



**МИННО-ГЕОЛОЖКИ УНИВЕРСИТЕТ
"СВ. ИВАН РИЛСКИ"**

ГЕОЛОГОПРОУЧВАТЕЛЕН ФАКУЛТЕТ

КАТЕДРА "ИНЖЕНЕРНА ГЕОЕКОЛОГИЯ"

маг. инж. Марина Валентинова Николова

**РЕКУЛТИВАЦИЯ НА ТЕРЕНИ,
СЪДЪРЖАЩИ ТОКСИЧНИ ЕЛЕМЕНТИ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за присъждане на образователна и научна степен „Доктор”

Шифър и наименование на научната специалност:

02.22.05 „Системи и устройства за опазване на околната среда”

Научен консултант: проф. дбн Стоян Грудев

София, 2015

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от разширен катедрен съвет на катедра „Инженерна геоекология”, Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“ – София.

Пълният обем на дисертацията е 173 страници, 42 таблици и 58 фигури. Използваната литература обхваща 169 заглавия на кирилица и латиница. Дисертацията се състои от увод и глави обхващащи: литературен обзор, цели и задачи на дисертационния труд, материали и методи, резултати и обсъждане, изводи и научно-приложни приноси, списък на таблици, фигури и литературни източници, и списък с публикациите по темата на дисертацията.

Публичната защита на дисертационния труд ще се състои на открито заседание пред научно жури, назначено от Ректора на МГУ „Св. Иван Рилски” на 29.04.2015 г. (сряда) от 14:00 часа в зала 204б в сградата на МТФ и МЕМФ, МГУ „Св. Иван Рилски”, гр. София на заседание на научното жури в състав:

1. Проф. дбн Стоян Николов Грудев – МГУ, катедра ИГЕ
2. Проф. дбн Мария Богомилова Ангелова - Институт по Микробиология, БАН
3. Проф. дбн Игнат Радославов Абрашев - Институт по Микробиология, БАН
4. Проф. дбн Димитър Николов Колев – СУ, катедра Биохимия
5. Доц. д-р Димитър Янков Мочев - МГУ, катедра ОРС

Резервни членове:

1. Проф. д-р Иван Михайлов Нишков – МГУ, катедра ОРС
2. Проф. д-р Томас Нубар Керестеджиян – Геологически институт, БАН

Автор: маг. инж. Марина Валентинова Николова

Заглавие: Рекултивация на терени, съдържащи токсични елементи

Научен консултант: Проф. дбн Стоян Николов Грудев

Материалите във връзка с предстоящата защита са на разположение на заинтересованите лица в сектор „Следдипломна квалификация”.

Печат: Издателска къща „Св. Иван Рилски”

I. Увод

Голяма част от промишлените операции за добив и преработване на минерални суровини са свързани с отделянето на огромни количества твърди отпадъци, които се депонират на насипища (халди, отвали) или в отпадъкохранилища. Тези отпадъци в редица случаи съдържат токсични компоненти (главно тежки метали, арсен, радионуклеиди), които в резултат на химични и биологични процеси преминават в съответните разтворими форми и по този начин могат не само да проявяват своята токсичност, но и да мигрират на големи разстояния, замърсявайки разнообразни водни и сухоземни екосистеми и оказвайки токсичен ефект върху техните обитатели. Особено опасен екологичен проблем от този тип представлява генерирането на кисели дренажни води в редица действащи и/или изоставени рудници с високо съдържание на пирит и други сулфидни минерали. Главната роля в този процес се осъществява от различни ацидофилни хемолитотрофни бактерии, които окисляват сулфидните минерали и някои междинни продукти от трансформациите им (главно феро йони, елементарна сяра, четиривалентен уран), като използват енергията, отделена при тези екзергонични реакции, за удовлетворяването на жизнените си потребности.

Мезофилните бактерии *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* и *Acidithiobacillus thiooxidans* са най-типичните микроорганизми, участващи в генерирането на такива води, но и редица други микроорганизми, включително някои термофилни хемолитотрофни бактерии и дори някои хетеротрофни микроорганизми вземат участие в тези процеси.

Особено опасен екологичен проблем представлява факта, че твърде често, дори след ефикасно осъществена рекултивация в съответния обект, в рекултивираните системи от този тип продължава съществуването, макар и на сравнително по-малочислени популации, на микроорганизми, способни да привеждат в разтворими форми уран и редица радионуклиди от неговото разпадане, както и редица други токсични елементи, като тежки метали и арсен. Предотвратяването на жизнената дейност на тези опасни от екологична гледна точка микроорганизми е много трудно, поради голямото видово разнообразие и специфични особености на различните представители на микрофлората, обитаваща този тип екосистеми, особено в урановите находища.

Този сложен за решаване проблем се задълбочава от факта, че в редица случаи стремежът на хората е не потискането, а напротив – стимулирането на развитието и активността на ацидофилните хемолитотрофни бактерии, обитаващи урановите находища с високо съдържание на сулфиди, особено на

пирит. Понастоящем значителна част от световния добив на уран е свързана с бактериално окисление на неразтворимия в сяркокисела среда четиривалентен уран до разтворимия шествалентен. Механизмите на това окисление са добре проучени, независимо от факта, че научните дискусии относно някои фундаментални процеси, като характера на електронния транспорт при окислението на урана, произхода на химичната енергия, трансформирана в аденозин трифосфат (АТФ) от съответните хемолитотрофни бактерии, осъществяването на бактериалното окисление в анаеробни условия с използване на фери йони като електронен акцептор, както и относно редица други съществени процеси, са особено интензивни понастоящем. Установена е и ролята на някои микроорганизми, продуциращи прекиси, при излугването на уран в алкална среда, от руди с високо съдържание на карбонати.

Рекултивацията на опробваните уранови находища, особено на тези с високо съдържание сулфиди, главно пирит, до голяма степен е насочена върху огромните насипища от минни отпадъци, включително бедни и извънбалансови руди, които се обитават от естествени популации на ацидофилни хемолитотрофни бактерии. Рекултивацията на тези насипища е свързана с промяна на редица основни екологични фактори, като рН, степен на аерираност, наличие на биологично разградима органика, формиране на почвено покритие със съответната микрофлора и даващо възможност за развитие на подходяща растителност. При всички случаи тази дейност е свързана с инхибиране в значителна степен на активността на естествената, предимно хемолитотрофна, микрофлора на съответните насипища. Ефикасното осъществяване на тази дейност е основата, на която се основава успешната рекултивация в съответните уранови находища.

Настоящата дисертация е свързана с някои проблеми, представляващи съществен интерес с оглед рекултивацията на терени, замърсени с токсични елементи. Като типичен обект в това отношение са избрани насипища от минни отпадъци, съществуващи за продължителен период от време в урановото находище Курило. Тези насипища, съдържащи големи количества сулфидни минерали, главно пирит, и остатъчни концентрации от уран и други радионуклиди (включително особено опасния радий), са обитавани от многочислена и разнообразна микрофлора, състояща се главно от хемолитотрофни бактерии. Жизнената дейност на тези бактерии, свързана с окислението на сулфидите и други неорганични източници на енергия, както и сравнително обилните валежи в този район, са довели до интензивно генериране на силно замърсени кисели дренажни води, което, от своя страна, е причинило сериозно замърсяване на почвите и водните екосистеми, разположени в близост с

насипищата от минни отпадъци. Освен това, част от разтворените замърсители, постъпващи чрез дренажните води в системата от дерета, разположени около насипищата, чрез малката рекичка Тейна са достигнали до река Искър и чрез нея са мигрирали на значителни разстояния от обекта.

