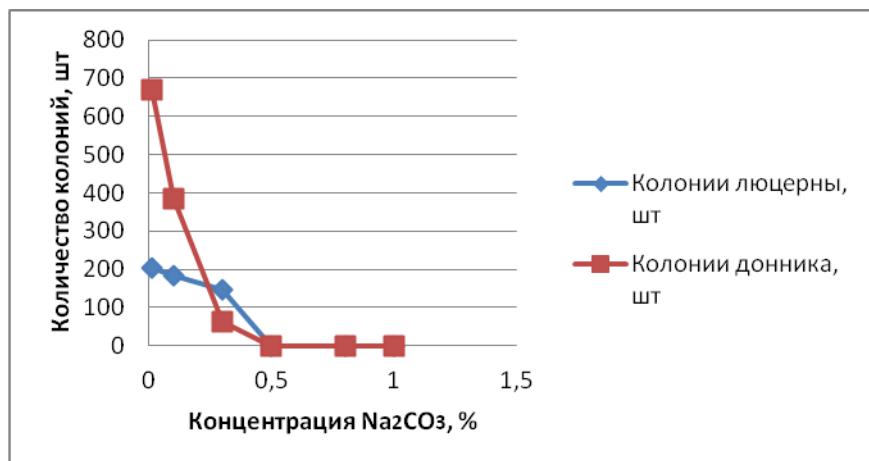


Рисунок 17 – Изменение числа колоний клубеньковых бактерий люцерны ( $\text{HCP}_{05}=13,30$ ) и донника ( $\text{HCP}_{05}=15,10$ ) при степени засоления  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Данные рисунка 17 свидетельствует о том, что преобладание соды в общем составе солей определяет высокую токсичность для клубеньковых бактерий. Критическое состояние солей для ризобий здесь находится на уровне 0,5% (рН-10,31).

Таким образом, проведенные опыты позволили определить влияние степени засоления на жизнедеятельность ризобий. Установлен критический уровень содержания каждой соли в чистом виде, при котором наступает практически полная гибель микроорганизмов. Выявлено, что клубеньковые бактерии в большей степени отрицательно реагировали на щелочную реакцию питательной среды. Такая реакция создавалась при участии нормальной и двууглекислой соды. Так, токсичность гидрокарбонатной и нормальной соды была в 4-10 раз выше, чем нейтральных солей. Нейтральные типы засоления, представленные одной или несколькими солями с участием натрия и магния при небольших концентрациях (0,3-0,8%) благоприятно сказываются на жизнедеятельности клубеньковых бактерий в

питательных средах для донника. При уровне засоления 2-3% они способны полностью подавлять рост и развитие ризобий.

Изучение природного и техногенного сульфатно-содового засоления показало, что преобладание соды в общем составе солей определяет высокую токсичность для клубеньковых бактерий (рис. 18). Критическое состояние солей для ризобий здесь находится на уровне 0,4-0,6% (рН-9,50).

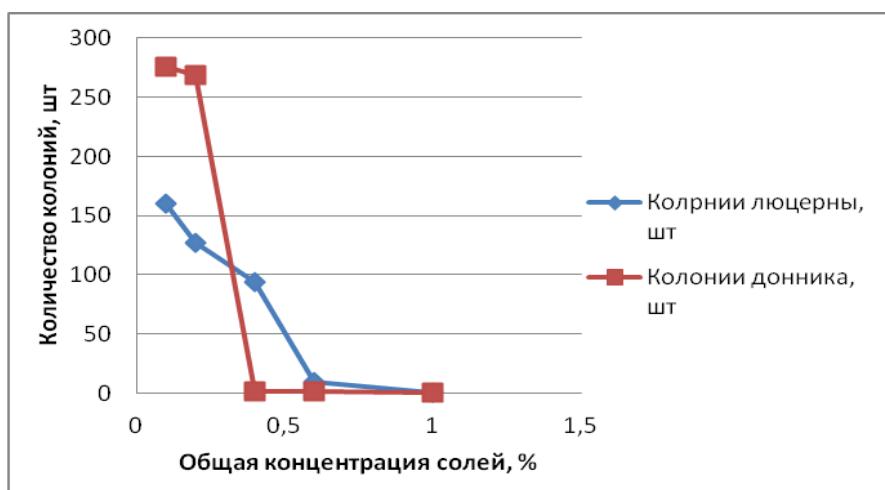


Рисунок 18 - Изменение численности колоний клубеньковых бактерий люцерны ( $HCP_{05}=13,60$ ) и донника ( $HCP_{05}=15,00$ ) от степени сульфатно-содового засоления

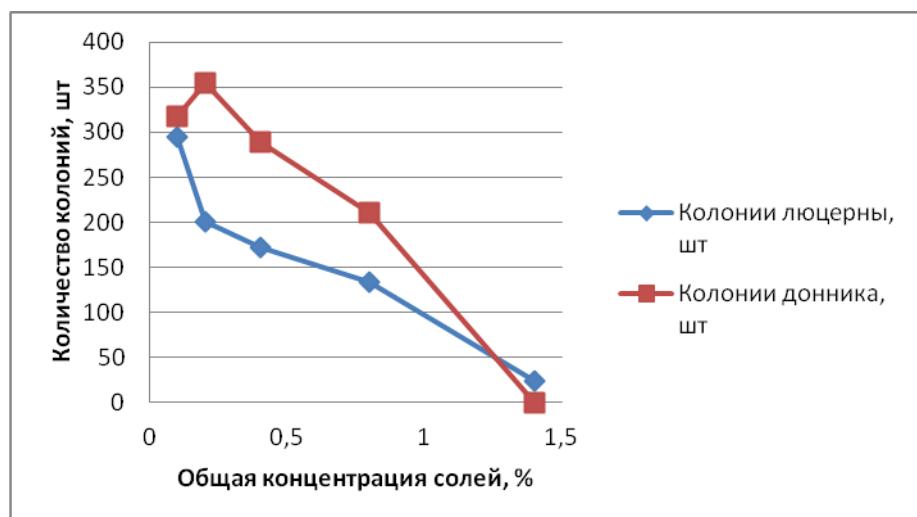


Рисунок 19 - Изменение численности колоний клубеньковых бактерий люцерны ( $HCP_{05}=15,90$ ) и донника ( $HCP_{05}=40,30$ ) от степени сульфатно-хлоридного засоления

По рисунку 19 видно, что при сульфатно-хлоридном химизме порог токсичности для клубеньковых бактерий люцерны наступает при концентрации солей 1,4%. Это свидетельствует о том, что на средах сульфатно-содового засоления предел гибели для ризобий проявляется при содержании солей в 2,3 раз меньше, чем на нейтральном засолении.

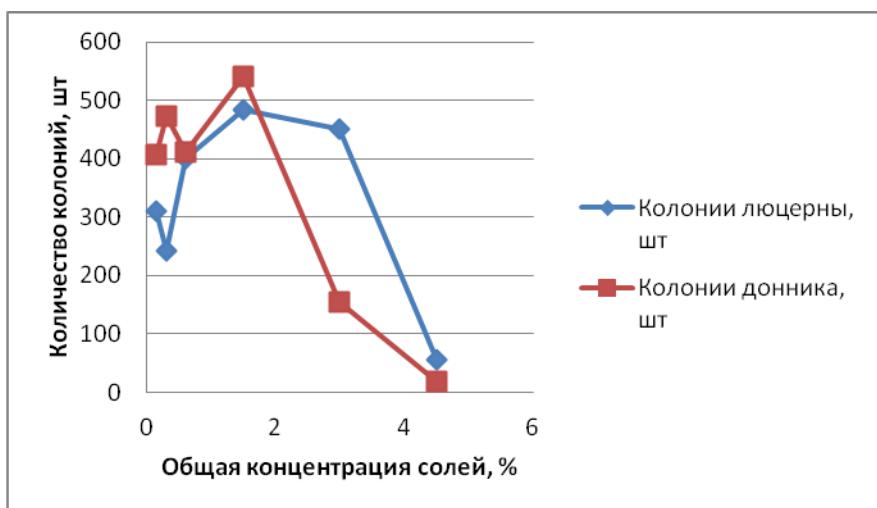


Рисунок 20 - Изменение численности колоний клубеньковых бактерий люцерны ( $HCP_{05}=15,40$ ) и донника ( $HCP_{05}=14,40$ ) от степени хлоридно-сульфатного засоления с гипсом

Наличие кальция гипса в сильной степени ослабляет токсичность смешанного состава солей для клубеньковых бактерий люцерны (рис. 20). Критическая концентрация солей для жизнедеятельности бактерий здесь наступает при 4,50% (реакция среды – 7,30, осмотическое давление 2,48 МПа). Такое насыщение солей в естественных условиях возможно при внесении высоких доз гипса и при слабом оттоке продуктов обменных реакций. По мнению ученых (Takahashi, Gibbons, 1959), присутствие кальция и магния делает клетки микроорганизмов менее чувствительными к изменению концентрации солей в среде. При этом клетки способны выносить более высокое осмотическое давление. По данным ряда исследователей в отсутствие ионов Ca и Mg подавляется деление клеток и наблюдается явление их лизиса. Изменение химизма засоления с использованием

мелиоранта ослабляет токсичность сульфатно-содового засоления для ризобий люцерны в 7,5 раз. При уровне засоления в 1,5% (реакция среды 6,40, осмотическое давление 0,83 МПа) здесь отмечалось благоприятное действие на рост и развитие бактерий.

Изучая вопрос об антагонизме ионов, установлено, что смесь из пяти солей ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ), взятая каждая в определенных количественных соотношениях, создает раствор, более благоприятный для развития азотобактера, чем содержащий одну из указанных солей (Скипин, 2000).

Таким образом, наличие соды в составе солей играет определяющую роль. Так, концентрация, соответствующая уровню токсичности для клубеньковых бактерий донника и люцерны при отдельном засолении  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaCl}$ , соответствовала 2%. Присутствие этих солей в сульфатно-содовом засолении не снижало показателя токсичности. Гибель колоний ризобий здесь происходила при концентрации 0,4-1%. Аналогичная закономерность (1,4%) отмечалась и при сульфатно-хлоридном засолении, где участие соды было незначительным.

Анализ полученных результатов свидетельствует, что на средах с полным или частичным участием соды гибель колоний отмечалась при pH 9,20-9,50 (осмотическое давление 0,43 – 0,71 МПа). Такая закономерность дает основание утверждать, что определяющим фактором в жизни ризобий при нейтральном характере засоления является непосредственно токсичность самой соли и в меньшей степени – вызываемое ей осмотическое давление. Невысокое осмотическое давление и концентрация солей в средах с участием соды, соответствующие гибели клубеньковых бактерий, указывает на преобладающее действие здесь фактора ингибирования самой соды и щелочной реакцией среды.

Присутствие кальция гипса в составе легкорастворимых солей усиливает устойчивость микроорганизмов к повышенной концентрации солей в 15 раз в сравнении с содовым засолением.

### 3.6 Параметры жизнедеятельности клубеньковых бактерий в условиях нефтезагрязнения

Посев клубеньковых бактерий производился на питательную среду с бобовым агаром в чашки Петри с разной степенью нефтезагрязнения. О характере отзывчивости клубеньковых бактерий на присутствие нефти в среде судили по количеству проросших колоний. В качестве объекта исследования были взяты клубеньковые бактерии донника желтого и люцерны синегибридной, находящиеся в препарате ризотрфина. На 3-е сутки после посева производили подсчет выросших колоний клубеньковых бактерий. Полученные результаты представили в виде графика (рис. 21).

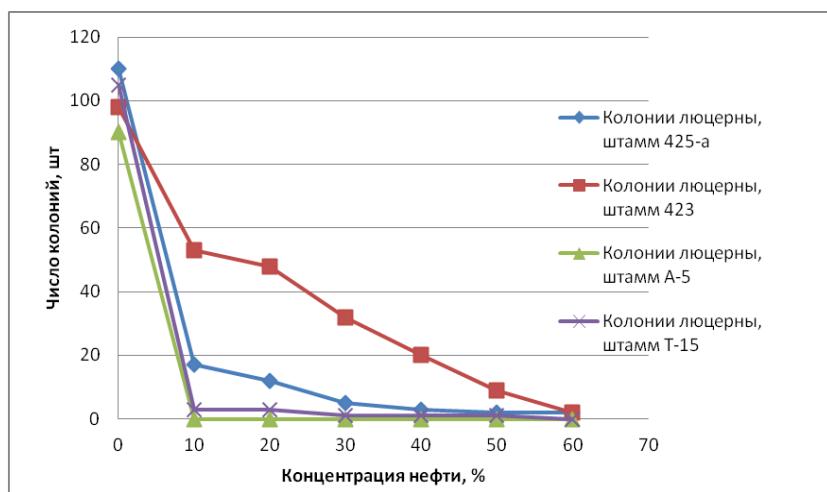


Рисунок 21 - Влияние концентрации нефти на количество колоний клубеньковых бактерий люцерны разных штаммов

При увеличении концентрации нефти уменьшается активная жизнедеятельность клубеньковых бактерий люцерны всех рассмотренных штаммов, при концентрации нефти 10% наблюдается угнетение колоний клубеньковых бактерий, при наличии 60 % нефти количество колоний

наступает полная гибель бактерий. Также по рисунку можно определить более устойчивые штаммы клубеньковых бактерий к нефтяному воздействию и использовать его в дальнейших опытах по рекультивации БШ.

Из представленных штаммов клубеньковых бактерий люцерны 425а, 423, А5, Т15 можно определить, что наиболее устойчивыми штаммами являются 425а и 423 так как количество выросших колоний бактерий при нефтяном загрязнении было самое большое, менее устойчивыми являлись штаммы люцерны А5, Т15.

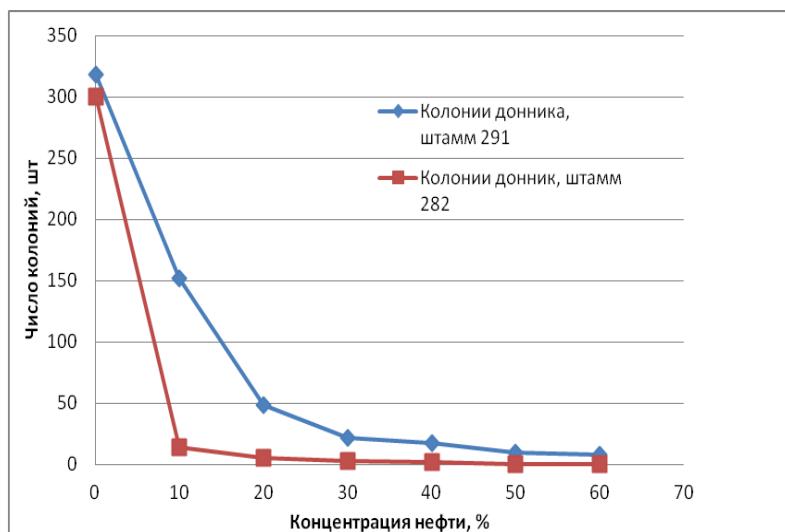


Рисунок 22 - Влияние концентрации нефти на количество колоний клубеньковых бактерий донника

Рассматриваемые два штамма клубеньковых бактерий донника 291 и 282 по-разному относятся к нефтяному воздействию, более устойчивым являлся штамм 282, но при внесении нефти в количестве 20% к весу питательной среды оба штамма многократно снижали количество колоний в два раза, при этом более устойчивым к воздействию нефти являлся 282 штамм, так как количество колоний у него при разных концентрациях нефтяного загрязнения было значительно больше (рис. 22).

Таким образом, изучение действия нефтяного загрязнения на жизнедеятельность клубеньковых бактерий люцерны штаммов 425а, 423, А5,

Т15 и донника 282, 291, показало, что более устойчивые к содержанию нефти являются штаммы люцерны 425а и 423 и штамм донника 282. В дальнейшем нами были использованы данные штаммы клубеньковых бактерий устойчивые к нефтезагрязнению в вегетационно-полевом опыте.

### **3.7 Влияние химизма и степени засоления на жизнедеятельность нефтеокисляющих микроорганизмов**

Большинство описанных биологических способов утилизации нефтепродуктов сводится к стимулированию активности углеводородоокисляющих микроорганизмов посредством внесения недостающих источников питания в форме солей азота и фосфора.

Таблица 8 – Результаты культивирования микроорганизмов-нефтедеструкторов

Название биопрепарата и номер штамма микроорганизмов	Концентрация колоний, КОЕ, кл/мл				
	Разведение биопрепарата				
	конц.	1:10	1:100	1:1000	1:10000
Нефтедеструктор	сплошь	$60 \cdot 10^6$	$25 \cdot 10^7$	$40 \cdot 10^7$	$14 \cdot 10^8$
№3	сплошь	$56 \cdot 10^6$	$22 \cdot 10^7$	$37 \cdot 10^7$	$10 \cdot 10^8$
№11	сплошь	$14 \cdot 10^7$	$29 \cdot 10^7$	$38 \cdot 10^8$	$11 \cdot 10^9$
№21	сплошь	$29 \cdot 10^6$	$30 \cdot 10^7$	$39 \cdot 10^7$	$22 \cdot 10^8$
№32	сплошь	$26 \cdot 10^5$	$27 \cdot 10^6$	$25 \cdot 10^7$	$53 \cdot 10^7$
№97	сплошь	$16 \cdot 10^6$	$17 \cdot 10^7$	$13 \cdot 10^8$	$10 \cdot 10^9$

Опыт по исследованию нефтеокисляющей способности промышленного биопрепарата «Нефтедеструктор» и опытных штаммов

микроорганизмов, в зависимости от разного химизма и степени засоления бурового шлама, был направлен на изучение жизнеспособности микроорганизмов в условиях техногенного загрязнения. Результаты исследования жизнеспособности микроорганизмов-нефтедеструкторов представлены в таблице 8.

Колонии микроорганизмов характеризуются в первом опыте следующими культуральными признаками:

1. Промышленного препарата «Нефтедеструктор» круглые, непрозрачные, со слабым блеском, светло-бежевые, плоские, с неровными краями. По мере разрастания внутри колонии образуется 4 неравных сегмента.

2. Штамма №3 – круглые, непрозрачные, матовые, бежевые, с ровными краями, плоские, морщинистые.

3. Штамма №11 – круглые, непрозрачные, блестящие, желтые, объемные с ровными краями, с белой черточкой с одной стороны.

4. Штамма №21 – круглые или продолговатые, непрозрачные, блестящие, желтые, объемные с ровными краями, с двумя белыми черточками напротив друг друга.

5. Штамма №32 – круглые или продолговатые, матовые, бежевые, с ровными краями, плоские, с сильно морщинистой поверхностью.

6. Штамм №97 – круглые, непрозрачные, блестящие, желтые, объемные с ровными краями, с тремя белыми черточками.

На втором этапе определялась оптимальная концентрация микроорганизмов, способствующая быстрому и успешному разложению нефтяной пленки. Опыт проводился в чашках Петри и представлен следующими вариантами:

- 1) 50 мл дистиллированной воды + 0,5 мл/л нефти + 1 мл бактериального препарата;

- 2) 50 мл водопроводной воды + 0,5 мл/л нефти + 1 мл бактериального препарата;
- 3) 50 мл водопроводной воды + 0,5 мл/л нефти + 3 мл бактериального препарата;
- 4) 50 мл водопроводной воды + 0,5 мл/л нефти + 1 мл бактериального препарата.

Биопрепарат вносился в чашки Петри в разведении согласно таблице 9. В дальнейшем во всех опытах в качестве нефтяного компонента брали нефть.

Таблица 9 - Разведение биопрепарата «Нефтедеструктор»

	Чашка Петри					
	1	2	3	4	5	6
Концентр. биопрепарата, мл	без внесения препарата	конц. $(10^{-9}-10^{-11}$ кл/мл)	1:10	1:100	1:1000	1:10000

По истечении 5 суток наблюдали изменения нефтяной плёнки: она становится матовой светло-коричневого цвета (изначально была темно-коричневого цвета с блеском); на 10-е сутки появляются «дыры», а далее плёнка постепенно разрушается, оставляя лишь хлопья, которые, вероятно, подлежат механической уборке с поверхности воды.

Скорость разложения нефтяной плёнки в вариантах опыта с дистиллированной водой значительно меньше, чем с водопроводной. Вероятно, для нормальной жизнедеятельности микроорганизмам не хватает химических элементов, содержащихся в неочищенной воде, а также положительного синергизма с другими видами микроорганизмов (Скипин и др., 2007). Эти предположения подтверждают лабораторные данные:

концентрация нефти в водопроводной воде по истечении 30 суток составила  $39,90 \pm 9,97$  мг/л, а в дистиллированной <50 мг/л. В варианте 3 отмечалось увеличение скорости разложения нефти, по сравнению с вариантом 2, на протяжении 20-60 суток. Наилучший процесс разложения нефтяной плёнки микроорганизмами можно отметить во всех вариантах с разведением 1:100 и 1:1000.