Поради характера на изложената по-горе информация относно екологичните проблеми, свързани с насипищата от токсични минни отпадъци в находище Курило, особено внимание в представената дисертация е отделено именно на процеса на генериране на кисели дренажни води в обекта, както и на прилагането на различни методи за предотвратяване на този процес. В тази насока подробно е изследвана възможността за използването на предварително пречистена активна утайка от пречиствателна инсталация за битови води при формирането на ефикасно почвено покритие върху минни отпадъци от находището. Разработеният в резултат на тези изследвания метод е приложен и в пилотни мащаби в екологичния полигон на Минно-геоложкия университет.

II. Цел и задачи на дисертацията

Целта на настоящата дисертация е да се проучат възможностите за рекултивация на терени, съдържащи токсични елементи, чрез прилагането на екологично ефикасни методи.

Като особено подходящи обекти за изследвания се очертават някои находища на полезни изкопаеми, преди всичко частично отработени уранови находища с огромни количества акумулирани отпадъци, отличаващи се с високо съдържание на радионуклиди, сулфидни минерали, особено пирит, и наличие на някои силно токсични елементи, като кадмий и арсен. В тези находища, при отсъствие на ефикасно проведена рекултивация, протичат спонтанни процеси на генериране на силно замърсени кисели дренажни води, чрез които замърсителите в някои случай могат да мигрират на големи разстояния.

За постигането на горепосочената цел на дисертацията беше необходимо да се решат следните основни задачи:

- Да се направи подробен литературен анализ на съществуващата научна информация на механизмите за генериране на кисели дренажни води в рудните находища, на ролята и физиологичните особености на различни микроорганизми, участващи в тези процеси, както и на прилаганите методи за предотвратяването им;
- Да се извърши екологична характеристика на ураново находище Курило, като подходящ обект за изследвания, свързани с целта на дисертацията;
- Да се направи характеристика на реални проби от насипищата на минни отпадъци и извънбалансови руди в находище Курило, като типичен източник на генериране на кисели дренажни води, съдържащи токсични елементи (главно тежки метал, уран, арсен);
- Да се изолират типични представители на хемолитотрофни бактерии от проби на минни отпадъци и дренажни води от насипища в находището, които да бъдат използвани при провеждането на експерименти в лабораторни условия и в екологичния полигон на Минно-геоложки университет;
- Да се изследват процесите на генериране на кисели дренажни води от минни отпадъци от находището при въздействието им с реални представители на хемолитотрофната микрофлора от находището;
- Да се тестват различни методи за предотвратяване на генерирането на кисели дренажни води;
- Да се изследват възможностите за използването на активна утайка от пречиствателна инсталация за битови води при рекултивацията на терени, съдържащи минни отпадъци от находището. Тази задача включва следните отделни подзадачи:
 - изследване на зърнометричния и химичен състав на утайката и на естествената и микрофлора;
 - изследване за наличие на замърсители в активната утайка (тежки метали, органохимикали, патогенни микроорганизми) и тестване

- на методи за отстраняването им;
- разработване на метод за ефикасно компостиране на предварително пречистената утайка.
 - Да се изключи възможността за замърсяване на околната среда в резултат на излугването на минните отпадъци, чрез формирането на подходящо „почвено покритие” върху тези отпадъци, състоящо се от смес на компост от горепосочения тип почва в определени съотношения и позволяваща развитието на подходяща растителност и микрофлора.

III. Материали и Методи

3.1. Екологична характеристика на ураново находище Курило

Минните дейности в находището са стартирали през 1956 г. и са включвали подземен и открит добив. Основните уранови минерали в рудата са настуран, торбернит, метаторбернит, уранинит, метаотунит и базетит. Рудата съдържа пирит и железни хидроокиси, някои медни минерали като ковелин, халкопирит, халкозин и малахит.

През 1962 г. „класическият добив” е преустановен поради изчерпване на богатите запаси. В същото време в някои части съдържанието на уран е било 0.02 %. По тази причина пре 1985 г. е започнало излугването на урана *in situ*. При тази инсталация рудните слоеве разположени между дъното на кариерата и галерията (галерия № 5), разположена на 15 м под дъното, са били раздробени чрез експлозиви. Рудната зона е била с размери: дължина 200 m, 15 m височина. Излугващия разтвор съдържащ разредена сярна киселина е инжектиран посредством тръби в рудното тяло с цел разтваряне на урана. Продукционните разтвори са се събирали чрез система от тръби и са се преработвали в йонобменна инсталация. През 1990 г. е прекратена дейността поради икономически, политически и екологични причини.

От 1990 г. урановото находище е източник на кисели дренажни води. Тези води се генерират в резултат на бактериалното окисление на остатъчни количества пирит, други сулфидни и уранови минерали. Тези води са с ниско рН (обикновено в границите 2 – 3) и съдържат уран, радий, някои токсични тежки метали (главно Cu, Fe, Mn), арсен и сулфати. Концентрациите на тези замърсители са 2 – 5 пъти по-високи от съответните пределно допустимите норми.

С цел характеризиране на минните отпадъци, почвите, геоложките и хидрогеоложките условия в находището, бе проведена детайлна процедура по опробване. Бяха взети проби до 10 m дълбочина.

Анализът на елементите бе извършен чрез разтваряне и измерване на йонната концентрация чрез атомна абсорбционна спектрометрия и индуктивно свързана плазмена спектрометрия. Загубите при наляване се отчитаха чрез наляване на пробите при 1000 °C за 1 час. Общото съдържание на сяра и въглерод се определяше с LECO анализатор.

Ситовият анализ се определяше с мокро пресяване.

рН на минните отпадъци се измерваха във воден разтвор.

Основните геотехнически характеристики на рудата и отпадъците, като пропускливост и обемна плътност, бяха измервани *in situ*. Останалите параметри бяха определени от ядрови проби в лабораторни условия. Такива проби бяха използвани и за определяне на киселинно генериране и чист неутрализационен потенциал, чрез статични киселинно-алкални тестове.

Определянето на въглерода, общата сяра и формите на серните

съединения (сулфати, сулфиди и органична сяра), пепелта и основните и компоненти (SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO and MgO), се проведеха в съответствие с международния стандарт ISO.

Съдържанията на естествени радионуклиди в пробите бяха определени чрез g-spectrometer ORTEC with HpGe Ge детектор и мулти-тунелен спектрометричен анализатор IN-120.