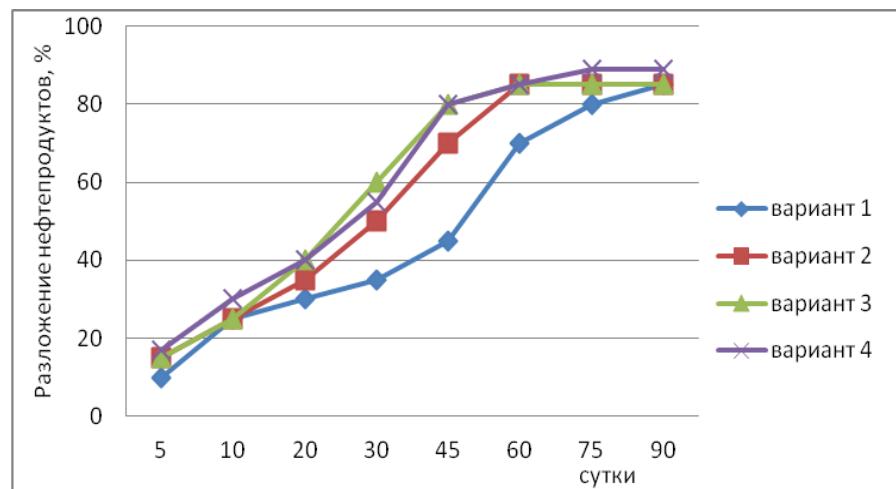


Рисунок 23 - Интенсивность разложения нефтяной пленки промышленным биопрепаратором «Нефтедеструктор»

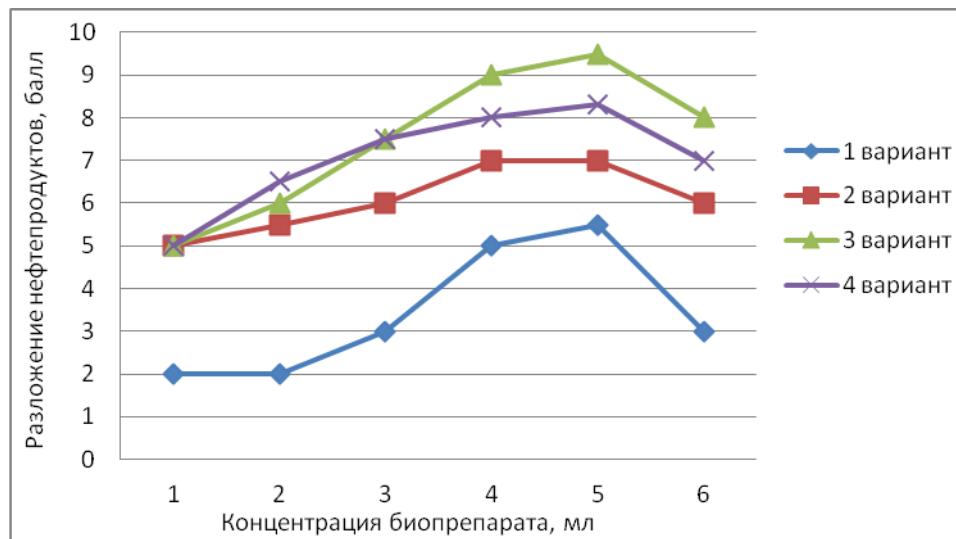


Рисунок 24- Интенсивность разложения нефтяной пленки промышленным биопрепаратором «Нефтедеструктор», на 90-е сутки

Третий этап исследований заключался в постановке модельных опытов в солевых средах. В качестве солевой основы сред использовали следующие соли (схемы лабораторных опытов представлены по Клевенской, 1974, Скипину, 2000).

В качестве сред были взяты соли, ионы которых встречаются в буровом шламе. В солевые среды добавлялась нефть и промышленный биопрепарат «Нефтедеструктор» (и штаммы бактерий № 3, № 11, № 21, № 32, № 9 7) в разведении 1:100.

Опытами установлено, что наибольшая активность разложения нефти биопрепаратором «Нефтедеструктор» (*Rhodococcus eritropolis*) спустя 10 суток наблюдалась в солевом растворе  $MgSO_4$ , где к этому времени уже почти полностью устранилось проективное покрытие плёнки. Ион магния в данном случае, проявляет себя как микроэлемент, стимулирующий жизнедеятельность нефтеразлагающих микроорганизмов с оптимальной концентрацией 0,5%. По истечении 10 суток в этой среде интенсивность разложения нефтепродуктов биопрепаратором падала, и лидирующее место занимала солевая среда с участием  $Na_2SO_4$ . Спустя 30 суток разложение нефтяного пятна микроорганизмами в порядке убывания можно выстроить следующую последовательность  $Na_2SO_4 \rightarrow NaCl \rightarrow NaHCO_3 \rightarrow MgSO_4 \rightarrow Na_2CO_3$ . При смешанном сульфатно-содовом засолении отмечена наилучшая активность в разложении нефтяной плёнки. Далее в порядке убывания следует сульфатно-хлоридное с концентрацией 0,8%, хлоридно-сульфатное засоление с гипсом (3,0%).

При изучении разных штаммов нефтеокисляющих бактерий в солевых средах была замечена такая же закономерность, как и с промышленным биопрепаратором «Нефтедеструктор», т.е. по истечении 10 суток нефтепродукты интенсивнее разлагались в смеси с наличием  $MgSO_4$ . Наиболее активное разрушение нефтяного пятна в такой среде отмечалось при использовании штаммов № 3 и № 11.

С увеличением концентрации засоления питательной смеси деструктивная активность микроорганизмов падает по всем типам засоления, за исключением  $MgSO_4$ , где с повышением концентрации данной соли увеличивается активность микроорганизмов. Достаточно интенсивно протекал процесс разложения нефтепродуктов в среде с гидрокарбонатным засолением ( $NaHCO_3$ ): сопровождался выделением пузырьков газа, особенно это проявлялось при внесении штаммов № 32 и № 97. Однако дальнейший процесс разложения нефтепродуктов в присутствии штамма № 32 не протекал так интенсивно. Минимальная активность микроорганизмов-деструкторов нефтепродуктов отмечена в среде с засолением  $NaCl$ . В опытах со смешанным типом засоления по истечении 10 суток явного превосходства не наблюдалось ни по одному из представленных типов засоления, но деструктивная активность микроорганизмов несколько выше была в сульфатно-содовом и сульфатно-хлоридном засолении у штамма № 3.

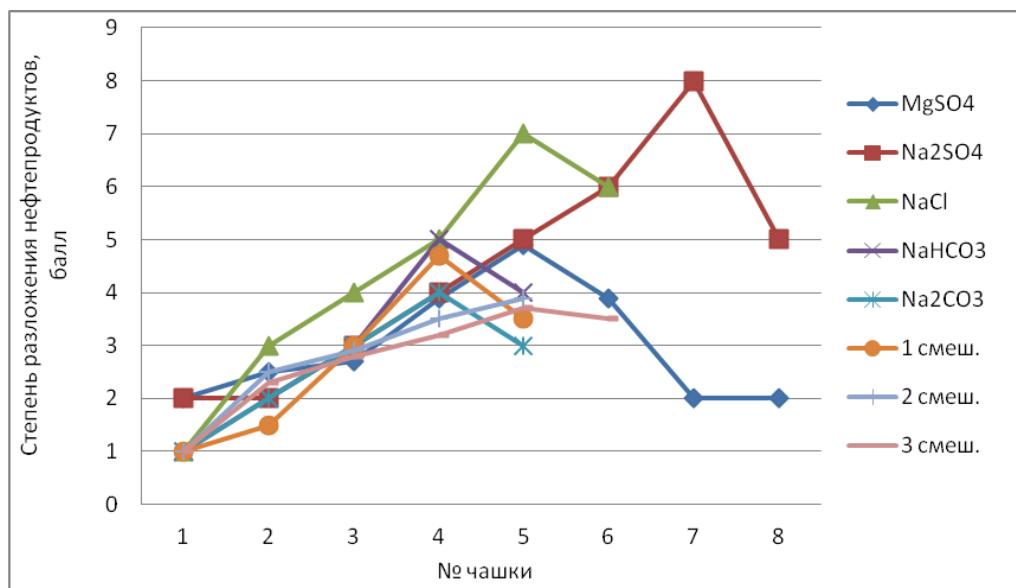


Рисунок 25 - Интенсивность разложения нефтяной плёнки микроорганизмами биопрепарата «Нефтедеструктор», на 30-е сутки от начала эксперимента

(№ чашки соответствует определенной концентрации соли, см. схемы опыта)

По истечении 90 суток от постановки опыта наблюдается такая же тенденция в разложении нефти промышленным биопрепаратом «Нефтедеструктор», как и спустя 30 суток (рис. 26).

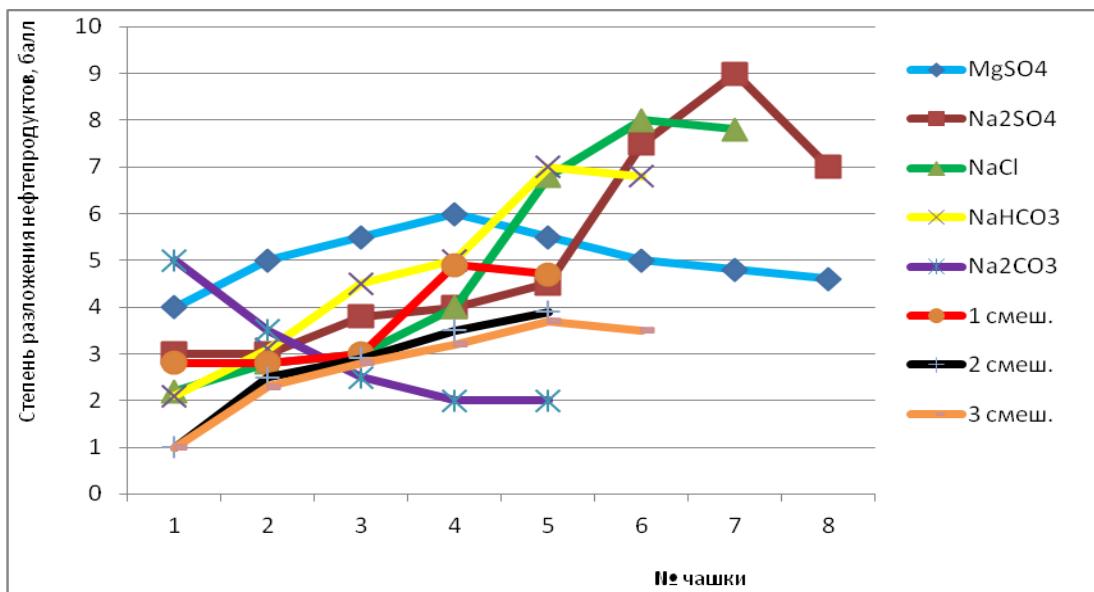


Рисунок 26- Интенсивность разложения нефтяной плёнки микроорганизмами биопрепарата «Нефтедеструктор», на 90-е сутки от начала эксперимента (№ чашки соответствует определенной концентрации соли, см. схемы опыта)

На питательной среде с Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl по истечении 90 суток наилучшей активностью в разложении нефти обладал штамм № 21 (соответственно, 16,70±4,17 и 8,27±2,07 мг/л) с концентрацией, соответственно, 0,8% и 0,3%, при засолении Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – штамм № 97 (13,00±3,25 мг/л) с концентрацией 0,3%, а при засолении NaHCO<sub>3</sub> – отмечена активность у штамма № 11 (37,12±9,28) с концентрацией 0,05%. В питательной среде с наличием MgSO<sub>4</sub> все штаммы проявляют деструктивную активность. На смешанных типах засоления лучше всего проявил себя штамм № 3 в среде с сульфатно-содовым засолением (20,50±5,12 мг/л) с концентрацией 0,2%.

Общая степень деградации нефти в водной среде к моменту завершения эксперимента представлена на рисунке 27. Таким образом, жизнедеятельность микроорганизмов-деструкторов нефти в значительной степени зависит от химизма и степени засоления питательной среды а в последующем бурового шлама.

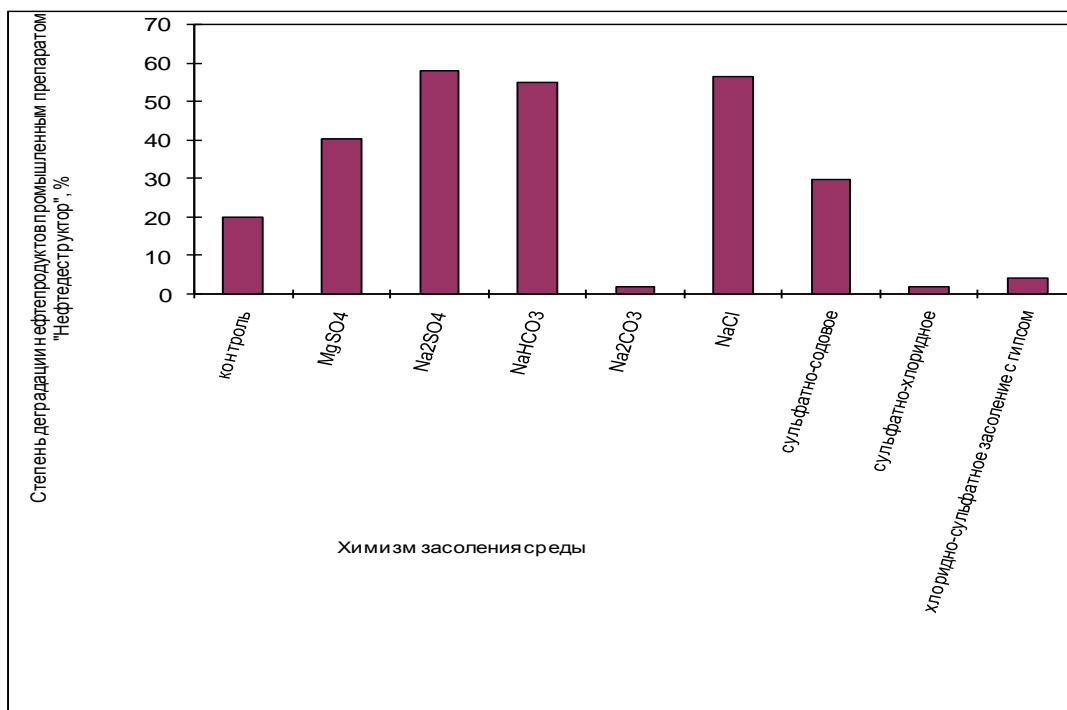


Рисунок 27 - Общая степень деградации нефти промышленным биопрепаратом «Нефтедеструктор»

В результате проведенного тестирования биопрепаратов на способность разложения нефтепродуктов в средах с различной степенью и химизмом засоления установлено, что «Нефтедеструктор» успешно работает в среде с наличием  $Na_2SO_4$ ; штамм бактерий № 3 – в среде с  $MgSO_4$ ; № 11 – в среде с  $NaHCO_3$ ; № 21 – в среде с  $NaCl$ ,  $Na_2SO_4$ ; № 97 – в среде с  $Na_2CO_3$ . В среде сульфатно-содового засоления устойчивое разложение нефти происходит при использовании штамма № 3.

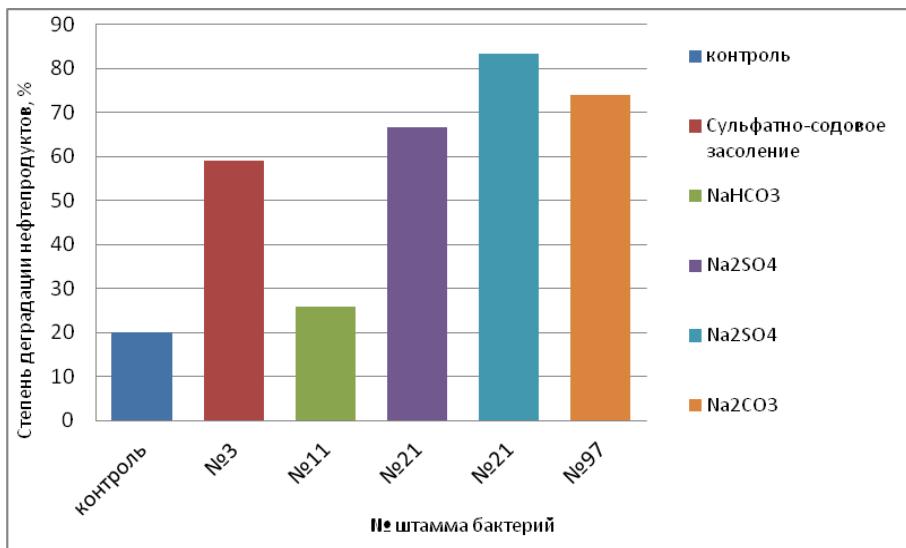


Рисунок 28 - Общая степень деградации нефти в солевых средах наиболее эффективными штаммами микроорганизмов, на 90-е сутки от начала эксперимента

Анализ тестирования микроорганизмов на способность к нефтедеструкции позволяют рекомендовать штамм бактерий № 3 для очистки БШ сульфатно-содового засоления, штамм № 11 – для очистки БШ гидрокарбонатного класса, штамм № 21 – для очистки БШ сульфатно-натриевого и хлоридного типа.

### **3.8 Действие нефтезагрязнения на энергию прорастания и всхожесть семян культур-фитомелиорантов**

Энергию прорастания и всхожесть посевного материала культур-фитомелиорантов определяли согласно ГОСТ 12038-84. Опыт проводили в 4-х кратной повторности. В качестве объекта исследований нами были взяты бобовые культуры представленные донником желтым и люцерной синегибридной, злаковые – овсяницеей красной.

По результатам проведения эксперимента на контроле, семена бобовых и злаковых трав показали 90% - 100% всхожесть (рис. 30). С последующим

увеличением концентрации нефти, семена испытывали значительное угнетение, так как эмульсионный раствор нефти при разных концентрациях: 5 %, 10%, 15%, 20% соответствует содержанию высокого уровня загрязнения.

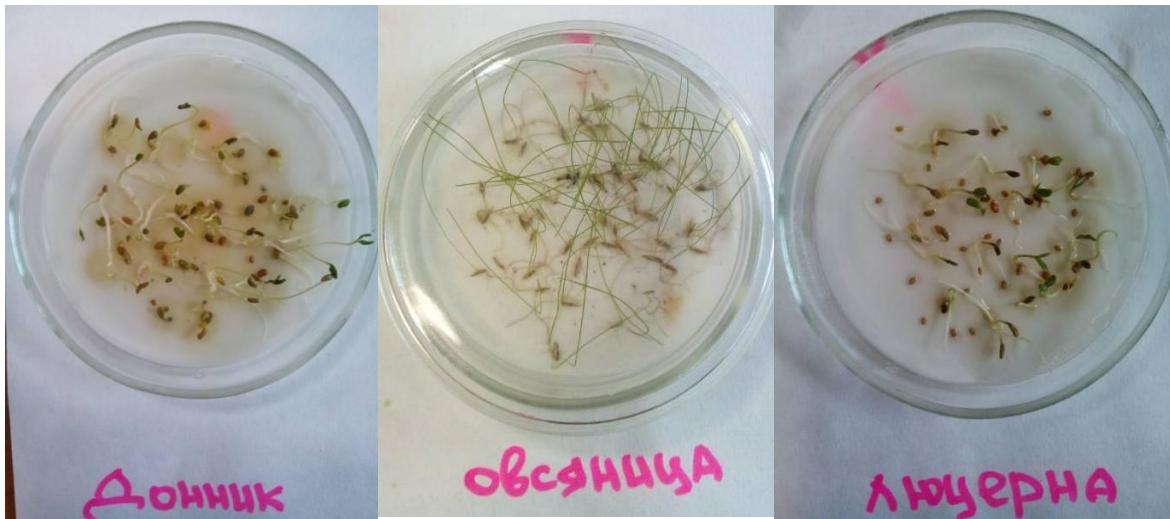


Рисунок 30 – Контроль всхожести экспериментальных культур

Высокий показатель энергии прорастания у овсяницы красной сохранялся при содержании нефти 5% - 10% (на 7 день) и составил 99,34%, 93,34% соответственно. С последующим увеличением концентрации нефти до 15% и 20% происходило незначительное снижение энергии прорастания семян.

Энергия прорастания у бобовых культур (донник желтый) при 5% загрязнении практически находилась на уровне контрольного образца (94%), при 20% концентрации наблюдался фитотоксический эффект на рост и развитие проростков донника (74,67%).

Низкая энергия прорастания наблюдалась у люцерны синегибридной, при концентрации нефти от 5 до 15% эти значения составили от 51,33 до 67,33%. При содержании в водоэмульсионном растворе нефти 20%, энергия прорастания была ниже контрольной пробы в 4 раза (18%), что свидетельствует о более слабой устойчивости данной культуры к нефтяному загрязнению.

Исследования также показали, что на 14 день значение всхожести у овсяницы красной было 100% при концентрации нефти 5% и 10%. При содержании в водоэмulsionционном растворе нефти 15% и 20% эти показатели составили 96,67% и 88,67% соответственно. Наблюдения свидетельствуют, что при заданных концентрациях (5 и 10%) эмульсионного раствора нефти овсяница красная обладает достаточно высокой устойчивостью к нефтезагрязнению.

Наименьшей всхожестью в условиях нефтезагрязнения сравнении с контролем обладали семена люцерны синегибридной. Так при содержании нефти от 5 до 15% всхожесть семян люцерны несущественно снижалась, концентрация 20% оказывала статистически значимое негативное влияние на прорастание семян данной культуры, всхожесть здесь составила 40%.

Донник желтый проявил более устойчивые свойства к условиям нефтяного загрязнения по сравнению с люцерной синегибридной (рисунок 30). Однако важно отметить, что при концентрации нефти 20% проросшие семена этой культуры имели деформированный стебель и семядоли.

Наиболее перспективными для формирования культурных фитоценозов на нефтезагрязненных грунтах являются овсяница красная и донник желтый, показавшие высокие значения энергии прорастания и всхожести семян.

Для более наглядного восприятия полученных данных были построены графики, отражающие зависимость энергии прорастания и всхожести семян от концентрации нефти (рис. 31 - 36). Сила этой зависимости определяется с помощью коэффициента корреляции ( $r$ ) – безразмерная величина, измеряемая в пределах  $-1 < r < +1$ . При  $r=0$  линейная связь отсутствует, при  $r=\pm 1$  корреляционная связь превращается в функциональную. При положительном значении  $r$  связь прямая, при отрицательном - обратная.

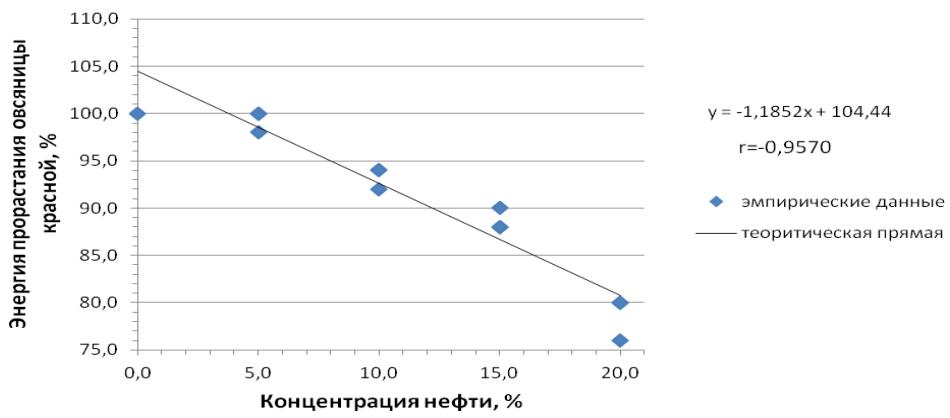


Рисунок 31 – Влияние концентрации нефти на энергию прорастания овсяницы красной

Коэффициент корреляции в зависимости от содержания нефти в водной среде (5,10,15,20%) и энергии прорастания овсяницы красной составил  $r = -0,96$ , что указывает на обратную сильную связь. Коэффициент детерминации равен 0,90, это свидетельствует о том, что в условиях нефтезагрязнения прорастание семян овсяницы красной на 90% зависит от степени содержания данного экотоксиканта.

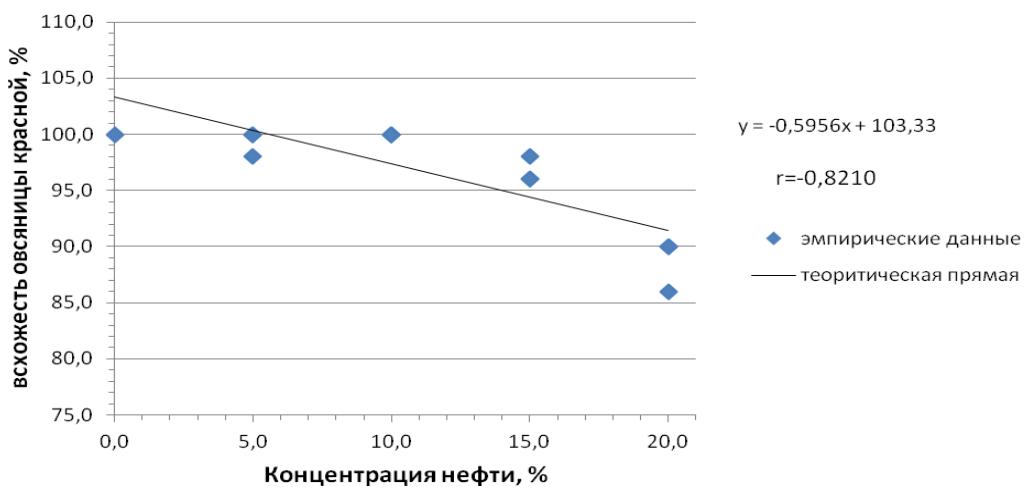


Рисунок 32 – Влияние концентрации нефти на всхожесть овсяницы красной

Коэффициент корреляции в зависимости от содержания нефти (5,10,15,20%) и всхожести семян составил  $r = -0,82$  – обратная сильная связь. Значение коэффициента детерминации при этом соответствовала 0,67.

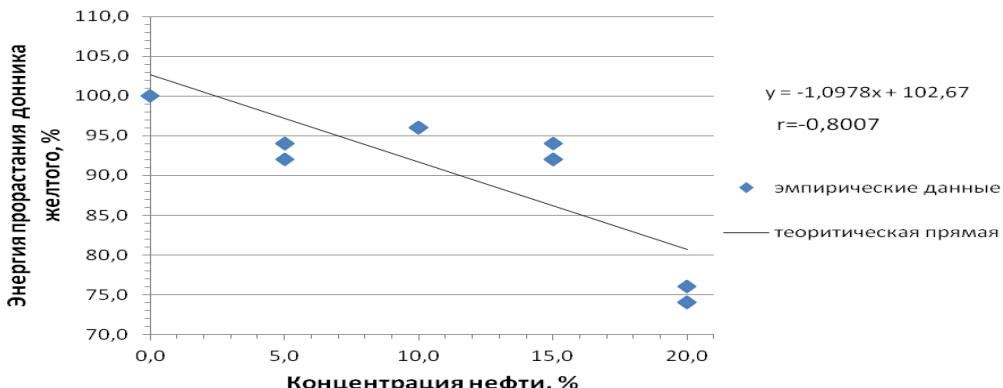


Рисунок 33 – Влияние концентрации нефти на энергию прорастания донника желтого

Коэффициент корреляции в зависимости от содержания нефти (5,10,15,20%) и энергии прорастания составил  $r = -0,80$  – обратная сильная связь. Значение коэффициента детерминации соответствовала 0,64. Это свидетельствует о том, что прорастание семян донника на 64% определяется степенью загрязнения среды нефтью.

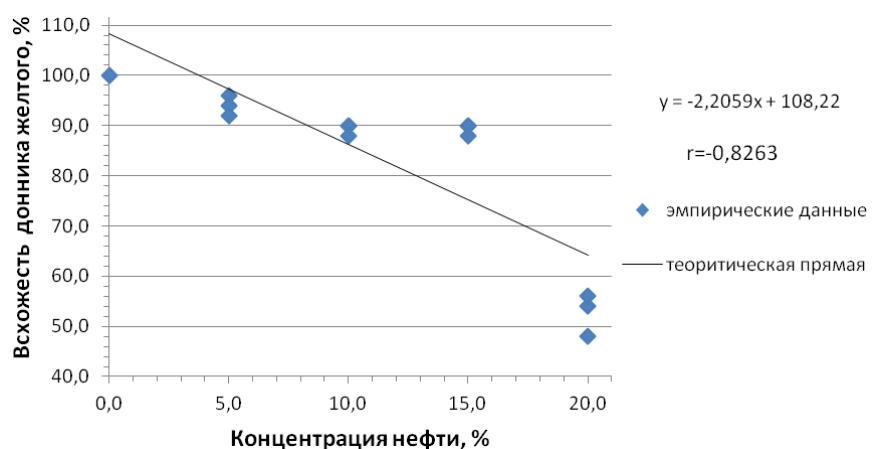


Рисунок 34 – Влияние концентрации нефти на всхожесть донника желтого

Коэффициент корреляции в зависимости от содержания нефти (5,10,15,20%) и всхожести составил  $r = -0,83$  – обратная сильная связь.

Обратная связь указывает на то, что с увеличением степени загрязнения нефтью всхожесть семян падает.

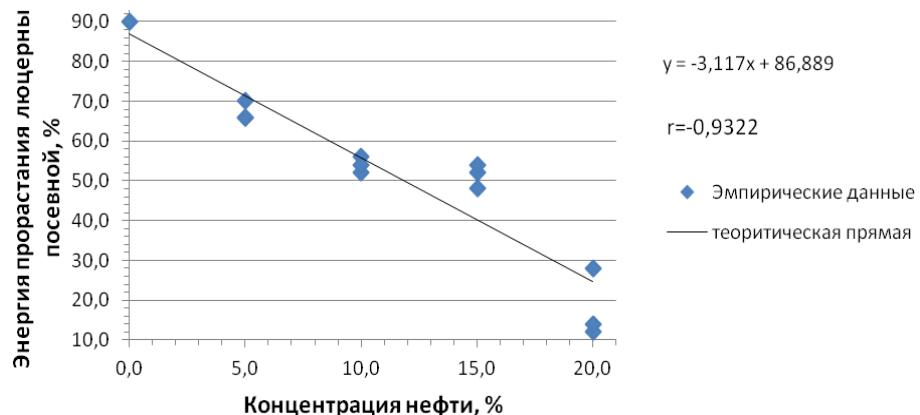


Рисунок 35 – Влияние концентрации нефти на энергию прорастания люцерны посевной

Коэффициент корреляции в зависимости от содержания нефти (5,10,15,20%) и энергии прорастания составил  $r = -0,93$  – обратная сильная связь. Коэффициент детерминации достигал величины 0,86, что указывает на очень значительную долю влияния нефтяного загрязнения по отношению к энергии прорастания.

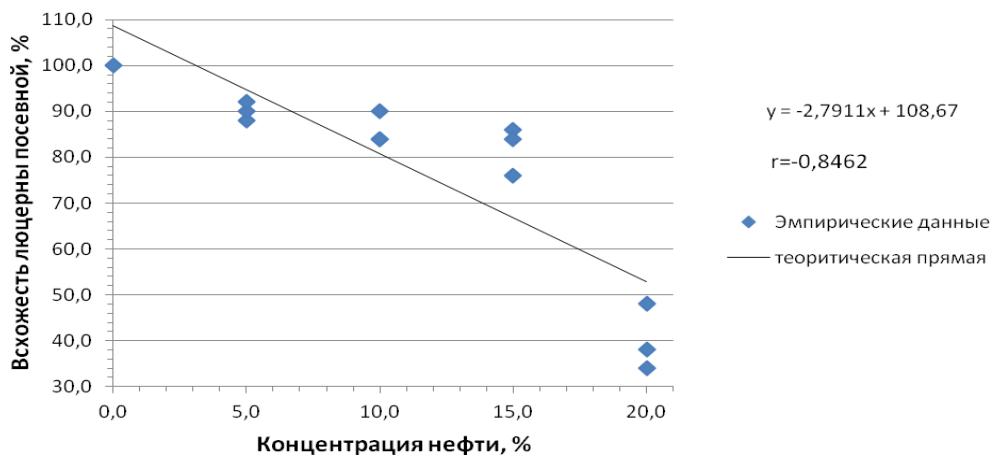


Рисунок 36 – Влияние концентрации нефти на всхожесть люцерны

Коэффициент корреляции в зависимости от содержания нефти (5,10,15,20%) и всхожести составил  $r = -0,85$  – обратная сильная связь.

Исследования показали, что при увеличении концентрации нефти происходит угнетение семян растений, т.е. энергия прорастания и всхожесть снижается. Наиболее устойчивыми к нефтезагрязнению оказались семена культур овсяницы красной из семейства злаковых и донника желтого из семейства бобовых.

### **3.9 Влияние биологической рекультивации бурового шлама на продуктивность культур-фитомелиорантов**

В основу рабочей гипотезы при использовании биопрепараторов ризоторфина и диазатрофов заложено, то, что буровые шламы обладают практически полной стерильностью, так как состоят из выбуруемых измельченных пород, специальных добавок насыщенных каустической и кальцинированной содой. Это крайне ограничивает жизнедеятельность полезной микрофлоры и последующий рост и развитие культур-фитомелиорантов. Для фитомелиорации нами выбраны наиболее солонце-, солеустойчивые и нефтеустойчивые культуры донник желтый, люцерна сенигиридная и овсяница красная. В связи с этим возникает необходимость в инфицировании семян и растений и самого бурового шлама клубеньковыми бактериями, находящимися в препарате ризоторфина, предполагается, что внесение ризоторфина в исследуемый образец приведет к усилению деятельности симбиотического аппарата бобовых растений. В нашем эксперименте мы использовали наиболее солеустойчивые штаммы донника и люцерны, выявленные в лабораторных опытах, путем выращивания всего набора имеющихся штаммов на предельно засоленных питательных средах. Штаммы микроорганизмов представлены Кожемяковым А.П. из Всероссийского научно-исследовательского института сельскохозяйственной микробиологии (г. Пушкин). Солеустойчивые штаммы соответственно представлены под №282 (донник желтый) и №423 (люцерна сенигиридная). Использование биопрепарата-нефтедеструктора обусловлено тем, что

основная масса бурового шлама часто подвержена загрязнению нефтью и нефтепродуктами. В данном случае использование нефтедеструктора позволит снизить токсичность нефтяного загрязнения. Выбор нефтедеструктора на буровом шламе в лабораторных условиях нами испытывался на предельно-засоленных средах. Штаммы нефтеразлагающих бактерий представлены нам из ЗАО Научно-производственная система «Элита-комплекс» Салангинас Л.А. Следует отметить, что наиболее солеустойчивым нефтедеструктором оказался препарат под № 3.

Из всех образцов изучаемых нами мелиорантов-коагулянтов (в главе 3.2) был выбран фосфогипс, показавший себя как не уступающий по своей результативности алюминию сернокислому, железу сернокислому и гипсу. Однако, учитывая, высокую стоимость химических реагентов с участием алюминия и железа мы остановились на фосфогипсе, так как он обладает рядом положительных свойств, в частности не слеживается, что важно при доставке его на большие расстояния в открытом виде, имеет высокое содержание действующего вещества Ca, содержит до 1,5% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Это играет определяющую роль в активности симбиотического аппарата у бобовых культур. Положительным моментом его использования является то, что он является отходом химического производства, его запасы на территории Уральского Федерального Округа исчисляются миллионами тонн, это определяет важную причину для его последующей утилизации.

Закладки вегетационно-полевых опытов проводилась в сосудах Митчерлиха в шестикратной повторности. Схема опыта представлена в методике исследований. Опыты закладывались в мае 2007-2008 гг. Первоначально по соответствующим вариантам вносился фосфогипс и нефтедеструктор. В июне вносился ризоторфин и проводился посев бобовых культур донника и люцерны с нормой 25 семян на сосуд в период прорастания семян их количество доводили до 14 шт на сосуд. Для лучшей перезимовки сосуды устанавливались в траншею глубиной 20 см, пустоты

между ними засыпались песком. Урожай зеленой массы учитывался на следующий год в период цветения (2008-2009 гг) (табл. 10).

Таблица 10 – Влияние вариантов рекультивации бурового шлама на урожай зеленой массы донника желтого, г/сосуд

№ п/п	Варианты	Годы		Среднее за 2 года	$\pm$ к контролю
		2008	2009		
1	БШ (контроль)	67,95	78,25	73,10	-
2	БШ + ризоторфин	83,58	90,68	87,13	+14,03
3	БШ + ризоторфин + нефтедеструктор	87,58	91,63	89,61	+16,51
4	БШ + фосфогипс	128,68	131,77	130,23	+57,13
5	БШ + фосфогипс + ризоторфин	158,25	166,02	162,13	+89,03
6	БШ + фосфогипс + ризоторфин + нефтедеструктор	200,63	206,30	203,47	+130,37
7	БШ + фосфогипс + ризоторфин + нефтедеструктор + торф	221,43	227,65	224,54	+151,44
8	БШ + ризоторфин + нефтедеструктор + торф	100,60	106,75	103,68	+30,58
HCP <sub>05</sub>		6,67	6,99		

Исследования двух лет показали, что урожай зеленой массы донника желтого на контроле составил 73,10 г/сосуд, продуктивность донника сдерживалась высокой щелочностью, повышенным содержанием водорастворимых солей, заплываемостью, бесструктурностью, низкой фильтрационной способностью, дефицитом азота.

Внесение ризоторфина частично устранило дефицит азота, но не улучшало физических и химических свойств самого БШ.

Урожай донника при внесении ризоторфина составил 87,13 г/сосуд. Можно отметить, что средняя прибавка урожая зеленой массы донника от использования ризоторфина достигала 14,03 г/сосуд, что указывает на высокую значимость действия данного фактора на 05% уровне значимости (показатель НСР<sub>05</sub> колебался в пределах 6,67 – 6,99).

Действие нефтедеструктора слабо проявлялось без внесения мелиоранта-фосфогипса, прибавка урожая в условиях 2008 г – от его использования составила 4 г и была существенной, в условиях 2009 г – ее величина была несущественна то есть ниже показателя НСР<sub>05</sub>.

Внесение фосфогипса в оптимальной дозе коренным образом улучшало химические и физические свойства бурового шлама, увеличивало обеспеченность его фосфором, это способствовало получению прибавки урожая зеленой массы донника до 130,37 г/сосуд, что указывает на очень высокий мелиоративный эффект использования фосфогипса в качестве коагулянта.

Комплексное использование фосфогипса в сочетании с ризоторфином, нефтедеструктором и добавлением торфа, способствовало увеличению прибавки зеленой массы донника до 151,44 г/сосуд. Вариант 6, где используется фосфогипс в сочетании с ризоторфином и нефтедеструктором (при отсутствии торфа) может применяться как самостоятельный агробиологический метод для рекультивации бурового шлама.

При наличии торфяных месторождений вблизи шламовых амбаров, возможно использование торфа слоем 0,5 см в сочетании с фосфогипсом, ризоторфином и нефтедеструктором. Важно отметить, что внесение торфа с ризоторфином и нефтедеструктором без фосфогипса не давало должного мелиоративного эффекта. Прибавка урожая зеленой массы донника здесь за 2 года составила 30,58 г/сосуд. Таким образом исследования показали, что наибольший мелиоративный эффект достигается на вариантах 6 (буровой шлам + фосфогипс + ризоторфин + нефтедеструктор) и 7 (буровой шлам +

ризоторфин + фосфогипс + нефтедеструктор + торф). При отсутствии запасов качественного торфа, вариант с использованием фосфогипса, ризоторфина и нефтедеструктора может быть вполне приемлемым для рекультивации бурового шлама.

Таблица 11 – Влияние вариантов рекультивации бурового шлама на урожай зеленой массы люцерны синегибридной, г/сосуд.

№ п/п	Варианты	Годы		Среднее за 2 года	± к контролю
		2008	2009		
1	БШ (контроль)	98,00	92,38	95,19	-
2	БШ + ризоторфин	161,48	169,83	165,66	+70,47
3	БШ + ризоторфин + нефтедеструктор	186,62	190,27	188,44	+93,25
4	БШ + фосфогипс	199,88	202,50	201,19	+106,00
5	БШ + фосфогипс + ризоторфин	225,72	232,40	229,06	+133,87
6	БШ + фосфогипс + ризоторфин + нефтедеструктор	229,45	235,68	232,57	+137,88
7	БШ + фосфогипс + ризоторфин + нефтедеструктор + торф	247,77	250,80	249,28	+154,09
8	БШ + ризоторфин + нефтедеструктор + торф	186,68	192,71	189,70	+94,50
HCP <sub>05</sub>		7,55	6,70		

Анализ вегетационно-полевого опыта с синегибридной люцерной (табл. 11) показывают аналогичную закономерность по опытным вариантам, так наиболее эффективным вариантом был вариант 7 с участием всего комплекса мероприятий (прибавка урожая зеленой массы за 2 года составила 154,09 г/сосуд).

Результаты, полученные в опыте 2 также свидетельствуют, что использование ризоторфина (вариант 2) не обеспечивает необходимого мелиоративного эффекта, прибавка урожая ограничивается дефицитом азота и фосфора наличием загрязнителя – нефти. При отсутствии фосфогипса и нефтедеструктора сохраняются отрицательные физические и химические свойства бурового шлама прибавка урожая зеленой массы сенигибридной люцерны в данном варианте 2 составила 70,47 г/сосуд.

В опыте 3 нами были рассмотрены варианты рекультивации бурового шлама с использованием овсяницы красной. Для изучения было выбрано 7 опытных вариантов рекультивации представленных в таблице 9. Методика закладки опыта проводилась в аналогичной последовательности как для донника желтого и люцерны сенигибридной. В качестве биоудобрений были взяты ассоциативные диазотрофы – микроорганизмы, образующие экзоризосферные ассоциации на корнях небобовых растений (Умаров, 1986; Базилинская, 1989). Они увеличивают корневые выделения растений и биомассу корней, поглощающую поверхность и стимулируют поступление в корни  $\text{NO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4$  и К (Кожемяков, Хотянович, 2007). Штаммы микроорганизмов также были взяты из Всероссийского научно-исследовательского института сельскохозяйственной микробиологии представленные нам Кожемяковым А.П.

Исследования проводились в течении 2-х лет (2008 и 2009 гг.). Проведенные опыты показали, что использование мизорина без нефтедеструктора (вариант 2) дает наименьшее увеличение прибавки зеленой массы растений относительно контроля (12,32 г/сосуд) по сравнению с

вариантом 3 где применяли мизорин с нефтедеструктором она составила 48,70 г/сосуд, это объясняется активным действием нефтеразлагающих бактерий и созданием более благоприятной среды для диазотрофов.

Таблица 12 – Влияние вариантов рекультивации бурового шлама на урожай зеленой массы овсяницы красной, г/сосуд

№ п/п	Варианты	Годы		Среднее за 2 года	$\pm$ к контролю
		2008	2009		
1	БШ (контроль)	44,35	49,53	46,94	-
2	БШ + мизорин	58,47	60,05	59,26	12,32
3	БШ + мизорин + нефтедеструктор	93,72	97,57	95,64	48,70
4	БШ + фосфогипс	125,80	133,85	129,83	82,88
5	БШ + фосфогипс + мизорин	149,67	153,87	151,77	104,83
6	БШ + фосфогипс + мизорин + нефтедеструктор	156,22	161,80	159,01	112,07
7	БШ + фосфогипс + мизорин+ нефтедеструктор + торф	203,07	206,65	204,86	157,92
8	БШ + мизорин + нефтедеструктор + торф	96,20	103,38	99,79	52,85
HCP <sub>05</sub>		5,99	7,04		

Отмечается существенная прибавка урожая зеленой массы овсяницы красной с использованием фосфогипса (82,88 г/сосуд) это объясняется вытеснением обменного Na из бурового шлама, повышением его фильтрационной способности, устранением заплываемости, снижением щелочности и улучшением других показателей.

Максимальный урожай зеленой массы наблюдался в варианте 7 (157,92 г/сосуд) это обусловлено включением в комплекс мероприятий для проведения рекультивации – фосфогипса, мизорина, нефтедеструктора и торфа.