Качеството на водните проби включваше измерването на някои параметри *in situ*: pH, Eh, разтворен кислород, общо разтворени вещества и температура. Елементните анализи бяха извършени чрез атомна абсорбционна спектрометрия в лаборатория. Концентрациите на уран бяха определени фотометрично чрез реагента Arsenazo III. Радият бе измерван радиометрично. Сулфатите, нитратите и амониевите концентрации бяха определяни фотометрично.

Бяха използвани и методи за изолиране, идентификация и определяне на микроорганизмите.

3.2. Генериране на кисели дренажни води от минни отпадъци и изследване на възможностите за предотвратяване на този процес

При експериментите беше използвана типична проба от насипищата с минни отпадъци в находището, характеризираща се с относително високо съдържание на сулфидна сяра и ниско съдържание на уран (Таблица 1).

Четири пластмасови колони, всяка от които, съдържаше по 2 kg минни отпадъци (натрошени до едрина минус 10 mm, (Таблица 2), бяха инокулирани със смесена култура на ацидофилни хемолитотрофни бактерии, изолирани от находището.

Таблица 1. Данни за химичния състав и някои геотехнически параметри на типични рудни проби от находище Курило

Параметри	Стойност	Параметри	Стойност
Химичен състав		- Zn, g/t	145
- SiO_2 , %	69.1	- Pb, g/t	323
- Fe_2O_3 , %	5.01 % (2.69 % Fe)	- As, g/t	169
- Al_2O_3 , %	7.10	- Mn, g/t	82
- CaO, %	0.28	pH (H_2O)	2.80
- MgO, %	0.14	Чист неутрализационен потенциал, kg CaCO_3 /t	- 235
- Обща S, %	1.71	Обемна плътност, g/cm ³	1.70
- Сулфдна S, %	1.04	Относителна плътност, g/cm ³	2.82
- U, g/t	8	Порьозност, %	42
- Cu, g/t	230	Пропускливост, m/s	8×10^{-2}

Таблица 2. Ситов състав на използваната рудна проба

Класа, mm		%
- 10	+ 5.6	8
- 5.6	+ 2.36	21
- 2.36	+ 0.85	25
- 0.85	+ 0.60	7
- 0.60	+ 0.30	14
- 0.30		25
Общо		100.00

Културите бяха предварително адаптирани посредством последователни трансфери в колони съдържащи минни отпадъци, и оросявани с подкислени сяронокисели разтвори (pH 2 – 2.5). Основните микробни видове бяха *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* и *Leptospirillum ferrooxidans*. Инокулатът съдържаше:

Acidithiobacillus ferrooxidans – 10^8 клетки/ml

Acidithiobacillus thiooxidans – 10^4 – 10^5 клетки/ml

Leptospirillum ferrooxidans – 10^1 – 10^2 клетки/ml

Хетеротрофи от рода *Acidiphilium* – 10^1 – 10^2 клетки/ml

Колоните се оросяваха с вода (200 ml за колона) в течение на 8 последователни дни.

По време на опитите бяха контролирани следните параметри: pH, Eh, разтворен кислород, общо разтворени вещества и температура. Елементните анализи бяха извършени чрез атомна абсорционна и индуктивно свързана спектрометрия. Концентрациите на уран бяха определяни фотометрично чрез реагента Arsenazo III. Сулфатите, нитратите и амониевите концентрации бяха определяни фотометрично.

3.3. Изследване на възможността за използване на активна утайка от пречиствателна инсталация за битови води, при рекултивация на терени, съдържащи минни отпадъци от находище Курило

При експериментите за рекултивация на терени, съдържащи минни отпадъци от находището, бе използвана активна утайка от ПСОВ в град Пловдив.

Анализът на пепелното съдържание на активната утайка представляваше 57.2% от абсолютно сухото ѝ тегло.

Данните за химичния състав на утайката, приведени към абсолютно сухо вещество (Таблица 3), показаха наличие на редица тежки метали (главно желязо, хром, цинк и мед) и алуминий. Установени бяха високи съдържания на азот и фосфор и сравнително високо съдържание на калий.

Таблица 2. Химичен състав на утайката, приведен към абсолютно сухо вещество

Компонент	Съдържание	Компонент	Съдържание
Общ азот, %	4.48	Pb, mg/kg	132
Амонячен азот, %	0.14	Ni, mg/kg	590
Общ P ₂ O ₅ , %	8.11	Co, mg/kg	6
K ₂ O, %	0.88	Cd, mg/kg	350
Ca, %	2.68	Fe, mg/kg	27351
Mg, %	1.52	Mn, mg/kg	941
Na, %	0.25	Cr, mg/kg	3704
Cu, mg/kg	815	Al, mg/kg	23054
Zn, mg/kg	2840	As, mg/kg	6

* Пепелното съдържание бе 57.2 % от абсолютно сухото вещество на утайката

Утайката се характеризираше с рН близко до неутралния пункт (7.1) и ясно изразен чист неутрализационен потенциал (67.7 kg CaCO₃/t).

По зърнометричен състав утайката отговаря на тип глинесто-песъчлив пясък (преобладава класа 0.25 – 0.05 mm, съставляващ 61.1% от общото съдържание).

Съдържанието на органичен въглерод бе високо (21.7%). Преобладаващата част от него (73.78%) влиза в състава на органични съединения с висока стабилност, които не се екстрахират чрез смесен разтвор от 0.1 M Na₄P₂O₇ и 0.1 M NaOH.

В пробата бе установено наличие на патогенни микроорганизми.

3.3.1.Разработване на метод за ускорено формиране на „почвено покритие” върху токсични минни отпадъци в лабораторни условия

Целта на тези изследвания бе да се определят основните технологични параметри, позволяващи ускореното протичане на почвообразователни процеси и формирането на почвено покритие в лабораторни условия. Експериментите се проведеха на два етапа: 1) предотвратяване генерирането на кисели дренажни води от минните отпадъци и 2) осъществяване на рекултивация, посредством стимулиране на почвообразователните процеси и формиране на почвено покритие.

Лабораторните изследвания за предотвратяване генерирането на кисели дренажни води бяха проведени с проби от минни отпадъци от находище Курило. Данни относно химичния състав и геотехническите параметри на материала използван при експериментите са посочени в Таблицы 4 и 5.

Таблица 3. Данни относно химичния състав на минните отпадъци, използвани в изследванията

Компонент	Съдържание, %	Компонент	Съдържание, g/t
- SiO ₂	68.6	U	149
- Al ₂ O ₃	5.94	Cu	815
- CaO	0.35	Zn	541
- MgO	0.18	Cd	28
- Обща S	1.61	Pb	419
- Сулфидна S	1.16	Ni	102
Fe	3.98	Co	88
Ra	120 Bq/kg	Mn	591
		As	104

Таблица 4. Геотехнически параметри на минните отпадъци

Параметри	Стойност
pH (H ₂ O)	2.75
Обща плътност, g/cm ³	1.67
Относителна плътност, g/cm ³	2.80
Чист неутрализационен потенциал, kg CaCO ₃ /t	- 23
Порьозност, %	44
Пропускливост, m/24 h	8.2

Изследванията за генериране на кисели дренажни води бяха проведени в пластмасови перколационни колони с височина 1000 mm, съдържащи по 10 kg отпадъци с едрина минус 12 mm. Колоните бяха инокулирани със смесена култура на ацидофилни хемолитотрофни бактерии от видовете *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* и *Leptospirillum ferrooxidans*, предварително адаптирани към отпадъците. Колоните се оросяваха с вода, като нормата на оросяване варираше в границите от 14 - 150 l/t минерална маса.24 h. Периодично към водния разтвор се добавяха и източници на азот и фосфор (под формата на амониев сулфат и калиев фосфат), необходими за развитие на бактериите.