Однако следует учесть, что в условиях северных широт использование низинного торфа крайне ограничено ввиду преобладания здесь верховых и переходных болот. Учитывая это важно отметить, что вариант 6 обеспечивал прибавку урожая 112,07 г/сосуд и может являться самостоятельным приемом для рекультивации БШ.

В итоге проведения указанных экспериментов установлено, что использование варианта 6 для рекультивации бурового шлама с одновременным использованием всех рассмотренных бобовых и злаковых растений (донник желтый, люцерна сенигибридная и овсяница красная) обеспечивает стабильную прибавку урожая зеленой массы без использования торфа. Важным условием рекультивации бурового шлама является применение фосфогипса так как при его наличии в буровом шламе изменяются коренным образом физические и химические свойства.

## **ВЫВОДЫ**

1. Применение коагулянта фосфогипса улучшает физические и химические свойства бурового шлама (рН, водно-физические, фильтрационную способность, солевой и гранулометрический состав).
2. При нейтральном характере засоления определяющим фактором в жизни *Risobium* является непосредственно токсичность самой соли ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaCl}$ ). Полная гибель колоний клубеньковых бактерий при этом типе засоления наступает при концентрации 2,0%.
3. Гибель клубеньковых бактерий при содовом засолении наступает при концентрации 0,3-0,5%, это соответствует сильной щелочной реакции среды (рН 9,0-10,3).
4. Присутствие кальция гипса в составе легкорастворимых солей усиливает устойчивость микроорганизмов к повышенной концентрации солей в 7,5 раз в сравнении с содовым засолением (концентрация 1,5%, рН среды 6,4).
5. Более устойчивыми к нефтезагрязнению являются штаммы клубеньковых бактерий люцерны 423 и 415б, а для донника штамм 282.
6. Промышленный штамм «Нефтедеструктор» активно работает в среде с наличием  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; штамм бактерий № 3 – в среде с  $\text{MgSO}_4$ ; № 11 – в среде с  $\text{NaHCO}_3$ ; № 21 – в среде с  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; № 97 – в среде с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В среде сульфатно-содового засоления устойчивое разложение нефти происходит при использовании штамма № 3.
7. Комплексное использование на буровом шламе фосфогипса в сочетании с ризоторфином, нефтедеструктором и добавлением торфа, способствовало увеличению прибавки зеленої массы донника и люцерны до 151,44 и 154,09 г/сосуд при урожае на контроле соответственно 73,10 и 95,19.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В результате исследований установлены наиболее перспективные коагулянты (гипс, хлористый кальций) в том числе отходы промышленного производства (фосфогипс, карналлит) для улучшения химических и физических свойств бурового шлама.

Разработаны параметры жизнедеятельности нефтеокисляющих микроорганизмов, клубеньковых бактерий для донника желтого и люцерны

синегиридной применительно к условиям засоления бурового шлама. Подобраны наиболее солеустойчивые штаммы клубеньковых бактерий для освоения буровых шламов. Выявлен оптимальный вариант рекультивации (буровой шлам + фосфогипс + ризоторфин + нефтедеструктор) в посевах донника и люцерны.

Рассматриваются перспективы возможности замены азотных удобрений использованием клубеньковых бактерий.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреева Н.Н. Проблемы охраны окружающей среды при разработке небольших месторождений / Н.Н. Андреева – М.: Изд-во ОАО «ВНИИОЭНГ», 2003. – 252 с.
2. Антонова Е.О. Основы нефтегазового дела: Учеб. для вузов / Е.О. Антонова, Г.В. Крылов, А.Д. Прохоров, О.А. Степанов — М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2003. – 307 с.
3. Аристовская Т.В. Микробиология процессов почвообразования / Т.В. Аристовская – Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1980. – 187 с.
4. Атлас Тюменской области I том. Выпуск 1. Главное управление геодезии и картографии при совете министров СССР. – Москва, 1971. – 45 с.
5. Ахметшин М.А. Состояние и перспективы развития работ на Самотлорском месторождении по уменьшению отрицательного влияния отходов бурения на природную среду / М.А. Ахметшин, Н.Н. Андреева, Ю.П. Пинягин // Пути и средства достижения сбалансированного эколого-экономического развития в нефтяных регионах Западной Сибири. – Нижневартовск: Уральский рабочий, 1995. – С. 62-63.
6. Базанов В.А. Влияние шламовых амбаров на химическое состояние болотных экосистем в бассейне р. Васюган / В.А. Базанов, О.Г. Савичев, Д.В. Волостнов // Известия Томского политехнического ун-та – Томск: Изд-во ТПУ. – 2004. – № 2 (Том 307). – С. 72-75.
7. Базилинская М.В. Биоудобрения / М.В. Базилинская. – М.: Агропромиздат, 1989. – 127 с.
8. Белицина Б.Г. Почвоведение. Часть 1. Почва и почвообразование / Б.Г. Белицина, В.Д. Васильевская, Л.А. Гришина и др. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.

9. Бакулин В.В. География Тюменской области: учебное пособие / В.В. Бакулин, В.В. Козин. – Сред. - Урал. кн. изд-во, 1996. – 240 с.
- 10.Баширов В.В. Способы переработки нефтешламов / В.В. Баширов, Д.М. Бриль, В.Н. Фердман // Защита от коррозии и охрана окружающей среды. – 1994. – № 10. – С. 7-14.
- 11.Большой практикум по микробиологии / Т.В. Аристовская [и др.] – М.: Высш. шк., 1962. – 487 с.
- 12.Бондарь Г.А. Сингенетические сукцессии растительного покрова на породах надугольной толщи Александрийского буроугольного месторождения / Г.А. Бондарь, Э.Л. Додатко // Рекультивация земель: К X Международному конгрессу почвоведов. – Днепропетровск, 1974. – С. 50-61.
- 13.Бочевер Ф. М. О санитарной охране водозаборов подземных вод / Ф.М. Бочевер, А.Е. Орадовская// Разведка и охрана недр. – М.: 1977. – № 5. С. 35-38.
- 14.Булатов А.И. Охрана окружающей среды в нефтегазовой промышленности / А.И. Булатов, П.П. Макаренко. – М.: Недра, 1997 – 483 с.
- 15.Бяллович Ю.П. О некоторых биогеоценологических основах общей теории фитомелиорации / Ю.П. Бяллович // Теоретические проблемы фитоценологии и биогеоценологии. – М.: Наука, 1970. – Т. 38. – С. 5-16.
- 16.Быков И.Ю. Охрана окружающей среды при строительстве скважин / И.Ю. Быков, А.С. Гуменюк, В.И. Литвиненко – М.: Изд-во ОАО ВНИИОЭНГ, 1985. – 37 с.
- 17.Вадюнина А.Ф. Методы определения физических свойств почв и грунтов в поле и лаборатории: Учебное пособие для гос. университетов СССР. / А.Ф. Вадюнина, З.А. Корчагина. – М.: Высшая школа, 1961. – 344 с.

18. Волобуев Г.П. Оценка загрязнения грунтовых вод отходами бурения при строительстве глубоких скважин / Г.П. Волобуев // Проблемы охраны окружающей среды в нефтяной промышленности: Тез. докл. Всесоюз. Совещ. – Уфа: НПО НГ, 1989. – С. 41-42.
19. Воробейников Г.А. Микроорганизмы в защите окружающей среды / Г.А. Воробейников. – СПб.: 1999. – 96 с.
20. Воронов А.Г. Геоботаника / А.Г. Воронов. – М.: Наука, 1973. – 374 с.
21. Воронцов В.Н. Открытые горные выработки в подготовительных работах при обустройстве нефтегазовых месторождений Среднего Приобья. Сургут, 1999.
22. Вяткин В.В. Влияние солей магния на *Aspergillus niger* / В.В. Вяткин // Физиология и биохимия микроорганизмов: Ин-т микробиологии АН СССР. 1959 – 150 с.
23. Гаркуша И.Ф. Почвоведение с основами геологии / И.Ф. Гаркуша, М.М. Яцюк – Изд.2-е, испр. и доп. М., «Колос», 1975. – 367 с.
24. Гедройц К.К. Почвенные коллоиды и поглотительная способность почв / К.К. Гедройц. – М.: Гос. изд-во с/х лит-ры, 1955. – 407 с.
25. Гержберг Ю.М. Реагентное обезвреживание отходов нефтегазовой промышленности / Ю.М. Гержберг, Н.Д. Цхадая, З.Н. Овчар, А.Н. Попов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2003. – № 3. – С. 5-10.
26. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высш. шк., 1981. – 335 с.
27. ГОСТ 17.5.1.02-85. Охрана природы. Земли. Классификация нарушенных земель для рекультивации.
28. ГОСТ 17.4.3.01-83. Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб.
29. ГОСТ 17.5.1.01-83. Рекультивация земель.

- 30.ГОСТ 12038-84. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести.
31. Григориади А.С. Использование микробного препарата для рекультивации нефтезагрязненной почвы различных типов / А.С. Григориади, Н.А. Киреева, А.Р. Гареева, Т.Н. Щемелинина, О.С. Атепаева // Вестник Башкирского университета. – Уфа, 2011. – № 4. – С. 1214-1218.
- 32.Гумеров Р.С. Борьба с нефтяным загрязнением окружающей среды (состояние проблемы) / Р.С. Гумеров, Р.З. Абзалов, Р.А. Мамлеев - М.: ВНИИОЭНГ, 1987 – 56 с.
- 33.Доросинский, Л.М. Клубеньковые бактерии и нитрагин / Л.М. Доросинский. – Л. - Колос, 1970. – 191 с.
- 34.Доспехов Б.А. Планирование полевого опыта и статистическая обработка его данных / Б.А. Доспехов. – М.: Колос, 1972. – 205с.
- 35.Дмитриев Е.П. Почва и почвоподобные тела / Е.П. Дмитриев // Почвоведение. – 1996. – № 3. – С. 310-319.
- 36.Евилевич А.З. Утилизация осадков сточных вод / А.З Евилевич, М.А. Евилевич – М., Стройиздат, 1988. – 248 с.
- 37.Ежов Г.И. Руководство к практическим занятиям по сельскохозяйственной микробиологии / Г.И. Ежов. – М.: Высш. Шк. 1981. – 271 с.
- 38.Емцев В.Т. Мир почвенных микробов / В.Т. Емцев, М.Т. Емцев. – М.: Колос, 1966. – 159 с.
- 39.Завалин А.А. Биопрепараты, удобрения и урожай / А.А. Завалин – М.: Изд-во ВНИИА, 2005. – 302 с.
- 40.Звягинцев Д.Г. Методы почвенной микробиологии и биохимии / Д.Г. Звягинцев, И.В. Асеева, И.П. Бабаева, Т.Г. Мирчинк. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1980. – 224 с.

41. Зоммер Е.А. Результаты воздействия различных лигносульфонатов на развитие гидробионтов / Зоммер Е.А., Королёва Л.А. // Рига: Тр. 1 всесоюзной конф. по рыбохозяйственной токсикологии, 1988. – С. 69.
42. Ившина И.Б. Биоремедиация нарушенных углеводородами и тяжелыми металлами почв с использованием RHODOCOCCUS-биосурфактантов и иммобилизованных родококков / И.Б. Ившина, А.В. Криворучко, М.С. Куюкина, Л.В. Костина, Т.А. Пешкур, К.Д. Каннингхэм // Аграрный вестник Урала. – 2012. – № 8 (100). – С. 65-68.
43. Ившина И.Б. Большой практикум. Микробиология. / И.Б. Ившина – СПб.: Проспект Науки, 2014. – 112 с.
44. Информационный бюллетень. О состоянии окружающей природной среды Ханты-Мансийского автономного округа в 2002 году // Ханты-Мансийск, 2003 – 136 с.
45. Исекеев И.И. Технология рекультивации нарушенных земель в условиях Ямало-ненецкого автономного округа / И.И. Исекеев, А.Н. Тихановский. – РАСХН. Сиб. отд-ние. НИИСХ Сев. Зауралья. Ямал. СХОС. – Новосибирск, 1996. – 24 с.
46. Исмагилов З.Р. Экологически безопасный энергосберегающий процесс обезвреживания нефтяных шламов в реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора / З.Р. Исмагилов // Новые технологии для очистки нефтезагрязненных вод, почв, переработки и утилизации нефтешламов – М., 2001. – С. 163-164.
47. Исмаилов Н.М. Современное состояние методов рекультивации нефтезагрязненных земель / Н.М. Исмаилов, Ю.Ч. Пиковский // Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. – М.: 1988. – С. 222-236.
48. Каретин Л.Н. Почвы Тюменской области / Л.Н. Каретин. - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1990. – 258 с.

- 49.Киреева Н.А. Детоксикация нефтезагрязненных почв под посевами люцерны (*Medicago sativa L.*) / Н.А. Киреева, Е.М. Тарасенко, М.Д. Бакаева // Агрохимия. – 2004. № 10. – С. 68-72.
- 50.Киреева Н.А. Мониторинг растений, используемых для фиторемедиации нефтезагрязненных почв / Н.А. Киреева, В.В. Водопьянова // Экология и промышленность России. – М.: 2007. – С. 46-47.
- 51.Клевенская Н.Л. Биологическая фиксация азота различными типами почв Западной Сибири. Микробиология народному хозяйству / Н.Л. Клевенская. – Новосибирск: Наука, 1974. – 165 с.
- 52.Клевенская И.Л. Олигонитрофильные микроорганизмы почв Западной Сибири / И.Л. Клевенская // – Новосибирск: Наука, 1974. – С.15-23.
- 53.Ковба Л.М. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, В.К. Трунов. - Изд-е 2-е, доп. и перераб. М.: Из. МГУ, 1976. – 232 с.
- 54.Ковриго В.П. Почвоведение с основами геологии / В.П. Ковриго, И.С. Кауричев, Л.М. Бурлакова. – М.: Колос, 2000. – 416 с.
- 55.Кожемяков А. Биопрепараты комплексного действия защищают растения от болезней / А. Кожемяков, С. Тимофеева // Аграрный эксперт. – М.: 2007. – С. 27.
- 56.Козак Н.В. Поведенческие реакции рыб при действии буровых растворов и их компонентов / Н.В. Козак, Ю.Б.Проценко // Рига, 1988. – Ч.1. – С. 88-89.
- 57.Колесников Б.П. Рекультивация техногенных ландшафтов / Б.П. Колесников // Человек и окружающая среда – Л.: 1974. – С. 220-232.
- 58.Комов С.В. Контроль экологического состояния кустовой площадки и прилегающей территории при разбуривании куста скважин / С.В. Комов // Нефтяное хозяйство. – М.: 1998. – № 4. – С. 83-84.

59. Король В.В. Утилизация отходов бурения скважин / В.В. Король, Г.Н. Позднышев, В.Н. Манырин // Экология и промышленность России. – 2005. – № 1. – С. 40-42.
60. Красильников Н.А. Микроорганизмы почвы и высшие растения / Н.А. Красильников. – М.: АН СССР, 1958. – 462 с.
61. Курноскина Н.С. Охрана окружающей среды при обустройстве нефтяных месторождений в области распространения вечномерзлых грунтов / Н.С. Курноскина, А.Б. Лейкам, С.С. Караваев и др. / М.: ВНИИОЭНГ, 1989. – 48 с.
62. Левшин В.А. Охрана окружающей среды при строительстве скважин / В.А. Левшин // Газовая промышленность. – 1997. – № 2. – С. 48-51.
63. Лосева А.С. Устойчивость растений к неблагоприятным факторам среды / А.С. Лосева, А.Е. Петров-Спиридонов. - М.: МСХА, 1993. – 48 с.
64. Мазилкин И.А. Влияние углекислого кальция на микробиологические процессы в солонцевато-осоледелых почвах / И.А. Мазилкин // Докл. АН СССР. – 1954. - № 45. – С. 341-344.
65. Мазлова Е.А. Экологические характеристики нефтяных шламов / Е.А. Мазлова, С.В. Мещеряков // Химия и технология топлив и масел. 1999. – Вып. 1. – С. 40-42.
66. Максименко А.П. Оценка загрязнителей почв нефтешламовых амбаров / А.П. Максименко, В.А. Герш // ArgoXXI. – 2006. – № 7. – С. 9.
67. Малик Л.К. Гидрологические проблемы преобразования природы Западной Сибири / Л.К. Малик. – М.: Наука, 1978. – 180 с.
68. Мансуров З.А. Загрязнение грунтов нефтью и буровыми шламами / З.А. Мансуров, Е.К. Онгарбаев, Б.К. Тулеутаев // Химия и технология топлив и масел. – 2001. – № 6. – С. 41-42.
69. Масюк М.Т. Особенности формирования естественных и культурных фитоценозов на вскрышных горных породах в местах

- производственной добычи полезных ископаемых / М.Т. Масюк. – М.: 1974. – 244 с.
- 70.Матыцын В.И. Практика использования обезвреженных полужидких отходов бурения в качестве экологически безопасного строительного материала. / В.И. Матыцын, А.П. Филиппов, М.В. Петросяян // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. ООО "НПП "РосТЭКтехнологии", Краснодар (861), 2008. - [www.npprtt.ru](http://www.npprtt.ru).
- 71.Методические рекомендации по мелиорации солонцов и учету засоленных почв. – М.: Колос, 1970. – 47 с.
- 72.Новиков Ю.В. Методы исследования качества воды водоемов / Ю.В. Новиков, К.О. Ласточкина, З.К. Болдина. – М.: Медицина, 1990. – 399 с.
- 73.Мигуцкий А.С. Химическая мелиорация мелких солонцов содового засоления лесостепи Омской области / А.С. Мигуцкий, Р.Д. Зубарева // Удобрения и химическая мелиорация почв Омской области. – Омск: с.-х. ин-т, 1973. – Т. 104. – С. 25-30.
- 74.Мишустин Е.Н. Микроорганизмы и продуктивность земледелия / Е.Н. Мишустин – М.: Наука, 1972. – 342 с.
- 75.Мишустин Е.Н. Ассоциация почвенных микроорганизмов / Е.Н. Мишустин – М.: Наука, 1975. – 105 с.
- 76.Моторина Л.В. Промышленность и рекультивации земель / Л.В. Моторина В.А. Овчинникова. – М.: Мысль, 1975. – 240 с.
- 77.Моторина Л.В. Основные направления индикации сукцессии в техногенных ландшафтах / Л.В. Моторина, Т.И. Ижевская // Влияние деятельности человека на природные экосистемы. – М., 1980. – С. 143-152.
- 78.Наумова А.Н. Влияние различных типов засоления на микрофлору почв / А.Н. Наумова, Б.П. Строганов // Тр. Ин-та микробиологии АН СССР. – 1958. – Вып. 5. – С. 65-69.

79. Нахмансон М.С. Диагностика состава материалов рентгенодифракционными и спектральными методами / М.С. Нахмансон, В.Г. Фекличева. – Л.: Машиностроение, 1990. – 357 с.
80. Немзер В.Г. Экология строительства нефтехимии / В.Г. Немзер, О.Г. Крестинская, И.И. Алмазов – М.: Стройиздат, 1993. - 216 с.
81. Обоснование инвестиций в строительство полигона утилизации и переработки отходов бурения и нефтедобычи АО "ЛУКойл-Когалымнефтегаз". Т.1.Общая пояснительная записка. - Сургут, 1996.
82. ОСТ 46 52-76. Отраслевой стандарт. «Методы агрохимических анализов почв. Определение химического состава водных вытяжек и состава грунтовых вод для засоленных почв».
83. Патент №2347629, опубл. 27.08.2006 г. Способ утилизации бурового шлама.
84. Патент РФ №2187531, опубл. 20.08.2002 г. Способ переработки промышленных отходов.
85. Петухова Г.А. Влияние нефтяного загрязнения на биохимические и физиологические показатели растений / Г.А. Петухова, Е.С. Осипова // Теоретические и прикладные аспекты современной науки. – 2014. – Ч. 1. – С. 131-135.
86. Попов Е.Г. Микрофлора почв такырового ряда / Е.Г. Попов // Микрофлора почв южной части СССР. – М.: Наука, 1966. – С. 226-246.
87. Посыпанов Г.С. Факторы, определяющие эффективность азотфиксации бобовыми культурами / Г.С. Посыпанов // Биологический азот в сельском хозяйстве СССР. – М.: Наука, 1989. – С. 37-40.
88. Посыпанов Г.С. Биологический азот. Проблемы экологии и растительного белка / Г.С. Посыпанов – М.: МСХА, 1993. - 267 с.
89. Ковриго В.П. Почловедение с основами геологии / В.П. Ковриго, И.С. Кауричев, Л.М. Бурлакова. – М.: Колос, 2000. – 416 с.

- 90.Пружанская Е.М. Солевая селекция микроорганизмов почвы / Е.М. Пружанская // Изв. АН СССР. Серия биол. – 1934. – № 6 – С. 297-352.
- 91.Плюснин И.И. Мелиоративное почвоведение. / И.И. Плюснин, А.И. Голованов // – М.: Колос, 1983 – 318 с.
- 92.РД 51-00158758-173-95. Регламент на систему сбора, нейтрализацию и ликвидацию отходов бурения при строительстве скважин на газоконденсатных месторождениях Тюменской области.
- 93.Рентгенофазовый анализ: методические указания по дисциплине «Физико-химические методы исследования» - Изд-во. Том. архит.-строит. ун-т. – 2005. – 14 с.
- 94.Руководство к практическим занятиям по сельскохозяйственной микробиологии. – М.: Выс. шк. – 1981. – 271 с.
- 95.Рыбина Г.Е. Токсичность бурового шлама разного состава нефтепромыслов Западной Сибири для пресноводных гидробионтов. // Г.Е. Рыбина // Борок, 2004. – 22 с.
- 96.Рядинский В.Ю. Состав и свойства буровых отходов Западной Сибири / Ю.В. Рядинский, А.В. Соромотин, Ю.В. Денеко // ТГУ. – № 3. - 2004 – С. 51-55.
- 97.Савич К.В. Оценка земель / К.В. Савич [и др.] // Плодородие – М.: 2010. – № 1. – С.38-40
- 98.Садовникова Л.К. Экология и охрана окружающей среды при химическом загрязнении: Учеб. пособие / Л.К. Садовникова [и др.] – М.: Высш. шк., 2008. – 334 с.
- 99.Садыков Б.Ф. Обнаружение азотфикссирующей активности в филосфере растений / Б.Ф. Садыков; М.М. Умаров // Микробиология. - 1980. – № 1. – С. 147-150.
100. Салангинас Л.А. Изменения свойств почв под воздействием нефти и разработка системы мер по их реабилитации / Л.А. Салангинас – Екатеринбург, 2003. – 411 с.