Експериментите по стимулиране активността и продуктивността на микробните ценози във формиращия се почвен слой при рекултивацията на минните отпадъци от находищата Курило бяха проведени в лизиметри, съдържащи слой с мощност 30 cm от съответния отпадък.

Формиращите се почвени покрития се състояха от смес на отпадък и компост, получен в резултат на компостиране на съхранявана продължително време обезводнена активна утайка, растителна биомаса, узрял говежди тор и почва от хоризонт А на свежа, частично излужена канелена горска почва.

3.3.2. Пилотни изследвания на метода за ускорено формиране на „почвено покритие” върху токсични минни отпадъци

Пилотните експерименти за формиране на почвено покритие върху минни отпадъци се извършиха при условия, близки до реалните за този вид дейност. Изследванията бяха проведени в полигона на катедра Инженерна геоекология към Минно-геоложки университет, в три участъка с площ по 2.0 m² всеки. Отделните участъци бяха снабдени с колекторни системи за опробване на дренажните води. На площадките бяха оформени насипища с правоъгълна форма (дължина 2.0 m и ширина 1.0 m), съдържащи по 105 kg отпадъци всяка и формиращи пласт с мощност 0.25 m. Два от участъците бяха засети с растителни видове – съответно люцерна (*Medicago sativa*), и детелина (*Trifolium pratense*), а третия беше използван като контрола и върху него не беше формирано почвено покритие.

IV. Резултати и обсъждане

4.1. Екологична характеристика на ураново находище Курило

За да се характеризира състоянието на околната среда в находището, се организира подробна кампания, включваща анализ на минерални отпадъци, инфилтрати и почви.

Данни за химичния състав и някои геотехнически параметри на минните отпадъци от находището са представени в Таблица 6. Основният руден минерал в находището е пирита. Главните мед-съдържащи минерали са халкопирит, ковелин и малахит. Урановите минерали са типични за находището – настуран, торбернит, уранинит и базетит. Кварцът е основния минерал на вместващата скала.

Изследванията на екологичния статус на находището показаха, че то представлява постоянен източник на генериране на кисели дренажни води (Таблица 7). Значителна част от тези води се събират в дере, чийто край достига река Искър. Опробването на водите (март 2001 – април 2002) показва, че рН в продължение на 1.4 km е в диапазона от 2.5 – 4. Основните замърсители на водите са желязо, мед, кобалт, никел, кадмий, цинк, олово и сулфати. Концентрациите на повечето от тези замърсители в някои случаи са десетки пъти по-високи от съответните допустими нива за води, предназначени за използване в селското стопанство и/или индустрията. Концентрацията на разтворени твърди вещества е също много по-висока от съответните допустими нива.

Дебитът на водите през изследвания период варираше от 40 – 200 m³/24 h, и през топлите месеци от годината бе по-нисък (по-малко от 100 m³/24 h), което се дължеше на малкото количество валежи.

Таблица 6. Данни за химичния състав и някои геотехнически параметри на типични рудни проби от находище Курило

Параметри	Рудна проба от халда до галерия № 7	Рудна проба от халда до галерия № 2
- SiO ₂ , %	67.50	70.95
- Fe ₂ O ₃ , %	11.84	7.43
- Al ₂ O ₃ , %	6.84	12.02
- CaO, %	0.30	0.37
- MgO, %	0.14	0.59
- Обща S, %	0.91	0.82
- Сулфидна S, %	0.68	0.59
- U, g/t	132	64
- ²²⁶ Ra, Bq/kg	1950	950
- Cu, g/t	1050	114
- Zn, g/t	514	32
- Pb, g/t	620	205
- As, g/t	154	60
pH (H ₂ O)	2.8	3.7
Чист неутрализационен потенциал, kg CaCO ₃ /t	- 134	- 75
Обемна плътност, g/cm ³	1.70	1.63
Относителна плътност, g/cm ³	2.80	2.79
Порьозност, %	42	39
Пропускливост, m/s	8x10 ⁻²	7x10 ⁻²

Таблица 7. Състав на киселите дренажни води в находище Курило

Параметри	Стойности	Параметри	Стойности
pH	2.35 – 3.56	Mn, mg/l	7.9 - 68
Eh, mV	(+401) - (+590)	Cu, mg/l	4.1 - 37
Общо р-рени вещества, mg/l	770 – 5 410	Pb, mg/l	0.08 – 0.35
Разтворен C _{орг.} , mg/l	0.8 - 14	Zn, mg/l	1.2 - 35
Сулфати, mg/l	392 – 2 510	Ni, mg/l	0.9 – 7.5
U, mg/l	0.44 – 4.10	Co, mg/l	0.6 – 6.4
²²⁶ Ra, Bq/l	0.10 – 0.75	Cd, mg/l	0.01 – 0.12
Fe, mg/l	97 – 1 350		

Генерирането на кисели дренажни води в находището бе свързано с окислителната активност на местната хемолитотрофна микрофлора (Таблица

8). Основните видове микроорганизми бяха *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* и *Leptospirillum ferrooxidans*. Общият брой на тези бактерии обикновено достигаше до 10^7 cell/ml. Техният брой в рудното тяло, особено в участъци богати на пирит, достигаше до 10^9 cells/g руда.

Таблица 8. Хемолитотрофни бактерии в киселите дренажни води от находище Курило

Микроорганизми	Cell/ ml
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	$10^4 - 10^8$
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	$10^2 - 10^6$
<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	$10^3 - 10^7$
Умерено термофилни хемолитотрофни бактерии (<i>Thiobacillus</i> spp., <i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i>)	$0 - 10^3$
Екстремално термофилни хемолитотрофни бактерии (<i>Sulfolobus</i> , <i>Acidianus</i>)	0
Хемолитотрофни бактерии развиващи се при неутрално и алкално pH (<i>Thiobacillus thioparus</i> , <i>T. neapolitanus</i> , <i>T. denitrificans</i> , <i>T. novellus</i>)	$10^1 - 10^3$

Резултатите от анализа на дренажните води показва интензивно разтваряне на токсичните елементи от отпадъците.

Районът се характеризира с висока радиоактивност, като най-високи стойности бяха измерени в близост до галерии №2 и № 7 (над 300 $\square$ R/h). Насипищата в този район се състояха от минни отпадъци и извънбалансови руди и в продължителен период от време, след валежи, са били подложени на интензивно естествено излугване. В резултат съдържанието мед и сулфидна сяра достигаше до над 2 и 8 kg/t, респективно. Медните минерали бяха представени под формата на халкопирит, но така също и като вторични медни сулфиди (главно ковелин и халкозин) и окиси (малахит). Повърхностните слоеве на халдите бяха активно населени с хемолитотрофни бактерии (до 10^8 cells/g руда) и след валежи се генерираха дренажи с високо съдържание на тежки метали, уран и сулфати.

По-голямата част от почвите в околността бяха замърсени с тежки метали и уран (Таблица 9).

Таблица 9. Състав на замърсителите на типични почвени проби от находище Курило

Компонент	Стойност
Pb, mg/kg	102
Zn, mg/kg	67
Cu, mg/ kg	190
Cd, mg/ kg	4.6
As, mg/ kg	3.5
U, mg/ kg	68
Хумус, %	3.65
pH (H ₂ O)	4.2

4.2. Генериране на кисели дренажни води от минни отпадъци и изследване на възможностите за предотвратяването на този процес

След инокулацията на колоните, броят на ацидофилните хемолитоторфни бактерии постепенно нарастваше. Бактериите окисляваха сулфидните минерали, в резултат на което рН на рециклираните разтвори се понижаваше и концентрациите на разтворени тежки метали, арсен и сулфати се увеличаваха. В края на експерименталния период концентрациите им бяха по-високи от пределно допустимите нива за води изпозвани в селското стопанство и/или индустрията.

По време на опитите, Al, Ca, Mg, K и Na също се разтваряха до съответните йони. Концентрацията на разтворения уран бе ниска.

След 8^{-ия} ден започнаха експериментите за предотвратяване генерирането на кисели дренажни води. До този момент, всички колонии бяха плътно населени с ацидофилни хемолитотрофи (Таблица 10).

С цел повишаване на рН > 3 към колонии № 2, 3 и 4 бе добавен натрошен варовик (~97 % CaCO₃ с едрина по-малка от минус 2.0 mm), в количество 100 g на колона. Последващото инокулиране на колонии № 3 и 4 се извърши с неутрофилни хетеротрофни микроорганизми, добавени с водна суспензия от прясна почвена проба. Водни разтвори, съдържащи 50 g лактат и 50 g ацетат, служещи като източник на въглерод и енергия на хетеротрофните микроорганизми, бяха добавени към колона №3. Със същата цел в колона № 4 бе добавена смес от биоразградими органични субстрати. Сместа (600 g) съдържаеше (в тегловни проценти): говежда тор – 60, активна утайка – 30, сено – 10.

Таблица 10. Данни за микрофлората на разтворите от колоните (8 дни след инокулирането с ацидофилни хемолитотрофни бактерии)

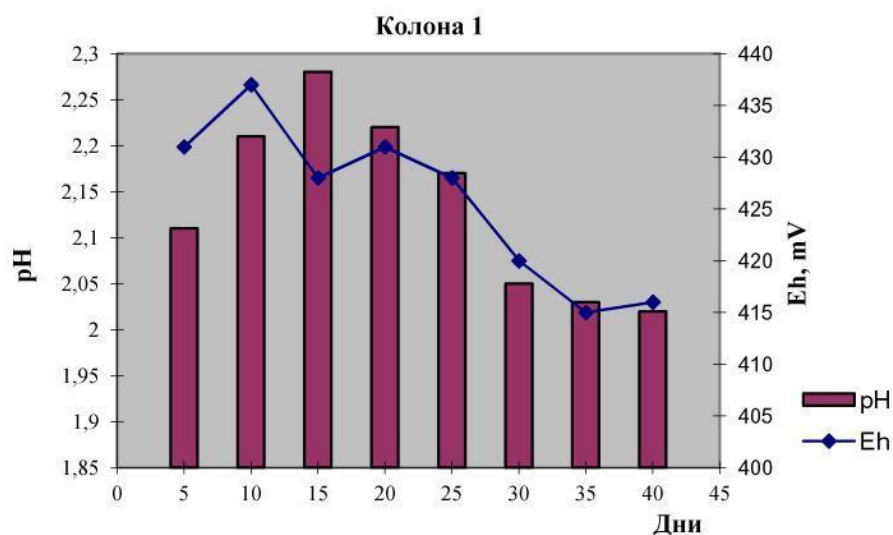
Микроорганизми	Колона 1	Колона 2	Колона 3	Колона 4
Fe ²⁺ - окисляващи хемолитотрофи (при рН 2.5, т.е. <i>A. ferrooxidans</i> + <i>L. ferrooxidans</i>)	>10 ⁸	>10 ⁸	>10 ⁸	>10 ⁸
S ₂ O ₃ ²⁻ - окисляващи хемолитотрофи (при рН 7, главно от рода <i>Thiobacillus</i>)	<10 ¹	<10 ¹	<10 ¹	<10 ¹
Аеробни хетеротрофни бактерии (на среда с глюкоза + пептон, при рН 2.5, главно от рода <i>Acidiphilium</i>)	<10 ²	<10 ²	<10 ²	<10 ²
Аеробни хетеротрофни бактерии (на среда с глюкоза + пептон, при рН 7)	—	—	—	—
Анаеробни хетеротрофни бактерии	—	—	—	—
Сулфат-редуциращи бактерии	—	—	—	—
Целулозо-разграждащи бактерии	—	—	—	—
Гъби	—	—	—	—

Данни относно ефекта от внасянето на варовик и органични субстрати към минните отпадъци в колоните са посочени в Таблица 11.

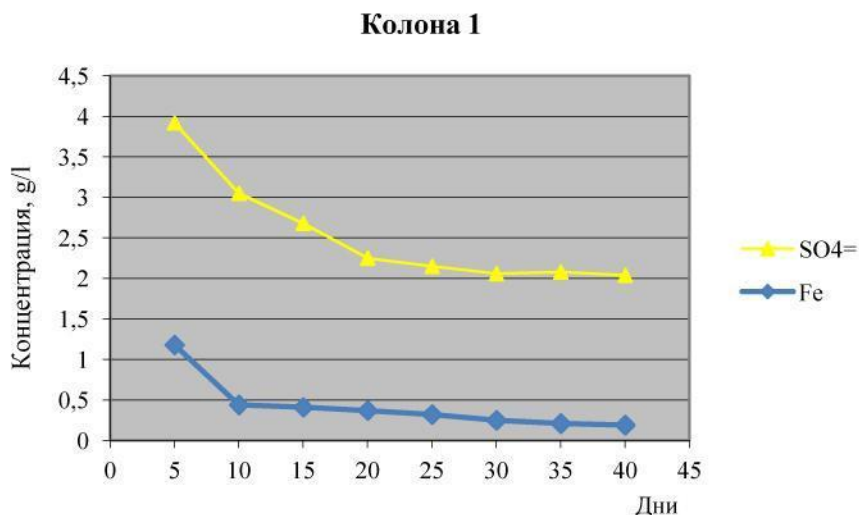
Генерирането на кисели дренажни води в колона № 1 продължи през целия период на експеримента. рН на разтворите се установи в диапазона 2.03 – 2.28, а Eh > 500 mV. Стойностите на разтворените мед, арсен, манган и желязо по време на опитите надвишаваха пределно допустимите норми. Цинкът и оловото също показаха стойности над пределно допустимите, но за кратък период от време (първите 8 дена, след инокулиране на колоните). Краткият период на разтваряне на цинка бе свързан с ниското му съдържание в минните отпадъци. Ниската разтворимост на оловния сулфат (PbSO₄) в сярно кисели разтвори бе причина за недобрата разтворимост на оловото. Колоната и изтичащите разтвори бяха плътно населени с ацидофилни хемолитотрофни бактерии. Данни за генерирането на кисели дренажни води от тази колона са показани на Фигури 1 – 3.