101. Селибер Г.Л. Большой практикум по микробиологии / Г.Л. Селибер. – М.: 1962. – 492 с.
102. Серов Г.П. Техногенная и экологическая безопасность в практике деятельности предприятий: теория и практика / Г.П. Серов; С.Г. Серов. – М.: Ось-89, 2007. – 512 с.
103. Современное состояние территории в зоне деятельности ПО «Нижневартовскнефтегаз»: Отчет о НИР / НижневартовскНИПИнефть. – Нижневартовск, 1994. – 61 с.
104. Соромотин А.В. Техногенная трансформация природных экосистем таежной зоны в процессе нефтегазодобычи (на примере Тюменской области) / А.В. Соромотин// Тюмень, 2007. – 47 с.
105. Скипин Л.Н. Солонцы Сибири: Экологические аспекты освоения / Л.Н. Скипин – Тюмень, 2000. – 261 с.
106. Скипин Л.Н. Способность очистки нефтезагрязненных вод разного химизма и степени засоления микроорганизмами / Л.Н. Скипин, О.Г. Богданова // Известия ВУЗов. Нефть и Газ. – Тюмень: ТГНГУ, 2007. – № 3. – С. 113-116.
107. Скипин Л.Н. Подбор штаммов клубеньковых бактерий для рекультивации засоленных почв, грунтов и буровых шламов // Л.Н. Скипин, Н.В. Перфильев, В.С. Петухова / Аграрный вестник Урала. – Екатеринбург, 2014. – № 7 (125). – С. 81-83.
108. Скипин Л.Н. Утилизация фосфогипса для рекультивации буровых шламов и засоленных почв / Л.Н. Скипин, С.А. Гузеева, В.С. Петухова // Актуальные проблемы строительства, экологии и энергосбережения в условиях Западной Сибири. – Тюмень, 2012. – С. 48-53.
109. Скипин Л.Н. Подбор коагулянтов для улучшения свойств буровых шламов / В.С. Петухова, Л.Н. Скипин, Н.Г. Митрофанов // Ползуновский вестник. – Барнаул, 2011. – № 4-2. – С. 180–182.

110. Смагин А.В. Теория и методы оценки физического состояния почв / А.В. Смагин // Почвоведение. – М.: 2003. – № 3. – С. 328-341.
111. Смагин А.В. Влияние поглощенных катионов на термодинамическое состояние влаги в глинистых минералах / А.В. Смагин, А.С. Манучаров, Н.Б. Садовникова, Г.В. Харитонова, И.А. Костарев // Почвоведение. – М.: 2004. – № 5. – С. 551-557.
112. Смагин А.В. Физическое состояние почвоподобных тонкодисперсных систем на примере буровых шламов / А.В. Смагин [и др.] // Почвоведение. – М.: 2011. – № 2. – С. 179-189.
113. СНиП 23-01-03, Строительная климатология, М, 2003.
114. Спектор Ю.И. Строительство подводных переходов способом горизонтального направленного бурения: Учеб. Пособие / Ю.И. Спектор [и др.] – Уфа: ООО «ДизайнПолиграфСервис», 2001. – 288 с.
115. Таранов С.А. Состав гумуса первичных почв, формирующихся на ранних стадиях онтогенеза биогеоценозов отвалов угольных разрезов южного Кузбасса / С.А.Таранов, И.Д. Комиссаров // Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1974. – С. 209-215.
116. Таранов С.А. Условия естественной регенерации почв в нарушенных промышленностью ландшафтах поймы верхнего течения р. Томи / С.А. Таранов, Ф.А. Фаткулин, И.С. Родынюк // Почвообразование в техногенных ландшафтах. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1979. – С. 156-161.
117. Типовой проект. Рекультивация шламовых амбаров. ОАО «ЮГАНСКНЕФТЕГАЗ». – НИИ экологии и рационального использования природных ресурсов. – 2004. – 119 с.
118. Узбеков Ф.М. Детоксикация отработанных буровых растворов и буровых шламов и их утилизация в качестве мелиорантов при рекультивации нарушенных почв / Ф.М. Узбеков // Защита

- окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2003. – № 5. – С. 15-18.
119. Умаров М.М. Ассоциативная азотфиксация / М.М. Умаров. – М.: МГУ, 1986. – 136 с.
120. Федоткин В.А. Солонцы Сибири и Урала / В.А. Федоткин. – Новосибирск: Наука, 1993. – 141 с.
121. Фесенко Н.Н. Предупреждение загрязнения почв буровыми сточными водами / Н.Н. Фесенко, М.М. Дором, В.И. Коваленко // Нефтяная и газовая промышленность. – 1991. – №3. – С. 36-41.
122. Хаустов А.П. Охрана окружающей среды при добыче нефти / А.П. Хаустов, М.М. Редина. – М.: Дело, 2006. – 552 с.
123. Чибрик Т. С. Формирование растительных сообществ в процессе самозарастания на отвалах угольных месторождений Урала / Т.С. Чибрик // Растения и промышленная среда. Свердловск – 1979. – С. 23–59.
124. Чиканова В.М. Бактериальные удобрения / В.М. Чиканов – Минск: Урожай, 1988 – 93 с.
125. Чундерова А.И. Влияние окультуривания дерново-подзолистых почв на их азотфиксирующую активность / А.И. Чундерова, И.К. Зубков, В.Л. Князев // Бюлл. ВНИИСХМ. – № 2. – С. 56-61.
126. Шильникова В.К. Влияние условий культивирования на характер роста и морфологические свойства клубеньковых бактерий / В.К. Шильникова, И.Ю. Игнатова // Микроорганизмы, их роль в плодородии почвы и охране окружающей среды. – М.: ТГСХА, 1985. – С. 79-84.
127. Шильникова В.К. Процесс инфицирования бобового растения клубеньковыми бактериями / В.К. Шильникова // Биологический азот в сельском хозяйстве СССР. – М.: Наука, 1989. – С. 46-51.
128. Щербатенко В.И. Естественная растительность отвально-карьерных ландшафтов Сибири / В.И. Щербатенко, Е.Г. Кандрашин //

- Восстановление техногенных ландшафтов Сибири. - Новосибирск, 1977. – С. 62-80.
129. Орлов Д.С. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении: Учеб. пособие для хим., хим.-технол. и биол. спец. вузов / Д.С. Орлов, Л.К. Садовникова, И.Н. Лозановская. – М.: Высш. шк., 2002. – 234 с.
130. Экология и рекультивация техногенных ландшафтов / И.М. Гаджиев [и др.]. – Новосибирск: Наука, Сиб. Отд-ние, 1992. – 305 с.
131. Ягафарова Г.Г. Утилизация экологически опасных отходов / Ягафарова Г.Г., Барахнина В.Б. //М.: – Нефтегазовое дело. – 2006. – С. 45-50.
132. Ягодина М.С. Интенсивность несимбиотической фиксации атмосферного азота при различных сочетаниях органического вещества, влажности и температуры / М.С. Ягодина, Б.А. Ягодин, Е.Л. Веревкин // Известия ТСХА. – 1979. – № 2. – С. 71-73.
133. Якушев Б.И. Исследование растений и почв: Эколого-физиологические методы / Б.И. Якушев. – Минск: Наука и техника, 1988. – 210 с.
134. Admon S., Green M., Avnimelech Y. Biodegradation kinetics of hydrocarbons in soil during land treatment of oily sludge / S. Admon, M. Green, Y. Avnimelech // Bioremediation J. – 2001. – V.5, N.3. – P.193-209.
135. Dibble J.T., Bartha R. Effect of environmental parameters on the biodegradation of oil sludge / J.T. Dibble, R. Bartha // Appl. Environ. Microbiol. – 1979. – V.37, N.4. – P. 729-739.
136. Динчев Д. Адсорбция на грудковите бактерии от почвата / Д. Динчев // Ин-т почвени изследоването – София: Земиздат, 1959. – С. 123-136.
137. GESAMP. Review of potentially harmful substances: carcinogens // Reports and Studies No. 46. – Geneva: WHO, 1991. – 57 p.

138. GESAMP. Impact of oil and gas related chemicals and wastes on the marine environment // Reports and Studies № 50. – London: IMO, 1993. 180 p.
139. Giles W.R. Characterization and bioremediation of a weathered oil sludge / W.R. Giles, K.D. Kriel, J.R. Stewart // Environ. Geosciences – 2001. – V.8, N.2. – P. 110-122.
140. Goettems E.M. Sitel: a successful petrochemical wastewater treatment system / E.M. Goettems, Z Simon, M.L. Baldasso, E.S. Ferreira // Wat. Sci. Tech. – V.20. – № 6. – 1998 - P. 141-162.
141. Juvonen R. A battery of toxicity tests as indicators of decontamination in composting oily waste / R Juvonen, E Martikainen, E Schultz, A Joutti, J Ahtianen, M. Lehtokari // Ecotoxicol. Environ. Safety. – 2000. – V.47. – P. 156-166.
142. Li C.T. PAH emission from the incineration of waste oily sludge and PE plastic mixtures / C.T. Li, W.J. Lee, H.H. Mi, C.C. Su // Sci. Total Environ. – 1995. – V. 170. – P. 171-183.
143. Meiberg B. Reduction of pollution from drilling operations / Meiberg B // ENS 91: Environment Northern Seas. Abstracts of Conference papers. – Stavanger (Norwey): Industritoykk, 1991.
144. Mishra S., Jyot J., Kuhad R. C., Lal B. In Situ Bioremediation Potential of an Oily Sludge-Degrading Bacterial Consortium / S. Mishra, J Jyot, R.C. Kuhad, B. Lal // Curr. Microbial. – 2001. – V. 43. – P.328-335.
145. Beck R.J. U.S. oil demand to fall again 4,2%; imports also slide hut production up / R.J Beck // Oil and Gas Journal/. - 1982, V 50. - P. 175-204.
146. Kirchmann H. Biodegradation of petroleum oil wastes through composting / H. Kirchmann, W. Ewnetu // Biodegradation. – 1998. – V.9, № 2. – P.151-156.
147. Lazar I., Dobrota S., Voicu A., Stefanescu M., Sandulescu L., Petrisor I.G. Microbial degradation of waste hydrocarbons of oily sludge from some

- Romanian Oil Fields / I Lazar, S Dobrota, A. Voicu, M. Stefanescu, L. Sandulescu, I.G. Petrisor // J. Petrol. Sci. Engineering – 1999. – V.22. – P. 151-160.
148. O'Reilly K. Efficacy and economics of composting aged material at a refinery / K. O'Reilly, T. Simpkin // In: 4<sup>th</sup> International In Situ and On Site Bioremediation Symposium. San Diego, California, April 19-22. – 1997. – V.2. – P. 73-76.
149. Prado-Jatar M., Correa M., Rodriguez-Grau J., Carneiro M. Oil sludge landfarming biodegradation experiment conducted at a tropical site in eastern Venezuela / M. Prado-Jatar, M. Correa, J. Rodriguez-Grau, M. Carneiro // Was. Manag. Reseach. – 1993. – V. 11. – P.97-106.
150. Takahsi J. Effect of salt concentration of the morphology and chemical composition of *Micrococcus* / J. Takahsi, N.E. Gibbons // Canad. J. Microbiol. – 1959. - № 1. – P. 25-35.
151. Fomin G.S. Water Inspection of chemical, bacteriological and radiation safety according to International standards / G.S. Fomin // — Moscow, 2000. — 848 p.
152. Tedesco M. Effect of petrochemical activated sludge on soil properties / M. Tedesco, M. Ligo, C. Gianello, Z. Simon // Wat. Sci. Tech. – 1989. – V.20. – P.63-74

## **ПРИЛОЖЕНИЯ**

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

### ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗУЧАЕМЫХ КОАГУЛЯНТОВ

- Кальций сульфат 2-водный ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

Синоним:сульфат кальция, кальциевая соль серной кислоты

Международное название: Calcium sulfate di-hydrate

CAS No: 10101-41-4

Внешний вид: порошок белого цвета

Гарантийный срок хранения: 2 года

Условия хранения: в прохладном, сухом, хорошо проветриваемом помещении

#### Спецификация:

Молекулярный вес	136.15
Содержание CaO, %	34,3
Содержание SO <sub>3</sub> , %	45,5
Содержание MgO, %	1,115
Содержание Na <sub>2</sub> O, %	не более 0,016
Содержание SiO <sub>2</sub> , %	0,763
Содержание Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	0,164
Содержание Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	0,008

#### Описание:

Находится в природе в виде дигидрата  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (гипс, селенит) и в безводном состоянии — ангидрит. Кальций сернокислый (сульфат кальция) – белый порошок без запаха. Производится путем реакции кальция фтористого и серной кислоты, при этом осаждается кальций сернокислый. Гипс не содержит токсичных компонентов или веществ. Он имеет кислотность, по величине соответствующую кислотности человеческой кожи. Его производство и использование не оказывают вредного действия на окружающую среду. Гипс способен быстро приобретать прочность и

нужную форму, обладает исключительной экологической чистой, обладает способностью дышать, то есть поглощать избыточную влагу и выделять ее в окружающую среду при ее недостатке.

Применение:

Кальций сернокислый используется во многих областях: в аналитической химии, в медицине, строительстве, в пищевой промышленности (в основном при производстве пива, кондитерских изделий, биологически активных добавок) и др.

- Кальций хлористый 2 водный ( $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ )

Синоним: хлорид кальция, кальция хлорид 2 водный, кальций хлористый 2 водный

Международное название: Calcium chloride dihydrate

CAS No: 10035-04-8

Внешний вид: гранулы белого цвета

Гарантийный срок хранения: 6 месяцев

Условия хранения: В крытых складских помещениях в упаковке изготовителя

Спецификация:

Молекулярный вес	147,02
pH	7,0-9,0 (по факт. 8,0)
Основное вещество, не менее %)	99% (по факт. более 99
Содержание $CaCl_2$ , не менее	77 % (по факт. 78,24 %)
Нерастворимых в воде веществ, не более	0,2% (по факт. 0,12 %)
Сульфатов (как $(SO_4)_2$ ), не более	0,2% (по факт. 0,084 %)
Железа (Fe), не более 0,0006 %)	0,0007 % (по факт.

Мышьяк (As), не более 0,00007 %)	0,0001 % (по факт.
Тяжелые металлы (Pb), не более 0,0004 %)	0,0005 % (по факт.
Mg и щелочные металлы (на NaCl), не более	0,002 %
Щелочность (на Ca(OH)2), не более	0,15% (по факт. 0,08 %)

Описание:

Кальций хлористый 2 водный (хлорид кальция) - пористые кусочки белого цвета, расплывающиеся на воздухе, хорошо растворимые в воде и спирте.

Получение:

Растворы, содержащие кальция хлорид (кальций хлористый 2 водный), получают как побочные продукты при производстве соды (по аммиачному способу) и бертолетовой соли. Их получают также при действии соляной кислоты на известковое молоко. Растворы упаривают и выделяют кальция хлорид в виде белой или сероватой пористой массы (плавленый кальция хлорид).

Применение:

- В химической промышленности;
- В холодильных установках как хладагенты;
- В химлабораториях как реактив при анализах;
- При изготовлении резины;
- В молочной промышленности при изготовлении сыра и творога;
- При изготовлении анатомических перчаток для коагулации латекса, натурального каучука;
- Для автомобильной и нефтедобывающей промышленности

- Железо сернокислое 7 водное (железный купорос) ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ )

Синоним: Железо (II) сульфат 7-водное, сульфат гептагидрат железа (II), железный купорос, железо сернокислое закисное, сульфат железа

Международное название: FERROUS SULFATE

CAS No: 7782-63-0 (heptahydrate)

Внешний вид: зеленовато-голубые кристаллы

Гарантийный срок хранения: 1 год

Условия хранения: в сухом, хорошо проветриваемом помещении

Спецификация:

Молекулярный вес	278
Температура плавления не менее	60 °C
pH	3.0 - 4.0
Массовая доля основного вещества	99,5-104,5 %
Нерастворимые в $H_2O$ вещества, не более	0,01 %
Содержание мышьяка (As), не более	0,0003 %
Содержание свинца, не более	0,001 %
Содержание Хлоридов (Cl), не более	0,002 %
Содержание Железа ( $Fe^{+3}$ ), не более	0,1 %
Содержание Меди (Cu), не более	0,005 %
Содержание Цинка (Zn), не более	0,01 %
Содержание Марганца (Mn), не более	0,05 %

Описание:

Железо сернокислое 7- водное (сульфат гептагидрат железа (II), железо II сульфат 7 водное, железный купорос, железо сернокислое закисное) - зеленовато-голубые кристаллы.

Применение:

- в качестве добавки в пищевой промышленности;
- как компонент электролита в гальванотехнике;
- как консервант древесины, фунгицид;

- для получения пигментов,
  - как восстановитель, как коагулянт при очистки воды,
  - в аналитической химии и др.
- *Алюминий сернокислый ( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ )*
- Синоним: Алюминий сульфат  
 Международное название: Aluminium Sulfate  
 CAS No: 7784-31-8  
 Внешний вид: порошок белого цвета  
 Условия хранения: не существует специальных дополнительных мер хранения
- Упаковка: упаковывают в мягкие специализированные контейнеры разового использования, а также в четырех-, пяти-, шестислойные бумажные мешки массой не более 50 кг.
- Спецификация
- |  |                              |
|--|------------------------------|
| Содержание $Al_2O_3$ , не менее        | 16,0 % (по факт: 16,91 %)    |
| Содержание железа (Fe), не более       | 0,005 % (по факт: 0,0027 %)  |
| Содержание As, не более                | 0,0001 %(по факт: отсутств.) |
| Содержание Pb, не более                | 0,001 %(по факт: отсутств.)  |
| Размер, не менее                       | 18 мкм                       |
| Нерастворимый в воде остаток, не более | 0,15 % (по факт: 0,041 %)    |

Описание:

Алюминий сернокислый (алюминий сульфат) - белый порошок, растворимый в воде. На воздухе выветривается. Препарат не ядовит, не взрыво- и огнеопасен, по степени воздействия на организм относится к веществам 3-го класса опасности.

Получение:

Алюминий сернокислый (сульфат алюминия) получают взаимодействием гидроксида алюминия с серной кислотой.

Применение:

- для очистки воды хозяйствственно-бытового и промышленного назначения и стоков (промышленных, городских и др.);
  - в бумажной промышленности;
  - в текстильной промышленности;
  - в кожевенной промышленности;
  - в аналитической химии и др.
- 
- Карналлит - (от имени нем. геолога Р. Карналля, R. von Carnall, 1804 - 74) - минерал, сложный водный хлорид магния и калия состава  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ .

Является отходом производства Mg, а Mg – как сырье для производства титана. Обычны незначительные примеси Br, Li, Rb, Cs, а также механических частиц глинистых минералов, гематита, водных окислов железа и др.

Описание:

На двух уральских заводах Пермской области (АОЗТ «АВИСМА», г. Березники и «Соликамский магниевый завод», г. Соликамск) ежегодно в шламохранилище складируется около 14 тыс. т. Магнисодержащих отходов. По данным инженерного центра АОЗТ «АВИСМА» среднегодовой химический состав магнийсодержащего шлама карналитовых хлораторов приведён в таблице 1.

Кристаллизуется в ромбической системе; обычно образует зернистые агрегаты, смешанные с галитом, сильвином и др. минералами соляных отложений. Бесцветен или окрашен в грязно-бурые, красно-розовые и др. цвета за счёт включения посторонних примесей. Гигроскопичен. Для него

характерен жгучий горько-солёный вкус. Твердость по минералогической шкале 2—3; плотность 1600 кг/м<sup>3</sup>. Является одним из главнейших минералов в калийных соляных месторождениях. Крупнейшие месторождения в СССР — Соликамское на Урале.

Таблица 1 – Химический состав шлама карналлитовых хлораторов

Химический элемент	MgO	MgCl <sub>2</sub>	KCl	NaCl	CaO	BaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Содержание, масс. %	36-52	24-32	9-11	1,5-2,0	0,042-0,054	0,002	0,27-0,30	0,4-0,5	0,09-0,11

По своему химическому и радионуклидному составу шлам карналлитовых хлораторов не токсичен, экологически безопасен.

- Серпентин - группа минералов одинакового состава, но разной симметрии, основные силикаты магния, иногда железа. Включает пять минеральных видов: антигорит  $(Mg,Fe^{2+})_3Si_2O_5(OH)_4$ ; хризотил (клинохризотил, ортохризотил, парахризотил)  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ ; лизардит  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ .

Названия: серпентин - от лат. *serpens*, змея (поверхность агрегатов часто гладкая и блестящая, как змеиная кожа); хризотил - от греч. "хрисос" - золотой и "тилос" - волокно (за шелковистый, иногда с золотистым отливом блеск волокнистых агрегатов).