Таблица 11. Данни за ефекта на предотвратяване на генерирането на кисели дренажни води

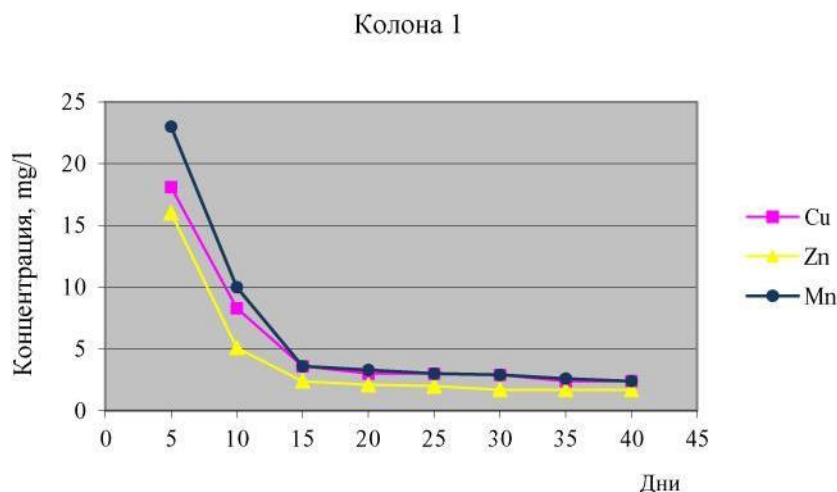
Параметър	Колона № 1 (контрола)	Колона №2 (руда + варовик)	Колона № 3 (руда + варовик + течни органични субстрати)	Колона № 4 (руда + варовик + твърди органични субстрати)
pH	2.22	8.07	7.21	7.07
Eh, mV	451	248	-210	-203
Общо р-рени в-ва, mg/l	3380	2084	1508	1641
Cu, mg/l	3.0	0.5	0.1	0.3
Zn, mg/l	1.6	0.6	0.2	0.6
Pb, mg/l	0.03	0.01	0.01	0.01
As, mg/l	1.0	0.07	0.05	0.07
Mn, mg/l	3.0	1.4	0.6	0.8
Fe, mg/l	370	41	10	21
U, mg/l	1.2	0.4	0.2	0.2
Сулфати, mg/l	2251	1355	1040	1122
Разтворен C _{орг} , mg/l	1.7	1.5	18.5	18.0



Фигура 1. pH – Eh стойности по време на генерирането на кисели дренажни води

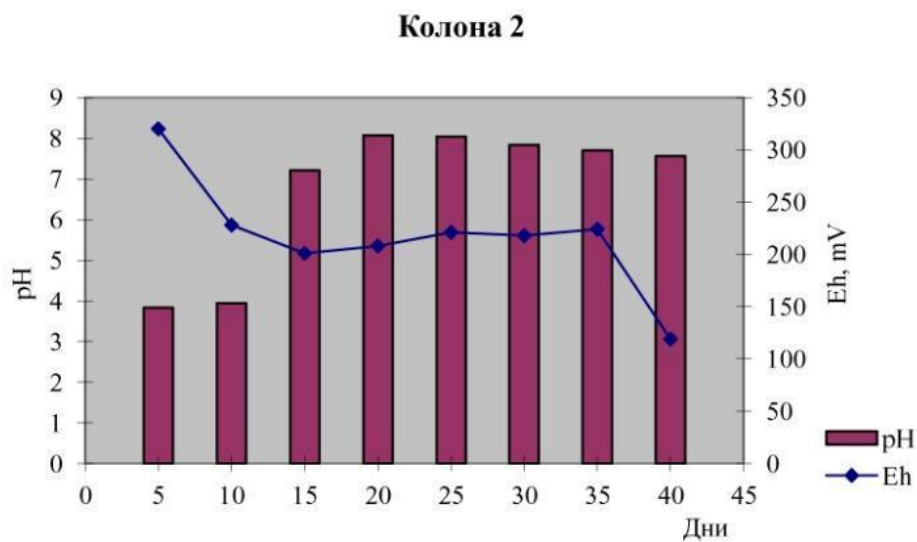


Фигура 2.
Концентрация на
SO₄²⁻ и Fe по време
на генерирането на
кисели дренажни
води

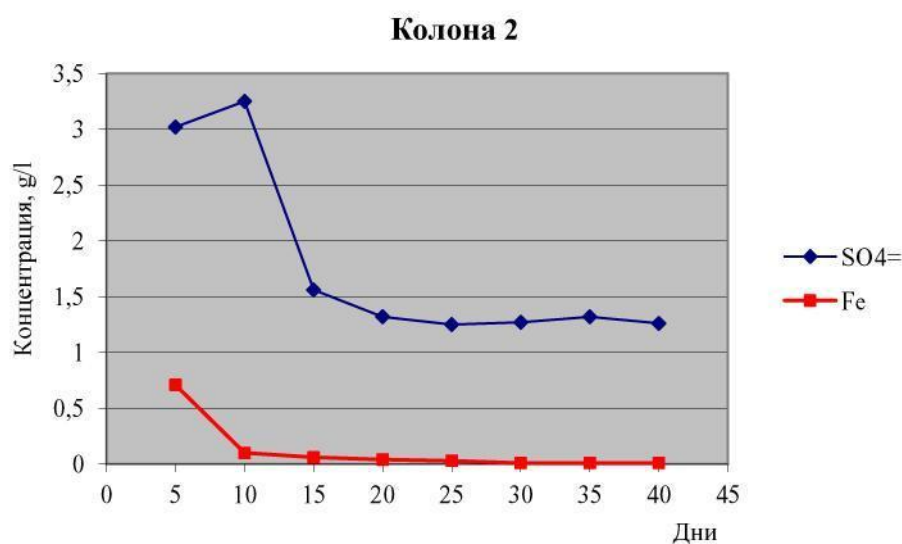


Фигура 3.
Концентрации на
Cu, Zn и Mn по
време на
генерирането на
кисели дренажни
води