#### Описание:

Горная порода, сложенная в основном серпентином, называется серпентинитом, или змеевиком. Все серпентины - зеленые минералы, слагающие жирные на ощупь массивные агрегаты. Сингония моноклинная или ромбическая. Агрегаты антигорита часто пластинчатые, лизардита - скрытопластинчатые, хризотила - волокнистые. Цвет обычно зеленый разных оттенков (от светлого до темного, вплоть до черного), реже белый,

желтоватый (похож на сало). Блеск стеклянный или перламутровый (антигорит), шелковистый (хризотил), тусклый (лизардит). Непрозрачны или просвечивают. Чешуя белая. Спайность весьма совершенная, но наблюдается только у редких крупнопластинчатых выделений (5 мм в поперечнике). Твердость 2,5-3,5, плотность 2,6. Волокна хризотила гибкие, но не упругие; реже ломкие. Асbestовидная разновидность серпентина, хризотил-асbest, отличается от амфиболовых асbestов значительно более высоким содержанием воды в форме гидроксила (OH), а также кристаллической структурой. Происхождение гидротермальное: серпентины - продукты гидротермального метаморфизма (серпентинизации) ультраосновных и некоторых основных пород или доломитов. Любые просачивающиеся подземные воды - содержащие углекислоту грунтовые или восходящие из магматического очага - превращают оливин и ортопироксен в серпентин. Серпентин неасbestовидной формы не представляет большой практической ценности, но серпентинизированные породы могут вмещать промышленные месторождения алмазов, платины, хромитов; при выветривании серпентинитов иногда образуются скопления гарниерита и других водных силикатов никеля, а также скрытокристаллического магнезита.

Ведущие производители хризотил-асbestа - Канада (Квебек) и ЮАР, а также Россия (Урал, Восточная Сибирь, Северный Кавказ).

- Шлак доменный гранулированный - техногенный продукт, получаемый при быстром охлаждении шлакового расплава, образующегося при производстве чугуна.

### Описание

Мелкозернистый материал в виде пористых стекловидных или кристаллических гранул со средним размером 2-8 мм. Плотность шлака, в зависимости от состава, составляет 2,8-3,0 г/см<sup>3</sup>, твёрдость зёрен 5-8.

Химический состав шлака, в зависимости от состава исходной руды и вида выплавляемого чугуна, находится в широких пределах, в % масс.: CaO 30-49; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,5-20; SiO<sub>2</sub> 33-44; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.3-0.8; MgO 1.5-15; MnO 0.3-3.0. Фазовый состав шлаков представлен кристаллическими и стекловидной фазами с различным соотношением стекла и кристаллов. Кристаллические фазы доменных шлаков: мелилиты, двухкальциевый силикат, волластонит, монтичеллит, форстерит, шпинель.

Стекловидная фаза шлаков представляет собой кальциево-магниево-алюмосиликатное стекло переменного состава. Доменный шлак входит в состав портландцемента с минеральными добавками (до 20 %, шлакопортландцемента (до 80%, многокомпонентных цементов, содержащих клинкер, а также безкинкерных вяжущих веществ - известково-шлаковых, шлако-щелочных. Шлакосодержащие вяжущие вещества могут быть использованы в составе сухих строительных смесей при учёте специфических свойств таких вяжущих, прежде всего, длительных сроком схватывания и замедленного твердения. Молотый доменный шлак может быть использован в качестве минерального наполнителя в составе сухих смесей.

Фосфогипс – CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O - сульфосодержащие побочные продукты, получаемые при производстве, соответственно, фтористоводородной и ортофосфорной кислот.

#### Описание:

Твердый побочный продукт производства ортофосфорной кислоты.

Главный компонент фосфогипса – сульфат кальция, и поэтому фосфогипс проявляет кислые свойства. По основным компонентам фосфогипс содержит:

CaO – 25-35%, SO<sub>4</sub> – 50-58%, SiO<sub>2</sub> – 2-18%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,1-0,3%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,1-0,2%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0,5-4,0%, F – 0,2-2%, pH – 2,6-6,0.

Фосфогипс получают в виде шлама с влажностью до 55%, твердая фаза шлама тонкодисперсна и содержит более 90% частиц размером менее 89 мкм. Фосфогипс содержит небольшое количество примесей (3-7%) и по содержанию основного компонента ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) относится к гипсовому сырью 1-2 сортов (Гордашевский, Догорев, 1987; Мещеряков, 1987).

Химический состав фосфогипса (табл. 2) (содержание в нем  $\text{P}_2\text{O}_5$  общ. и  $\text{P}_2\text{O}_5$  вод., влаги и других примесей в основном определяется качеством используемого фосфатного сырья) (Сычева, 1986).

Таблица 2 – Химический состав фосфогипса (в пересчете на сухое вещество, % по массе)

CaO	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	F
26-55	40-50	0,8-1,6	0,15-0,9	0,2-0,15	0,1-3,2	0,1-0,8	0,03-0,08	0,2-0,5

В примеси входят растворимые и малорастворимые соли. К растворимым относятся несвязанные фосфорная и соляная кислота, кремнефториды калия, натрия, кальция и др. Несвязанная фосфорная кислота и фосфаты замедляют сроки схватывания и снижают прочностные свойства материала. К нерастворимым примесям относятся неразложившееся фосфатное сырье, кварц, фториды, фосфаты, а также примеси, входящие в состав кристаллической решетки сульфата кальция и образующиеся твердые растворы.

В стране и за рубежом проведены и продолжаются научно-исследовательские работы по различным направлениям и способам использования фосфогипса при изготовлении строительных материалов вместо традиционных видов сырья. Многие научные разработки нашли применение на предприятиях нашей промышленности и за рубежом.

В сельском хозяйстве фосфогипс в основном используется для химической мелиорации солонцевых кислых почв, для компостирования с органическими удобрениями.

В цементной промышленности фосфогипс применяется в качестве минерализатора в сырьевой смеси, регулятора скорости схватывания цемента.

Фосфогипс находит применение и для производства серной кислоты вместо традиционных видов серосодержащего сырья – элементарной серы и колчедана.

Анализ отечественных и зарубежных литературных источников показывает, что наиболее широкое применение фосфогипса имеет место в строительной индустрии.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Таблица 1 - Результаты фильтрации БШ с применением коагулянтов-мелиорантов (среднее значение)

Название коагулянта-мелиоранта	Номер пробы											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
алюминий сернокислый	0	8,0	8,5	9,5	10,4	10,5	11,0	11,6	10,0	10,7	13,5	11,8
серпа техническая	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
карналлит	0	1,7	0,8	0,1	0,3	2,7	2,8	4,8	2,9	9,3	7,9	12,8
серпентин	0	0,3	4,6	2,8	2,3	1,5	2,2	4,2	4,4	3,9	0,7	1,7
карбонат кальция	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,8	0	1,3
сернокислое железо	0	9,6	6,8	8,5	13,1	13,3	16,7	17	16,8	16,6	13,8	16,2
хлористый кальций	0	0,05	0,5	2	4,8	2,8	7,4	6,7	10,9	8,8	10,8	12,5
кальций сернокислый	0	10,4	10,5	10,6	8,7	9,1	15	10,3	15,3	11,2	12,3	14,8
доменный гранулир. шлак	0	2,9	1,3	2,7	3,4	1,5	3,4	4,1	3,0	1,4	2,7	4,3

Вычислите коэффициенты прямолинейной корреляции и регрессии, найдите уравнение регрессии и представьте данные в виде графика.

## ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

Таблица 2 - Вспомогательная таблица для вычисления (коагулянт - алюминий сернокислый)

Номер пары	Значения признаков		Отклонения от средней		Квадраты отклонений		Произведения $(X-x)*(Y-y)$
	X	Y	$(X-x)$	$(Y-y)$	$(X-x)^2$	$(Y-y)^2$	
1	0,0	0,0	-0,55	-9,59	0,30	92,0001	5,2754
2	0,1	8,0	-0,45	-1,59	0,20	2,5334	0,7163
3	0,2	8,5	-0,35	-1,09	0,12	1,1917	0,3821
4	0,3	9,5	-0,25	-0,09	0,06	0,0084	0,0229
5	0,4	10,4	-0,15	0,81	0,02	0,6534	-0,1213
6	0,5	10,5	-0,05	0,91	0,00	0,8251	-0,0454
7	0,6	11,0	0,05	1,41	0,00	1,9834	0,0704
8	0,7	11,6	0,15	1,61	0,02	2,5867	0,2413
9	0,8	10,0	0,25	0,41	0,06	0,17	0,1021
10	0,9	10,7	0,35	1,11	0,12	1,2284	0,3879
11	1,0	13,5	0,45	3,91	0,20	15,2751	1,7588
12	1,1	11,8	0,55	2,21	0,30	4,8767	1,2146
	6,6	115,1			1,43	123,33	10,01
	$\Sigma X=6,6$	$\Sigma Y=113,8$			$\Sigma(X-x)^2=1,43$	$\Sigma(Y-y)^2=123,9$	$\Sigma(X-y)=8,67$

$$\begin{array}{l} n= \\ x=\sum X \div n \\ y=\sum Y \div n \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 12 \\ 0,55 \\ 9,59 \end{array}$$

$$13,28$$

$$r = \frac{\sum (X - \bar{x})(Y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (X - \bar{x})^2 (Y - \bar{y})^2}} =$$

$$0,7534$$

$$b_{yx} = \frac{\sum (X - \bar{x})(Y - \bar{y})}{\sum (X - \bar{x})^2} =$$

$$6,9965$$

$$Y = \bar{y} + b_{yx}(X - \bar{x}) =$$

$$Sr = \sqrt{\frac{1 - r^2}{n - 2}} =$$

$$0,2079$$

$$Sb_{yx} = Sr \sqrt{\frac{\sum (Y - \bar{y})^2}{\sum (X - \bar{x})^2}} =$$

$$1,931$$

$$S_{yx} = Sr \sqrt{\sum (Y - \bar{y})^2} =$$

$$2,309$$

$$tr = tb = \frac{r}{Sr} = \frac{b_{yx}}{Sb_{yx}} =$$

$$3,623$$

Вычислите коэффициенты прямолинейной корреляции и регрессии, найдите уравнение регрессии и представьте данные в виде графика.

## ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

Таблица 3 - Вспомогательная таблица для вычисления (коагулянт хлористый кальций)

Номер пары	Значения признаков		Отклонения от средней		Квадраты отклонений		Произведения
	X	Y	(X-x)	(Y-y)	(X-x) <sup>2</sup>	(Y-y) <sup>2</sup>	
1	0,0	0,0	-0,55	-5,60	0,30	31,4067	3,0823
2	0,1	0,05	-0,45	-5,55	0,20	30,8488	2,4994
3	0,2	0,50	-0,35	-5,10	0,12	26,0525	1,7865
4	0,3	2,0	-0,25	-3,60	0,06	12,9900	0,9010
5	0,4	4,8	-0,15	-0,80	0,02	0,6467	0,1206
6	0,5	2,8	-0,05	-2,80	0,00	7,8634	0,1402
7	0,6	7,4	0,05	1,80	0,00	3,2250	0,0898
8	0,7	6,7	0,15	1,10	0,02	1,2009	0,1644
9	0,8	10,9	0,25	5,30	0,06	28,05	1,3240
10	0,9	8,8	0,35	3,20	0,12	10,2134	1,1185
11	1,0	10,8	0,45	5,20	0,20	26,9967	2,3381
12	1,1	12,5	0,55	6,90	0,30	47,5525	3,7927

$$6,6 \quad 67,25$$

$$\Sigma X=6,6 \quad \Sigma Y=67,25$$

$$1,43 \quad 227,04 \quad 17,36$$

$$\sum(X-x)^2=1,43 \quad \sum(Y-y)^2=227,04 \quad \sum 17,36$$

$$n=12 \\ x=\Sigma X/n=0,55$$

$$18,02$$

$$y = \sum Y_{\neq n} \quad 5,60$$

$$r = \frac{\sum (X - \bar{x})(Y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (X - \bar{x})^2 (Y - \bar{y})^2}} = \quad 0,9633$$

$$b_{yx} = \frac{\sum (X - \bar{x})(Y - \bar{y})}{\sum (X - \bar{x})^2} = \quad 12,1381$$

$$Y = \bar{y} + b_{yx}(X - \bar{x}) =$$

$$Sr = \sqrt{\frac{1 - r^2}{n - 2}} = \quad 0,0849$$

$$Sb_{yx} = Sr \sqrt{\frac{\sum (Y - \bar{y})^2}{\sum (X - \bar{x})^2}} = \quad 1,0694$$

$$S_{yx} = Sr \sqrt{\sum (Y - \bar{y})^2} = \quad 1,2789$$

$$tr = tb = \frac{r}{Sr} = \frac{b_{yx}}{Sb_{yx}} = \quad 11,3499$$

Вычислите коэффициенты прямолинейной корреляции и регрессии, найдите уравнение регрессии и представьте данные в виде графика.

## ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

Таблица 4 - Вспомогательная таблица для вычисления (коагулянт сернокислый кальций)

Номер пары	Значения признаков		Отклонения от средней		Квадраты отклонений		Произведения
	X	Y	(X-x)	(Y-y)	(X-x) <sup>2</sup>	(Y-y) <sup>2</sup>	
1	0,0	0,0	-0,55	-11,17	0,30	124,6944	6,1417
2	0,1	10,4	-0,45	-0,77	0,20	0,5878	0,3450
3	0,2	10,5	-0,35	-0,67	0,12	0,4444	0,2333
4	0,3	10,6	-0,25	-0,57	0,06	0,3211	0,1417
5	0,4	8,7	-0,15	-1,47	0,02	2,1511	0,2200
6	0,5	9,1	-0,05	-1,17	0,00	1,3611	0,0583
7	0,6	15,0	0,05	3,83	0,00	14,6944	0,1917
8	0,7	10,3	0,15	3,13	0,02	9,8178	0,4700
9	0,8	15,2	0,25	4,03	0,06	16,27	1,0083
10	0,9	11,2	0,35	0,03	0,12	0,0011	0,0117
11	1,0	12,3	0,45	1,13	0,20	1,2844	0,5100
12	1,1	14,8	0,55	3,63	0,30	13,2011	1,9983

$$\sum X = 6,6 \quad \sum Y = 128,1$$

$$\sum (X - \bar{x})^2 = 1,43$$

$$\sum (Y - \bar{y})^2 = 179,7$$

$$\sum (X - \bar{x})(Y - \bar{y}) = 10,93$$

$$\begin{aligned} n &= 12 \\ x &= \sum X / n = 0,55 \\ y &= \sum Y / n = 11,17 \end{aligned}$$

$$\bar{x} = 16,26$$

$$r = \frac{\sum (X - \bar{x})(Y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (X - \bar{x})^2 (Y - \bar{y})^2}} = 0,6969$$

$$b_{yx} = \frac{\sum (X - \bar{x})(Y - \bar{y})}{\sum (X - \bar{x})^2} = 7,9231$$

$$Y = \bar{y} + b_{yx}(X - \bar{x}) =$$

$$Sr = \sqrt{\frac{1 - r^2}{n - 2}} = 0,2268$$

$$Sb_{yx} = Sr \sqrt{\frac{\sum (Y - \bar{y})^2}{\sum (X - \bar{x})^2}} = 2,5783$$

$$S_{yx} = Sr \sqrt{\sum (Y - \bar{y})^2} = 3,0832$$

$$tr = tb = \frac{r}{Sr} = \frac{b_{yx}}{Sb_{yx}} = 3,0730$$

Вычислите коэффициенты прямолинейной корреляции и регрессии, найдите уравнение регрессии и представьте данные в виде графика.

## ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

Таблица 5 - Вспомогательная таблица для вычисления (коагулянт сернокислое железо)

Номер пары	Значения признаков		Отклонения от средней		Квадраты отклонений		Произведения
	X	Y	(X-x)	(Y-y)	(X-x) <sup>2</sup>	(Y-y) <sup>2</sup>	
1	0,0	0,0	-0,55	-12,37	0,30	152,9344	6,8017
2	0,1	9,6	-0,45	-2,77	0,20	7,6544	1,2450
3	0,2	6,8	-0,35	-5,57	0,12	30,9878	1,9483
4	0,3	8,5	-0,25	-3,87	0,06	14,9511	0,9667
5	0,4	13,1	-0,15	0,73	0,02	0,5378	-0,1100
6	0,5	13,3	-0,05	0,93	0,00	0,8711	-0,0467
7	0,6	16,7	0,05	4,33	0,00	18,7778	0,2167
8	0,7	17,0	0,15	4,63	0,02	21,4678	0,6950
9	0,8	16,8	0,25	4,43	0,06	19,65	1,1083
10	0,9	16,6	0,35	4,23	0,12	17,9211	1,4817
11	1,0	13,8	0,45	1,43	0,20	2,0544	0,6450
12	1,1	16,2	0,55	3,83	0,30	14,6944	2,1083
	6,6	148,4			1,43	302,51	17,06
	$\Sigma X=6,6$	$\Sigma Y=148,4$			$\Sigma(X-x)^2=1,43$	$\Sigma(Y-y)^2=302,51$	$\Sigma 17,06$

$$\begin{array}{ll}
 n= & 12 \\
 x=\sum X \div n & 0,55 \\
 y=\sum Y \div n & 12,37
 \end{array}$$

$$r = \frac{\sum (X - \bar{x})(Y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (X - \bar{x})^2 (Y - \bar{y})^2}} = 0,8202$$

$$b_{yx} = \frac{\sum (X - \bar{x})(Y - \bar{y})}{\sum (X - \bar{x})^2} = 11,9301$$

$$Y = \bar{y} + b_{yx}(X - \bar{x}) =$$

$$Sr = \sqrt{\frac{1 - r^2}{n - 2}} = 0,1809$$

$$Sb_{yx} = Sr \sqrt{\frac{\sum (Y - \bar{y})^2}{\sum (X - \bar{x})^2}} = 2,6309$$

$$S_{yx} = Sr \sqrt{\sum (Y - \bar{y})^2} = 3,1461$$

$$tr = tb = \frac{r}{Sr} = \frac{b_{yx}}{Sb_{yx}} = 4,5346$$

## ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

Таблица 6 - Вспомогательная таблица для вычисления (коагулянт карналлит)

Номер пары	Значения признаков		Отклонения от средней		Квадраты отклонений		Произведения
	X	Y	(X-x)	(Y-y)	(X-x) <sup>2</sup>	(Y-y) <sup>2</sup>	
1	0,0	0,0	-0,55	-3,84	0,30	14,7584	2,1129
2	0,1	1,7	-0,45	-2,14	0,20	4,5867	0,9638
3	0,2	0,8	-0,35	-3,04	0,12	9,2517	1,0646
4	0,3	0,1	-0,25	-3,74	0,06	14,0001	0,9354
5	0,4	0,3	-0,15	-3,54	0,02	12,5434	0,5313
6	0,5	2,7	-0,05	-1,14	0,00	1,3034	0,0571
7	0,6	2,8	0,05	-1,04	0,00	1,0851	-0,0521
8	0,7	4,8	0,15	0,96	0,02	0,9184	0,1438
9	0,8	2,9	0,25	-0,94	0,06	0,89	-0,2354
10	0,9	9,3	0,35	5,46	0,12	29,7934	1,9104
11	1,0	7,9	0,45	4,06	0,20	16,4701	1,8263
12	1,1	12,8	0,55	8,96	0,30	80,2517	4,9271

6,6                  46,1                  1,43                  185,85                  14,19  
 $\Sigma X=6,6$      $\Sigma Y=46,1$                    $\Sigma(X-x)^2=1,43$                    $\sum(Y-y)^2=185,85$                    $\Sigma 14,19$

n=

12

16,30

$$\begin{array}{ll} x = \sum X_i / n & 0,55 \\ y = \sum Y_i / n & 3,84 \end{array}$$

$$r = \frac{\sum (X - \bar{x})(Y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (X - \bar{x})^2 (Y - \bar{y})^2}} = 0,8701$$

$$b_{yx} = \frac{\sum (X - \bar{x})(Y - \bar{y})}{\sum (X - \bar{x})^2} = 9,9196$$

$$Y = \bar{y} + b_{yx}(X - \bar{x}) =$$

$$Sr = \sqrt{\frac{1 - r^2}{n - 2}} = 0,1558$$

$$Sb_{yx} = Sr \sqrt{\frac{\sum (Y - \bar{y})^2}{\sum (X - \bar{x})^2}} = 1,7767$$

$$S_{yx} = Sr \sqrt{\sum (Y - \bar{y})^2} = 2,1246$$

$$tr = tb = \frac{r}{Sr} = \frac{b_{yx}}{Sb_{yx}} = 5,5832$$

Вычислите коэффициенты прямолинейной корреляции и регрессии, найдите уравнение регрессии и представьте данные в виде графика.

Таблица 7 - Вспомогательная таблица для вычисления (коагулянт серпентин)

Номер пары	Значения признаков		Отклонения от средней		Квадраты отклонений		Произведения
	X	Y	(X-x)	(Y-y)	(X-x) <sup>2</sup>	(Y-y) <sup>2</sup>	
1	0,0	0,0	-0,55	-2,38	0,30	5,6803	1,3108
2	0,1	0,3	-0,45	-2,08	0,20	4,3403	0,9375
3	0,2	4,6	-0,35	2,22	0,12	4,9136	-0,7758
4	0,3	2,8	-0,25	0,42	0,06	0,1736	-0,1042
5	0,4	2,3	-0,15	-0,08	0,02	0,0069	0,0125
6	0,5	1,5	-0,05	-0,88	0,00	0,7803	0,0442
7	0,6	2,2	0,05	-0,18	0,00	0,0336	-0,0092
8	0,7	4,2	0,15	1,82	0,02	3,3003	0,2725
9	0,8	4,4	0,25	2,02	0,06	4,07	0,5042
10	0,9	3,9	0,35	1,52	0,12	2,3003	0,5308
11	1,0	0,7	0,45	-1,68	0,20	2,8336	-0,7575
12	1,1	1,7	0,55	-0,68	0,30	0,4669	-0,3758

6,6                  28,6                  1,43                  28,90                  1,59  
 $\Sigma X=6,6$        $\Sigma Y=28,6$        $\sum(X-x)^2=1,43$        $\sum(Y-y)^2=28,9$        $\sum 1,59$

$$n=12$$

$$x=\sum X/n = 0,55$$

$$6,43$$

$$y = \sum Y_{\neq n} \quad 2,38$$

$$r = \frac{\sum (X - \bar{x})(Y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (X - \bar{x})^2 (Y - \bar{y})^2}} = \quad 0,2473$$

$$b_{yx} = \frac{\sum (X - \bar{x})(Y - \bar{y})}{\sum (X - \bar{x})^2} = \quad 1,1119$$

$$Y = \bar{y} + b_{yx}(X - \bar{x}) =$$

$$Sr = \sqrt{\frac{1 - r^2}{n - 2}} = \quad 0,3064$$

$$Sb_{yx} = Sr \sqrt{\frac{\sum (Y - \bar{y})^2}{\sum (X - \bar{x})^2}} = \quad 1,3774$$

$$S_{yx} = Sr \sqrt{\sum (Y - \bar{y})^2} = \quad 1,6471$$

$$tr = tb = \frac{r}{Sr} = \frac{b_{yx}}{Sb_{yx}} = \quad 0,8073$$

Вычислите коэффициенты прямолинейной корреляции и регрессии, найдите уравнение регрессии и представьте данные в виде графика.

## ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

Таблица 8 - Вспомогательная таблица для вычисления (коагулянт – карбонат кальция)

Номер пары	Значения признаков		Отклонения от средней		Квадраты отклонений		Произведения
	X	Y	(X-x)	(Y-y)	(X-x) <sup>2</sup>	(Y-y) <sup>2</sup>	
1	0,0	0,0	-0,55	-0,26	0,30	0,0667	0,1421
2	0,1	0,0	-0,45	-0,26	0,20	0,0667	0,1163
3	0,2	0,0	-0,35	-0,26	0,12	0,0667	0,0904
4	0,3	0,0	-0,25	-0,26	0,06	0,0667	0,0646
5	0,4	0,0	-0,15	-0,26	0,02	0,0667	0,0388
6	0,5	0,0	-0,05	-0,26	0,00	0,0667	0,0129
7	0,6	0,0	0,05	-0,26	0,00	0,0667	-0,0129
8	0,7	0,0	0,15	-0,26	0,02	0,0667	-0,0388
9	0,8	0,0	0,25	-0,26	0,06	0,07	-0,0646
10	0,9	1,8	0,35	1,54	0,12	2,3767	0,5396
11	1,0	0,0	0,45	-0,26	0,20	0,0667	-0,1163
12	1,1	1,3	0,55	1,04	0,30	1,0851	0,5729

$$\sum X = 6,6$$

$$\sum Y = 3,1$$

$$\sum (X - \bar{x})^2 = 1,43$$

$$\sum (Y - \bar{y})^2 = 4,13$$

$$\sum 1,35$$

n=

12

2,43

$$\begin{array}{ll} x = \sum X_i / n & 0,55 \\ y = \sum Y_i / n & 0,26 \end{array}$$

$$r = \frac{\sum (X - \bar{x})(Y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (X - \bar{x})^2 (Y - \bar{y})^2}} = 0,5535$$

$$b_{yx} = \frac{\sum (X - \bar{x})(Y - \bar{y})}{\sum (X - \bar{x})^2} = 0,9406$$

$$Y = \bar{y} + b_{yx}(X - \bar{x}) =$$

$$Sr = \sqrt{\frac{1 - r^2}{n - 2}} = 0,2634$$

$$Sb_{yx} = Sr \sqrt{\frac{\sum (Y - \bar{y})^2}{\sum (X - \bar{x})^2}} = 0,4475$$

$$S_{yx} = Sr \sqrt{\sum (Y - \bar{y})^2} = 0,5352$$

$$tr = tb = \frac{r}{Sr} = \frac{b_{yx}}{Sb_{yx}} = 2,1016$$

### **ПРИЛОЖЕНИЕ 3**

Результат испытаний

Наим.	Гидрол. кислоты, мг- экв/100г	Сумма погл. основ., мг- экв/100г	Емкость катионов, обмена мг- экв/100г	рН <sup>вод</sup>	Водная вытяжка							Сухой остаток, %	
					% мг-экв/100г почвы								
					калий K <sup>+</sup>	натри й Na <sup>+</sup>	кальций Ca <sup>2+</sup>	магний Mg <sup>2+</sup>	хлориды СГ	сульфаты SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	карбонаты CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	бикарбонаты HCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> *	
Обр.1	0,25	40,6	18,0	8,93	0,002 0,061	0,052 2,244	0,02 0,499	0,006 0,251	0,071 2,00	0,0001 0,0011	0,006 0,100	0,079 1,300	0,205
Обр.2	<0,23	36,4	24,0	9,10	0,003 0,077	0,076 3,319	0,01 0,249	0,003 0,126	0,107 3,00	0,00008 0,00085	0,006 0,100	0,085 1,400	0,258
Обр.3	<0,23	41,0	30,0	9,06	0,004 0,096	0,047 2,036	0,02 0,499	0,006 0,251	0,053 1,500	0,00007 0,00075	0,0 0,0	0,061 1,00	0,167
Обр.4	0,35	42,4	36,0	8,68	0,005 0,130	0,088 3,819	0,02 0,499	0,006 0,251	0,036 1,00	0,00028 0,0029	0,0 0,0	0,073 1,200	0,200
Обр.3	<0,23	49,4	64,0	8,92	0,723 18,48	0,150 6,510	0,05 1,247	0,015 0,628	1,314 37,00	0,00002 0,00022	0,006 0,100	0,134 2,200	2,418

Результат испытаний

наименование	Обменные, мг-экв/100г почвы				Фосфор подвиж., мг/кг	Азот нитратный, мг/кг	Азот аммиачный, мг/кг	Нефтепродукты, мг/кг
	Калий	Магний	Кальций	Натрий				
Образец 1	3,546	4,393	2,867	1,590	87,6	<1,0	11,6	360
Образец 2	4,140	2,761	2,494	0,580	123,1	2,6	7,5	18
Образец 3	4,401	3,138	4,863	0,450	93,2	1,4	6,4	73
Образец 4	7,856	4,393	5,985	4,980	70,8	<1,0	4,7	3819
Образец 5	284,225	1,506	2,743	2,590	90,6	9,3	3,0	1600

**РЕЗУЛЬТАТ ИСПЫТАНИЙ**

Наименование показателя	Единица измерения	Метод испытания (обозначение НД)	Обр. №1	Обр. №2	Обр. №3	Обр. №4	Обр. №5
Фосфор поглощенный	мг/кг	ГОСТ 26201-91	87,6	123,1	93,2	70,8	90,6
Калий обменный	ммоль/кг	ГОСТ 26201-91	167,0	195,0	207,5	370,0	13337,0
Азот витаминный	мг/кг	ГОСТ 26183-85	<1,0	2,6	1,4	<1,0	9,3
Азот аммиачный	ммоль/кг	ГОСТ 26189-85	11,6	7,5	6,4	4,7	3,0
Магний обменный	ммоль/100г	ГОСТ 26187-85	8,75	5,5	6,25	8,75	3,0
Кальций обменный	ммоль/100г	ГОСТ 26487-85	5,75	5,0	9,75	12,0	5,5
Натрий обменный	ммоль/100г	ГОСТ 26950-86	1,59	0,58	0,45	4,98	2,59
Гидролитическая кислотность	ммоль/100г	ГОСТ 26212-91	0,25	<0,23	<0,23	0,35	<0,23
Сумма поглощенных оснований	ммоль/100г	ГОСТ 27821-88	40,6	36,4	41,0	42,4	49,4
Емкость катионного обмена	мг.экв/100г	ГОСТ 17.4.4.01-84	18,0	24,0	30,0	36,0	64,0
Водная вытяжка							
pH	ед.рН	ГОСТ 26423-85	8,93	9,10	9,06	8,68	8,92
Калий	ммоль/100г	ГОСТ 26427-85	0,061	0,077	0,096	0,13	18,48
Натрий	ммоль/100г	ГОСТ 26427-85	2,244	3,319	2,036	3,819	6,51
Кальций	ммоль/100г	ГОСТ 26428-85	1,0	0,5	1,0	1,0	2,5
Магний	ммоль/100г	ГОСТ 26428-85	0,5	0,25	0,5	0,5	1,25
Хлориды	ммоль/100г	ГОСТ 26425-85	2,0	3,0	1,5	1,0	37,0
Сульфаты	ммоль/100г	ГОСТ 26426-85	0,00214	0,00171	0,00150	0,00580	0,00043
Карбонаты	ммоль/100г	ГОСТ 26424-85	0,2	0,2	-0,0	0,0	0,2
Бикарбонаты	ммоль/100г	ГОСТ 26424-85	1,3	1,4	-1,0	1,2	2,2
Нефтепродукты	мг/кг	ПНД Ф 16.1:2.21-98	360	18	73	3819	1600

Зам. начальника  
химико-аналитической лаборатории

Заведующая лабораторией  
анализа почв и агрохимикатов

А.А.Заваруев

С.Р.Павлюкова



625007, Российской Федерации, г. Тюмень, ул. 11 км. Ялуторовского тракта, д. 9А  
р/с 40702810267100008578, Тюменское отделение №29 ОАО «Сбербанк России», г. Тюмень,  
БИК 047102651, к/с 3010181080000000651, ИНН 7203236653 КПП 720301001  
Тел/факс: +7(3452) 49-03-17, email: [agroecolog@yandex.ru](mailto:agroecolog@yandex.ru)  
Лицензия Росгидромета № Р/2012/2211/100/Л от 31.10.2012 г.  
Аттестат аккредитации № РОСС RU. 0001.517791 до 09.04.2015г.

Протокол КХА № 2672 от 18.07.2013 г.

Лицензия Росгидромета № Р/2012/2211/100/Л от 31.10.2012 г.

Аттестат аккредитации № РОСС RU. 0001.517791 до 09.04.2015г.

Аттестат аккредитации № РОСС RU. 0001.517791 до 09.04.2015г.

Протокол КХА № 2672 от 18.07.2013 г.

(один лист)

#### Пользовани

- Место отбора - Тымкинское месторождение (Уватский район).
  - Предъявитель (заказчик) - ТюмГАСУ.
  - Адрес предъявителя (заказчика) тел.—
  - Количество образцов (масса) - 1 образец (2,0 кг).
  - Упаковка, маркировка - полиэтиленовый пакет.
  - Шифр образца - №0 (лабор.406).
  - Сопроводительный документ (акт отбора, направление) - акт отбора проб.
  - Дата и время отбора - 14.06.2013 г.
  - Дата получения образцов - 04.07.2013 г.
  - Время проведения испытания - 04.07.2013 г. - 18.07.2013 г.
  - На соответствие требованиям - по согласованию с заказчиком.

## РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА

№ п/п	Компонент	Ед. изм.	Результаты измерений		Нормативные документы на методы выполнения измерений
			Содержание компонента с указанием погрешности	%	
1.	Нефтепродукты	мг/кг	865+216	0,0865	П Н Д Ф 16.1:2.21-98
2.	Массовая доля влаги	%	2,73+0,27	2,73	П Н Д Ф 16.2.2:2.3:3.27
	Массовая доля диоксида кремния	%	95,61+21,99	95,61	П Н Д Ф 16.1:2:2.2:3.65-10
4.	Хлорид - ион	мг/кг	70+7	0,007	П Н Д Ф 16.2.2:2.3:3.28-02
5.	Сульфат-ион	мг/кг	2768+277	0,2768	П Н Д Ф 16.1:2:2.2:3.53-08
6.	pH	ед. pH	9,77+0,10	-	П Н Д Ф 16.2.2:2.3:3.33-02
7.	Натрий	ммоль/ 100г	9,47+0,71	0,2178	ГОСТ 26427-85
8.	Калий	ммоль/ ЮОг	9,91+1,09	0,3875	ГОСТ 26427-85
9.	Свинец	мг/кг	13+4	0,0013	М-МВИ-80-2008
	Цинк	мг/кг	15457±4654	0',01547	М-МВИ-80-2008
11.	Медь	мг/кг	17+5	0,0017	М-МВИ-80-2008
11 +1	Никель	мг/кг	25+8	0,0025	М-МВИ-80-2008
13.	Кадмий	мг/кг	0,30+0,09	0,00003	М-МВИ-80-2008
14.	Кальций	мг/кг	1032+103	0,1032	П Н Д Ф 16.2.2:2.3:3.34-02
15.	Барий	мг/кг	81+24	0,0081	М-МВИ-80-2008
16.	Магний	мг/кг	5521+552	0,5521	П Н Д Ф 16.2.2:2.3:3.34-02

Протокол защищен рельефным и ультрафиолетовым оттиском с ключевым шифром.

Протокол не может быть скопирован без разрешения испытательной лаборатории.

Результаты испытаний распространяются только на представленные образцы.

**Пробоотбор выполнен заказчиком.**

## Начальник ИЛ



И.К.Судакова

испытательная лаборатория  
 ЗАО «Региональный Аналитический Центр»  
 625007, Российской Федерации, г. Тюмень, ул. 11 км. Ялуторовского тракта, д. 9А  
 п/с 40702810267100008578, Тюменское отделение №29 ОАО «Сбербанк России», г. Тюмень,  
 БИК 047102651, к/с 30101810800000000651, ИНН 7203236653 КПП 720301001  
 Тел/факс: +7(3452) 49-03-17, email: agroecolog@yandex.ru  
 Лицензия Росгидромета № Р/2012/2211/100/Л от 31.10.2012 г.  
 Аттестат аккредитации № РОСС RU. 0001.517791 до 09.04.2015г.

Протокол КХА № 2673 от 18.07.2013 г.

(один лист)

1. Объект анализа - Буровой шлам при использовании бурового раствора на углеводородной основе.
2. Место отбора - Тымкинское месторождение (Уватский район).
3. Предъявитель (заказчик) - ТюмГАСУ.
4. Адрес предъявителя (заказчика) тел.—
5. Количество образцов (масса) - 1 образец (2,0 кг).
6. Упаковка, маркировка - полиэтиленовый пакет.
7. Шифр образца - №1 (лабор.407).
8. Сопроводительный документ (акт отбора, направление) - акт отбора проб.
9. Дата и время отбора - 14.06.2013 г.
10. Дата получения образцов - 04.07.2013 г.
11. Время проведения испытания - 04.07.2013 г. - 18.07.2013 г.
12. На соответствие требованиям - по согласованию с заказчиком.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА

№	Компонент	Ед. изм.	Результаты измерений		Нормативные документы на методы выполнения измерений
			Содержание компонента с указанием погрешности	%	
1.	Нефтепродукты	мг/кг	805+201	0,0805	П НД Ф 16.1:2.21-98
	Массовая доля влаги	%	2,57+0,26	2,57	П НД Ф 16.2.2:2.3:3.27
3.	Массовая доля диоксида кремния	%	95,77+22,03	95,77	П НД Ф 16.1:2:2.2:3.65-10
4.	Хлорид - ион	мг/кг	60+6	0,006	П НД Ф 16.2.2:2.3:3.28-02
5.	Сульфат-ион	мг/кг	458+46	0,0458	П НД Ф 16.1:2:2.2:3.53-08
6.	pH	ед. pH	8,36+0,10	-	П НД Ф 16.2.2:2.3:3.33-02
7.	Натрий	ммоль/100г	1,79+0,13	0,0412	ГОСТ 26427-85
8.	Калий	ммоль/100г	6,02+0,66	0,2354	ГОСТ 26427-85
	Свинец	мг/кг	33+10	0,0033	М-МВИ-80-2008
10.	Цинк	мг/кг	122+37	0,0122	М-МВИ-80-2008
11.	Медь	мг/кг	21+6	0,0021	М-МВИ-80-2008
12.	Никель	мг/кг	23+7	0,0023	М-МВИ-80-2008
13.	Кадмий	мг/кг	0,40+0,12	0,00004	М-МВИ-80-2008
14.	Кальций	мг/кг	6240+624	0,624	П НД Ф 16.2.2:2.3:3.34-02
15.	Барий	мг/кг	124,6+37,4	0,01246	М-МВИ-80-2008
16.	Магний	мг/кг	5947+495	0,5947	П НД Ф 16.2.2:2.3:3.34-02

Протокол защищен рельефным и ультрафиолетовым оттиском с ключевым шифром.

Протокол не может быть скопирован без разрешения испытательной лаборатории.

Результаты испытаний распространяются только на представленные образцы.

Пробоотбор выполнен заказчиком.

Начальник ИЛ



И.К. Судакова

**Испытательная лаборатория**  
**ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО**  
**«Региональный Аналитический Центр»**  
 625007, Российская Федерация, г.Тюмень, ул. 11 км. Ялуторовского тракта, д. 9А  
 р/с 40702810267100008578, Западно-Сибирский банк ОАО «Сбербанк России», г.Тюмень,  
 БИК 047102651, к/с 3010181080000000651, ИНН 7203236653 КПП 720301001  
 Тел/факс: +7(3452) 49-03-17, email: [agroecolog@yandex.ru](mailto:agroecolog@yandex.ru)  
Аттестат акредитации № РОСС RU. 0001.517791 до 09.04.2015г.

Протокол КХА № 427 от 03.04.2012 г.  
(один лист)

- 1 Объект анализа - Отход (буровой шлам).
- 2 Место отбора - Тюменская область, Уватский район.
- 3 Предъявитель (заказчик) - ФГБОУ ВПО ТюмГАСУ.
- 4 Адрес предъявителя (заказчика) тел.—
- 5 Количество образцов (масса) - 1 образец (0,1 кг).
- 6 Упаковка, маркировка - полиэтиленовый пакет.
- 7 Шифр образца - № 3 (лабор. 159).
- 8 Сопроводительный документ (акт отбора, направление) - акт отбора № 3.
- 9 Дата и время отбора - октябрь 2010 г., 14 ч 00 мин.
- 10 Дата получения образцов - 16.03.2012 г.
- 11 Время проведения испытания - 16.03.2012 г. - 03.04.2012 г.
- 12 На соответствие требованиям - по согласованию с заказчиком.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА

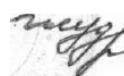
Наименование определяемого показателя	ед. изм.	Содержание показателя с указанием погрешности	НД на метод испытания
pH (водная вытяжка)	ед.рН	8,12±0,10	ГОСТ 26423-85
Обменный натрий	ммоль/ЮОг	0,56±0,10	ГОСТ 26950-86
Ион карбоната	ммоль/ЮОг	< 0,1	ГОСТ 26424-85
Ион бикарбоната	ммоль/ЮОг	0,24±0,02	ГОСТ 26424-85
Ион хлорида	ммоль/ЮОг	0,19±0,03	ГОСТ 26426-85
Ион сульфата	ммоль/ЮОг	0,73±0,07	ГОСТ 26426-85
Натрий	ммоль/ЮОг	0,118±0,009	ГОСТ 26427-85
Калий	ммоль/ЮОг	0,403±0,040	ГОСТ 26427-85
Кальций	ммоль/ЮОг	0,25±0,03	ГОСТ 26428-85
Магний	ммоль/ЮОг	0,25±0,03	ГОСТ 26428-85

Протокол не может быть скопирован без разрешения испытательной лаборатории.

Результаты испытаний распространяются только на представленные образцы.

Пробоотбор выполнен заказчиком.

Начальник ИЛ

 И.К. Судакова

**ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО**

**«Региональный Аналитический Центр»**

625007, Российская Федерация, г.Тюмень, ул. 11 км. Ялуторовского тракта, д. 9А

р/с 40702810267100008578, Западно-Сибирский банк ОАО «Сбербанк России», г.Тюмень,

БИК 047102651, к/с 30101810800000000651, ИНН 7203236653 КПП 720301001

Тел/факс: +7(3452) 49-03-17, email: agroecolog@yandex.ru

Аттестат аккредитации № РОСС RU. 0001.517791 до 09.04.2015г.

**Протокол КХА № 431 от 03.04.2012 г.**

(один лист)

- 1 Объект анализа - Отход (буровой шлам).
- 2 Место отбора - Тюменская область. Уватский район.
- 3 Предъявитель (заказчик) - ФГБОУ ВПО ТюмГАСУ.
- 4 Адрес предъявителя (заказчика) тел.—
- 5 Количество образцов (масса) - 1 образец (0,1 кг).
- 6 Упаковка, маркировка - полиэтиленовый пакет.
- 7 Шифр образца - № 7 (лабор. 163).
- 8 Сопроводительный документ (акт отбора, направление) - акт отбора № 7.
- 9 Дата и время отбора - октябрь 2010 г., 14 ч 00 мин.
- 10 Дата получения образцов - 16.03.2012 г.
- 11 Время проведения испытания - 16.03.2012 г. - 03.04.2012 г.
- 12 На соответствие требованиям - по согласованию с заказчиком.

**РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА**

<b>Наименование определяемого показателя</b>	<b>ед. изм.</b>	<b>Содержание показателя с указанием погрешности</b>	<b>НД на метод испытания</b>
рН (водная вытяжка)	ед.рН	9,13±0,10	ГОСТ 26423-85
Обменный натрий	ммоль/100г	0,72±0,10	ГОСТ 26950-86
Ион карбоната	ммоль/ЮОг	0,21±0,02	ГОСТ 26424-85
Ион бикарбоната	ммоль/100г	0,49±0,05	ГОСТ 26424-85
Ион хлорида	ммоль/ЮОг	0,18±0,03	ГОСТ 26426-85
Ион сульфата	ммоль/ЮОг	0,55±0,06	ГОСТ 26426-85
Натрий	ммоль/ЮОг	0,120±0,009	ГОСТ 26427-85
Калий	ммоль/ЮОг	0,340±0,0340	ГОСТ 26427-85
Кальций	ммоль/ЮОг	0,38±0,05	ГОСТ 26428-85
Магний	ммоль/ЮОг	< 0,10	ГОСТ 26428-85

Протокол не может быть скопирован без разрешения испытательной лаборатории.