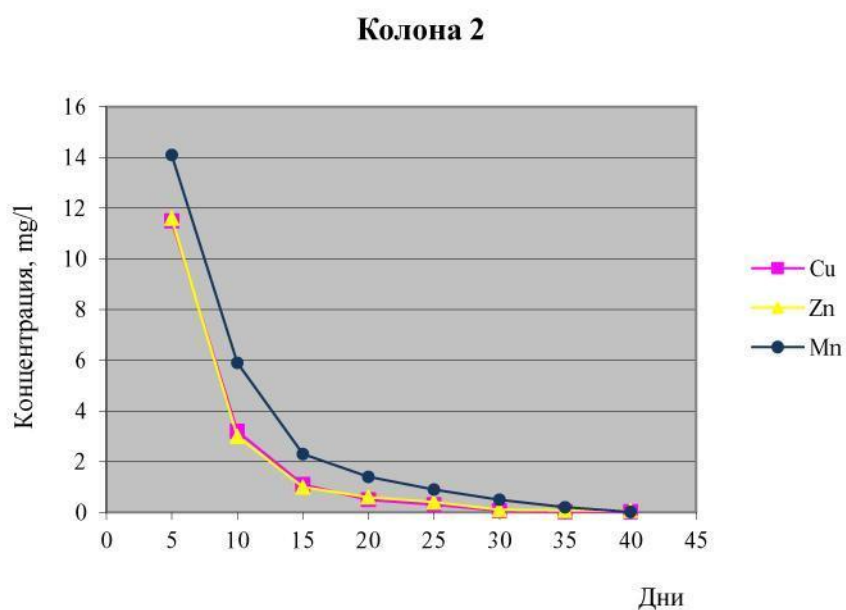
В колона № 2, генерирането на кисели дренажни води бе спряно, поради извършената химичната неутрализация след добавянето на натрошения варовик. Неутралното рН в колоната не бе подходящо за развитието на ацидофилните хемолитотрофни бактерии (*A. ferrooxidans* и *L. ferrooxidans*, *A. thiooxidans*), окисляващи сулфидните минерали. Повърхността на варовика в колоната се покри железни преципитати (главно от Fe(OH)₃), което предотврати контакта на CaCO₃ генерираната в колоната киселина. Процесът на генериране на кисели дренажни води бе спрян и концентрациите на замърсителите бяха пониски от пределно допустимите норми. Данни за генерирането и предотвратяване на генерирането в тази колона са дадени на Фигури 4 – 6.



Фигура 4. pH – Eh стойности по време на генерирането на кисели дренажни води



Фигура 5. Концентрация на SO₄²⁻ и Fe по време на генерирането на кисели дренажни води

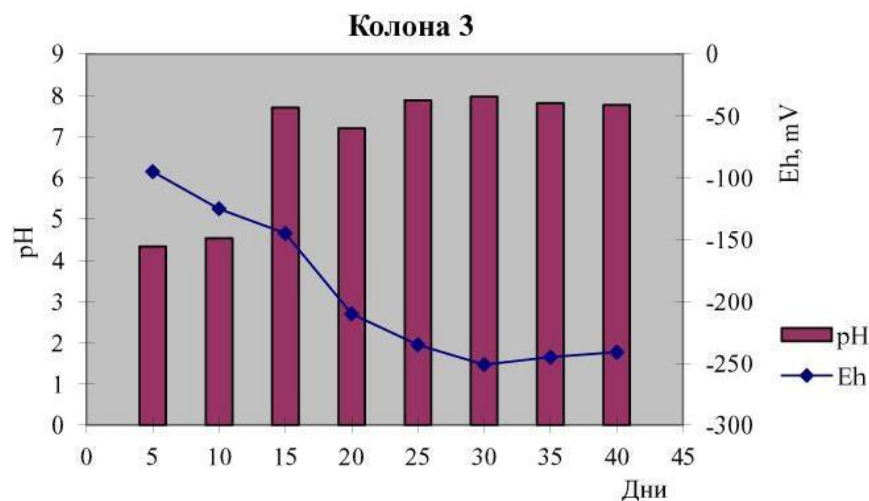


Фигура 6. Концентрации на Cu, Zn и Mn по време на генерирането на кисели дренажни води

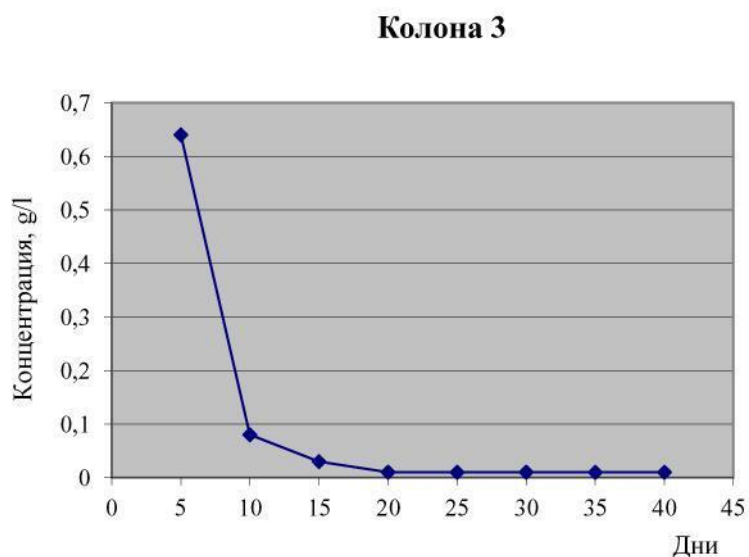
Добавянето на варовик и органични субстрати (в колони № 3 и 4) намали значително броя на ацидофилните хемолитотрофни бактерии (Таблица 12). Това бе осъществено една седмица след добавяне на течните органични субстрати в колона №3, но за твърдите органични субстрати в колона № 4, бе нужен по-дълъг период от време. Това се дължеше на факта, че твърдите субстрати трудно се поддават на биологично разграждане, а в колоната бавно се развиваха стабилни колонии от различни хетеротрофни бактерии. Различни целулозо-разграждащи микроорганизми също бяха добре представени в колоните. рН в колоните бавно нарастваше, не само в резултат на химичната неутрализация от варовика, но и от амониевите и HCO_3^- йони, продуцирани от амонифициращите и сулфат редуциращите бактерии.

Таблица 12. Микрофлора на дренажните води от различните колони (пробите са взети и анализирани след 15 дни от инокулирането с почвена суспензия)