Результаты испытаний распространяются только на представленные образцы.

Пробоотбор выполнен заказчиком.

Начальник ИЛ

И.К. Судакова

Испытательная лаборатория  
ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
«Региональный Аналитический Центр»

625007, Российская Федерация, г.Тюмень, ул. 11 км. Ялуторовского тракта, д. 9А  
р/с 40702810267100008578, Западно-Сибирский банк ОАО «Сбербанк России», г.Тюмень,  
БИК 047102651, к/с 3010181080000000651, ИНН 7203236653 КПП 720301001  
Тел/факс: +7(3452) 49-03-17, email: [agroecolog@yandex.ru](mailto:agroecolog@yandex.ru)

Аттестат аккредитации № РОСС RU. 0001.517791 до 09.04.2015г.

Протокол КХА № 429 от 03.04.2012 г.

(один лист)

- 1 Объект анализа - Отход (буровой шлам).
- 2 Место отбора - Тюменская область, Уватский район.
- 3 Предъявитель (заказчик) - ФГБОУ ВПО ТюмГАСУ.
- 4 Адрес предъявителя (заказчика) тел.—
- 5 Количество образцов (масса) - 1 образец (0,1 кг).
- 6 Упаковка, маркировка - полиэтиленовый пакет.
- 7 Шифр образца - № 5 (лабор. 161).
- 8 Сопроводительный документ (акт отбора, направление) - акт отбора № 5.
- 9 Дата и время отбора - октябрь 2010 г., 14 ч 00 мин.
- 10 Дата получения образцов - 16.03.2012 г.
- 11 Время проведения испытания - 16.03.2012 г. - 03.04.2012 г.
- 12 На соответствие требованиям - по согласованию с заказчиком.

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА

Наименование определяемого показателя	ед. изм.	Содержание показателя с указанием погрешности	НД на метод испытания
pH (водная вытяжка)	ед.рН	7,96±0,10	ГОСТ 26423-85
Обменный натрий	ммоль/ЮОг	0,50±0,10	ГОСТ 26950-86
Ион карбоната	ммоль/ЮОг	<0,1	ГОСТ 26424-85
Ион бикарбоната	ммоль/ЮОг	0,16±0,02	ГОСТ 26424-85
Ион хлорида	ммоль/ЮОг	0,14±0,02	ГОСТ 26426-85
Ион сульфата	ммоль/ЮОг	0,69±0,07	ГОСТ 26426-85
Натрий	ммоль/ЮОг	0,083±0,006	ГОСТ 26427-85
Калий	ммоль/ЮОг	0,414±0,041	ГОСТ 26427-85
Кальций	ммоль/ЮОг	0,25±0,03	ГОСТ 26428-85
Магний	ммоль/ЮОг	0,25±0,03	ГОСТ 26428-85

Протокол не может быть скопирован без разрешения испытательной лаборатории.

Результаты испытаний распространяются только на представленные образцы.

Пробоотбор выполнен заказчиком.

Начальник ИЛ

И. К. Судакова

**Испытательная лаборатория**  
**ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО**  
**«Региональный Аналитический Центр»**  
 625007, Российская Федерация, г.Тюмень, ул. 11 км. Ялуторовского тракта, д. 9А  
 р/с 40702810267100008578, Западно-Сибирский банк ОАО «Сбербанк России», г.Тюмень,  
 БИК 047102651, к/с 3010181080000000651, ИНН 7203236653 КПП 720301001  
 Тел/факс: +7(3452) 49-03-17, email: [agroecolog@yandex.ru](mailto:agroecolog@yandex.ru)  
Аттестат аккредитации № РОСС RU. 0001.517791 до 09.04.2015г.

---

Протокол КХА № 426 от 03.04.2012 г.  
(один лист)

- 1 Объект анализа - Отход (буровой шлам).
- 2 Место отбора - Тюменская область, Уватский район.
- 3 Предъявитель (заказчик) - ФГБОУ ВПО ТюмГАСУ.
- 4 Адрес предъявителя (заказчика) тел.—
- 5 Количество образцов (масса) - 1 образец (ОД кг).
- 6 Упаковка, маркировка - полиэтиленовый пакет.
- 7 Шифр образца - № 2 (лабор. 158).
- 8 Сопроводительный документ (акт отбора, направление) - акт отбора № 2.
- 9 Дата и время отбора - октябрь 2010 г., 14 ч 00 мин.
- 10 Дата получения образцов - 16.03.2012 г.
- 11 Время проведения испытания - 16.03.2012 г. - 03.04.2012 г.
- 12 На соответствие требованиям - по согласованию с заказчиком.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА

Наименование определяемого показателя -	ед. изм.	Содержание показателя с указанием погрешности	НД на метод испытания
pH (водная вытяжка)	ед.рН	6,77±0,10	ГОСТ 26423-85
Обменный натрий	ммоль/ЮОг	<0,25	ГОСТ 26950-86
Ион карбоната	ммоль/ЮОг	<0,10	ГОСТ 26424-85
Ион бикарбоната	ммоль/ЮОг	0,17±0,02	ГОСТ 26424-85
Ион хлорида	ммоль/ЮОг	0,17±0,03	ГОСТ 26426-85
Ион сульфата	ммоль/ЮОг	0,61±0,06	ГОСТ 26426-85
Натрий	ммоль/ЮОг	0,050±0,004	ГОСТ 26427-85
Калий	ммоль/ЮОг	0,089±0,009	ГОСТ 26427-85
Кальций	ммоль/ЮОг	0,25±0,03	ГОСТ 26428-85
Магний	ммоль/ЮОг	<0,10	ГОСТ 26428-85

Протокол не может быть скопирован без разрешения испытательной лаборатории.

Результаты испытаний распространяются только на представленные образцы.

Пробоотбор выполнен заказчиком.

Начальник ИЛ

И.К. Судакова

Испытательная лаборатория  
**ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО**  
 «Региональный Аналитический Центр»  
 625007, Российская Федерация, г.Тюмень, ул. 11 км. Ялutorовского тракта, д. 9А  
 р/с 40702810267100008578, Западно-Сибирский банк ОАО «Сбербанк России», г.Тюмень,  
 БИК 047102651, к/с 3010181080000000651, ИНН 7203236653 КПП 720301001  
 Тел/факс: +7(3452) 49-03-17, email: [agroecolog@yandex.ru](mailto:agroecolog@yandex.ru)  
 Аттестат аккредитации № РОСС RU. 0001.517791 до 09.04.2015г.

---

Протокол КХА № 428 от 03.04.2012 г.  
(один лист)

- 1 Объект анализа - Отход (буровой шлам).
- 2 Место отбора - Тюменская область, Уватский район.
- 3 Предъявитель (заказчик) - ФГБОУ ВПО ТюмГАСУ.
- 4 Адрес предъявителя (заказчика) тел.—
- 5 Количество образцов (масса) - 1 образец (0,1 кг).
- 6 Упаковка, маркировка - полиэтиленовый пакет.
- 7 Шифр образца - № 4 (лабор. 160).
- 8 Сопроводительный документ (акт отбора, направление) - акт отбора № 4.
- 9 Дата и время отбора - октябрь 2010 г., 14 ч 00 мин.
- 10 Дата получения образцов - 16.03.2012 г.
- 11 Время проведения испытания - 16.03.2012 г. - 03.04.2012 г.
- 12 На соответствие требованиям - по согласованию с заказчиком.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА

Наименование определяемого показателя	ед. изм.	Содержание показателя с указанием погрешности	НД на метод испытания
pH (водная вытяжка)	ед.рН	7,45±0,10	ГОСТ 26423-85
Обменный натрий	ммоль/ЮОг	2,29±0,50	ГОСТ 26950-86
Ион карбоната	ммоль/ЮОг	< 0,10	ГОСТ 26424-85
Ион бикарбоната	ммоль/ЮОг	0,46±0,05	ГОСТ 26424-85
Ион хлорида	ммоль/ЮОг	0,17±0,03	ГОСТ 26426-85
Ион сульфата	ммоль/ЮОг	< 0,50	ГОСТ 26426-85
Натрий	ммоль/ЮОг	0,130±0,010	ГОСТ 26427-85
Калий	ммоль/ЮОг	0,044±0,004	ГОСТ 26427-85
Кальций	ммоль/ЮОг	0,25±0,03	ГОСТ 26428-85
Магний	ммоль/ЮОг	< 0,10	ГОСТ 26428-85

Протокол не может быть скопирован без разрешения испытательной лаборатории.

Результаты испытаний распространяются только на представленные образцы.

Пробоотбор выполнен заказчиком.

Начальник ИЛ

^ i ^ / И.К. Судакова

**Испытательная лаборатория  
ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
«Региональный Аналитический Центр»**

625007, Российской Федерации, г.Тюмень, ул. 11 км. Ялуторовского тракта, д. 9А  
р/с 40702810267100008578, Западно-Сибирский банк ОАО «Сбербанк России», г.Тюмень,  
БИК 047102651, к/с 3010181080000000651, ИНН 7203236653 КПП 720301001  
Тел/факс: +7(3452) 49-03-17, email: [agroecolog@yandex.ru](mailto:agroecolog@yandex.ru)

Аттестат аккредитации № РОСС РУ. 0001.517791 до 09.04.2015г.

**Протокол КХА № 432 от 03.04.2012 г.**

(один лист)

- 1 Объект анализа - Отход (буровой шлам).
- 2 Место отбора - Тюменская область, Уватский район.
- 3 Предъявитель (заказчик) - ФГБОУ ВПО ТюмГАСУ.
- 4 Адрес предъявителя (заказчика) тел.—
- 5 Количество образцов (масса) - 1 образец (0,1 кг).
- 6 Упаковка, маркировка - полиэтиленовый пакет.
- 7 Шифр образца - № 8 (лабор. 164).
- 8 Сопроводительный документ (акт отбора, направление) - акт отбора №8.
- 9 Дата и время отбора - октябрь 2010 г., 14 ч 00 мин.
- 10 Дата получения образцов - 16.03.2012 г.
- 11 Время проведения испытания - 16.03.2012 г. - 03.04.2012 г.
- 12 На соответствие требованиям - по согласованию с заказчиком.

**РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА**

<b>Наименование определяемого показателя</b>	<b>ед. изм.</b>	<b>Содержание показателя с указанием погрешности</b>	<b>НД на метод испытания</b>
рН (водная вытяжка)	ед.рН	8,42±0,10	ГОСТ 26423-85
Обменный натрий	ммоль/100г	1,24±0,50	ГОСТ 26950-86
Ион карбоната	ммоль/ЮОг	< 0,10	ГОСТ 26424-85
Ион бикарбоната	ммоль/100г	0,25±0,03	ГОСТ 26424-85
Ион хлорида	ммоль/ЮОг	0,18±0,03	ГОСТ 26426-85
Ион сульфата	ммоль/ЮОг	0,64±0,06	ГОСТ 26426-85
Натрий	ммоль/ЮОг	0,130±0,010	ГОСТ 26427-85
Калий	ммоль/ЮОг	0,360±0,036	ГОСТ 26427-85
Кальций	ммоль/ЮОг	0,75±0,09	ГОСТ 26428-85
Магний	ммоль/ЮОг	<0,10	ГОСТ 26428-85

Протокол не может быть скопирован без разрешения испытательной лаборатории.

Результаты испытаний распространяются только на представленные образцы.

Пробоотбор выполнен заказчиком.

Начальник ИЛ

И.К. Судакова

## ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Результаты дисперсионного анализа вегетационно-полевого опыта за 2008-2009 гг

Таблица 1 - Влияние вариантов рекультивации БШ на урожай зеленой массы донника желтого, г/сосуд (2008 г)

№ варианта	Варианты	2008 г						$\Sigma$	хср
		1	2	3	4	5	6		
1	БШ (контроль)	73,9	64,3	78,1	62,5	70,6	58,3	407,7	67,95
2	БШ + ризотрофин	86,4	78,3	82,9	85,6	81,1	87,2	501,5	83,58
3	БШ + ризотрофин + нефтедеструктор	81,2	92,2	85,1	84,6	89,3	93,1	525,5	87,58
4	БШ + фосфогипс	125,9	134,1	123,2	129,1	127,5	132,3	772,1	128,68
5	БШ + фосфогипс + ризотрофин	156,8	153,4	164,9	158,3	163,3	152,8	949,5	158,25
6	БШ + фосфогипс + ризотрофин + нефтедеструктор	197,1	205,6	200,6	189,3	208,1	203,1	1203,8	200,63
7	БШ + фосфогипс + ризотрофин + нефтедеструктор + торф	219,3	226,3	228,4	215,7	220,1	218,8	1328,6	221,43
8	БШ + ризотрофин + нефтедеструктор + торф	93,4	105,1	107,6	109,3	91,4	96,8	603,6	100,60
							6292,3		131,09

Таблица 2 - Результаты дисперсионного анализа

Дисперсия	Сумма квадратов	Степени свободы	Средний квадрат	Fф	F05
общая	138146,22	47			
вариантов	136845,98	7	19549,43	601,4098	2,25
остаток	1300,24	40	32,51		

HCP<sub>05</sub>=6,67

HCP<sub>05(5%)</sub>=5,08

Таблица 3 - Влияние вариантов рекультивации БШ на урожай зеленой массы донника желтого, г/сосуд (2009 г)

№ варианта	Варианты	2009 г						Σ	хср	хср за 2 года	К контролю
		1	2	3	4	5	6				
1	БШ (контроль)	84,2	76,4	89,2	79,3	71,1	69,3	469,50	78,25	78,25	0
2	БШ + ризотрофин	99,7	85,9	87,4	95,9	82,6	92,6	544,10	90,68	90,68	90,68
3	БШ + ризотрофин + нефтедеструктор	90,2	86,7	100,4	84,7	95,2	92,6	549,80	91,63	91,63	91,63
4	БШ + фосфогипс	131,9	127,9	134,3	130,9	140,5	125,1	790,60	131,77	131,77	131,77
5	БШ + фосфогипс + ризотрофин	168,3	159,2	161,4	171,2	165,3	170,7	996,10	166,02	166,02	166,02
6	БШ + фосфогипс + ризотрофин + нефтедеструктор	210,9	207,1	199,6	205,3	201,8	213,1	1237,80	206,30	206,30	206,30
7	БШ + фосфогипс + ризотрофин + нефтедеструктор + торф	227,3	233,8	226,6	218,4	228,9	230,9	1365,90	227,65	227,65	227,65
8	БШ + ризотрофин + нефтедеструктор + торф	105,2	98,3	100,3	111,8	115,7	109,2	640,50	106,75	106,75	106,75
								6594,3	137,38		

Таблица 4 – Результаты дисперсионного анализа

Дисперсия	Сумма квадратов	Степени свободы	Средний квадрат	Fф	F05
общая	136178,89	47			
вариантов	134748,58	7	19249,80	538,3392	2,25
остаток	1430,31	40	35,76		

$HCP_{05}=6,99$

$HCP_{05(\%)}=5,09$

Таблица 5 - Влияние вариантов рекультивации БШ на урожай зеленой массы люцерны синегибридной, г/сосуд (2008 г)

№ варианта	Варианты	2008 г						$\Sigma$	хср
		1	2	3	4	5	6		
1	БШ (контроль)	105,6	90,5	111,8	93,7	87,9	98,5	588	98,00
2	БШ + ризотрофин	158,2	165,2	170,9	163,3	156,4	154,9	968,9	161,48
3	БШ + ризотрофин + нефтедеструктор	189,1	183,3	194,2	185,1	179,9	188,1	1119,7	186,62
4	БШ + фосфогипс	197,3	205,5	199,8	191,8	203,2	201,7	1199,3	199,88
5	БШ + фосфогипс + ризотрофин	225,1	227,3	233,2	219,2	220,2	229,3	1354,3	225,72
6	БШ + фосфогипс + ризотрофин + нефтедеструктор	218,1	224,8	232,6	226,8	238,5	235,9	1376,7	229,45
7	БШ + фосфогипс + ризотрофин + нефтедеструктор + торф	257,2	243,1	253,9	237,6	249,6	245,2	1486,6	247,77
8	БШ + ризотрофин + нефтедеструктор + торф	180,7	185,3	190,1	193,9	187,5	182,6	1120,1	186,68
								9213,6	191,95

Таблица 6 – Результаты дисперсионного анализа

Дисперсия	Сумма квадратов	Степени свободы	Средний квадрат	Fф	F05
общая	94884,4	47			
вариантов	93215,27	7	13316,47	319,12	2,25
остаток	1669,13	40	41,73		

HCP<sub>05</sub>=7,55

HCP<sub>05(%)</sub>=3,93

Таблица 7 - Влияние вариантов рекультивации БШ на урожай зеленой массы люцерны синегибридной, г/сосуд (2009 г)

№ варианта	Варианты	2009 г						$\Sigma$	хср	хср (за 2 года)	к контролю
		1	2	3	4	5	6				
1	БШ (контроль)	86,3	90,7	89,5	98,8	82,4	106,6	554,3	92,38	92,38	0,00
2	БШ + ризотрофин	169,7	174,9	164,4	171,6	178,6	159,8	1019	169,83	169,83	169,83
3	БШ + ризотрофин + нефтедеструктор	186,6	184,4	198,7	188,1	193,6	190,2	1141,6	190,27	190,27	190,27
4	БШ + фосфогипс	202,4	199,8	200,6	209,2	197,4	205,6	1215	202,50	202,50	202,50
5	БШ + фосфогипс + ризотрофин	233,3	236,2	229,2	238,7	230,4	226,6	1394,4	232,40	232,40	232,40
6	БШ + фосфогипс + ризотрофин + нефтедеструктор	241,1	232	228,3	243,6	235,4	233,7	1414,1	235,68	235,68	235,68
7	БШ + фосфогипс + ризотрофин + нефтедеструктор + торф	257,3	248,4	250,2	244,3	254,9	249,7	1504,8	250,80	250,80	250,80
8	БШ + ризотрофин + нефтедеструктор+ торф	191,3	187,8	195,6	192,8	189,7	199,05	1156,25	192,71	192,71	192,71
								9399,45	195,82		

Таблица 8 – Результаты дисперсионного анализа

Дисперсия	Сумма квадратов	Степени свободы	Средний квадрат	Fф	F05
общая	105769,92	47			
вариантов	104457,46	7	14922,49	454,79	2,25
остаток	1312,46	40	32,81		

HCP<sub>05</sub>=6,70

HCP<sub>05(%)</sub>=3,42

Таблица 9 - Влияние вариантов рекультивации БШ на урожай зеленой массы овсяницы красной, г/сосуд (2008 г)

№ варианта	Варианты	2008 г						$\Sigma$	Хср
		1	2	3	4	5	6		
1	БШ (контроль)	38,7	43,7	45,3	48,6	40,1	49,7	266,1	44,35
2	БШ + мизорин	52,8	61,6	63,3	55,9	59,6	57,6	350,8	58,47
3	БШ + мизорин + нефтедеструктор	102,3	95,2	86,2	92,8	89,1	96,7	562,3	93,72
4	БШ + фосфогипс	124,9	129,3	121,6	126,8	132,9	119,3	754,8	125,80
5	БШ + фосфогипс + мизорин	145,8	158,1	149,9	152,7	140,4	151,1	898	149,67
6	БШ + фосфогипс + мизорин + нефтедеструктор	157,3	155,4	148,1	150,9	161,7	163,9	937,3	156,22
7	БШ + фосфогипс + мизорин + нефтедеструктор + торф	203,6	201,8	210,7	206,9	198,8	196,6	1218,4	203,07
8	БШ + мизорин + нефтедеструктор + торф	95,8	90,9	100,8	101,3	92,6	95,8	577,2	96,20
								5564,9	115,94

Таблица 10 – Результаты дисперсионного анализа

Дисперсия	Сумма квадратов	Степени свободы	Средний квадрат	Fф	F05
общая	119610,43	47			
вариантов	118558,98	7	16937,00	644,33	2,25
остаток	1051,45	40	26,29		

HCP<sub>05</sub>=5,99

HCP<sub>05(%)</sub>=5,17

Таблица 11 - Влияние вариантов рекультивации БШ на урожай зеленой массы овсяницы красной, г/сосуд (2009 г)

№ варианта	Варианты	2009 г						$\Sigma$	Хср	Хср за 2 г	к контр
		1	2	3	4	5	6				
1	БШ (контроль)	49,8	46,7	41,9	60,3	53,8	44,7	297,2	49,53	49,53	0
2	БШ + мизорин	55,8	67,3	52,7	61,4	57,8	65,3	360,3	60,05	60,05	60,05
3	БШ + мизорин + нефтедеструктор	92,8	108,3	98,1	90,9	95,2	100,1	585,4	97,57	97,57	97,57
4	БШ + фосфогипс	129,8	140,6	135,9	138,7	126,5	131,6	803,1	133,85	133,85	133,85
5	БШ + фосфогипс + мизорин	150,3	151,7	164,8	147,9	149,8	158,7	923,2	153,87	153,87	153,87
6	БШ + фосфогипс + мизорин + нефтедеструктор	157,8	165,7	156,4	160,8	170,4	159,7	970,8	161,80	161,80	161,80
7	БШ + фосфогипс + мизорин + нефтедеструктор + торф	206,3	209,1	199,2	201,3	210,4	213,6	1239,9	206,65	206,65	206,65
8	БШ + мизорин + нефтедеструктор + торф	106,2	101,8	111,7	97,1	94,9	108,6	620,3	103,38	103,38	103,38
								5800,2	120,84		

Таблица 12 - Результаты дисперсионного анализа

Дисперсия	Сумма квадратов	Степени свободы	Средний квадрат	Fф	F05
общая	105769,92	47			
вариантов	104457,46	7	14922,49	454,79	2,25
остаток	1312,46	40	32,81		

HCP<sub>05</sub>=7,04

HCP<sub>05(%)</sub>=5,82



Рисунок 1 – Варианты рекультивации БШ (донник желтый)