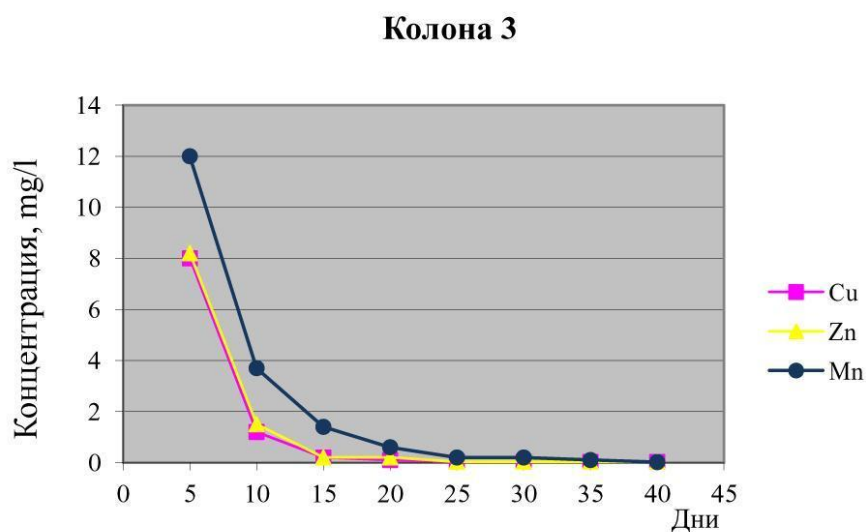
Микроорганизми	Колона № 1	Колона № 2	Колона № 3	Колона № 4
	Cells/ml			
Fe^{2+} - окисляващи хемолитотрофни бактерии (при рН 2.5, <i>A. ferrooxidans</i> + <i>L. ferrooxidans</i>)	$>10^8$	-	$<10^1$	$<10^1$
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - окисляващи хемолитотрофни бактерии (при рН 7, главно от род <i>Thiobacillus</i>)	$<10^1$	10^4	10^5	10^4
Аеробни хетеротрофни бактерии (на среда с глюкоза + пептон, при рН 2.5, главно от рода <i>Acidiphilium</i>)	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$	$<10^2$
Аеробни хетеротрофни бактерии (на среда с глюкоза + пептон, при рН 7)	-	10^2	10^7	10^6
Анаеробни хетеротрофни бактерии	-	10^2	10^6	10^6
Сулфат-редуциращи бактерии	-	$<10^2$	10^6	10^5
Целулозо-разграждащи бактерии	-	-	$<10^1$	10^3
Гъби	-	-	10^2	10^2



Фигура 7. pH – Eh стойности по време на генерирането на кисели дренажни води

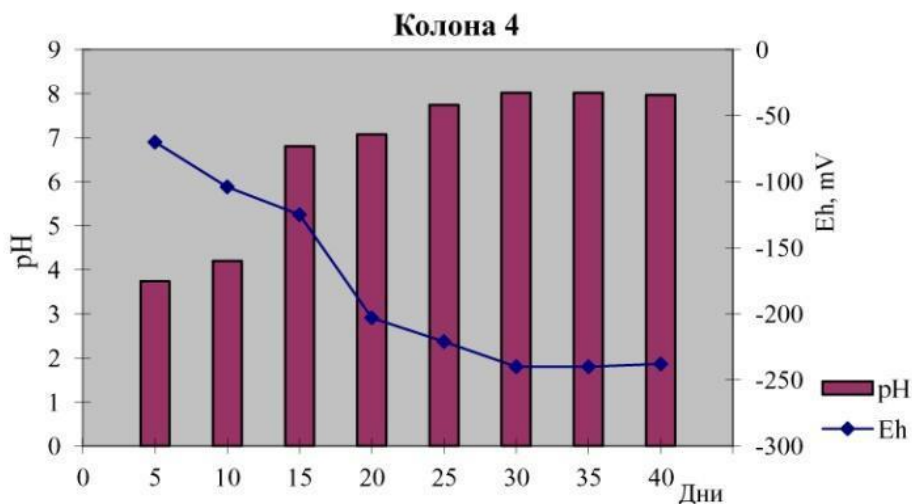


Фигура 8. Концентрация на SO_4^{2-} и Fe по време на генерирането на кисели дренажни води

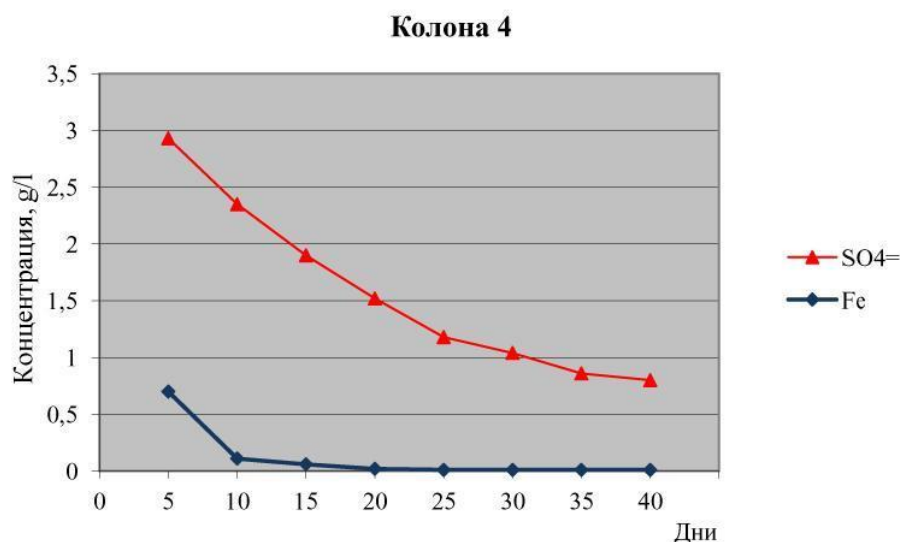


Фигура 9. Концентрации на Cu, Zn и Mn по време на генерирането на кисели дренажни води

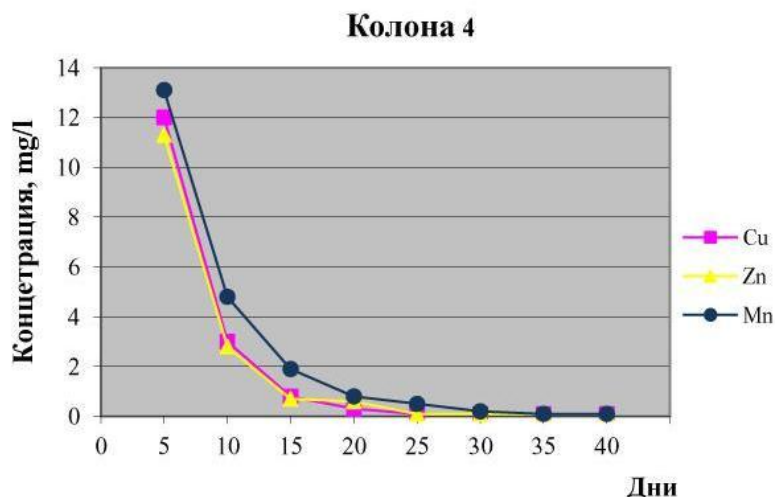
Тези процеси доведоха до почти пълно потискане и отстраняване на ацидофилни хемолитотрофи от колоните. Малки количества замърсители разтворени от хетеротрофните и базофилните хемолитотрофни бактерии се утаиха от сероводорода продуциран при микробната дисимилаторна сулфат редукция, или бяха адсорбирани от твърдите органични субстрати (Колонa №4) и от микробната биомаса и от минерали (главно глинести), намиращите се в колоните. Данни за генериране и предотвратяване на генерирането на кисели дренажни води е показано на Фигури 7 – 12.



Фигура 10. pH – Eh стойности по време на генерирането на кисели дренажни води



Фигура 11. Концентрация на SO₄²⁻ и Fe по време на генерирането на кисели дренажни води



Фигура 12.

Концентрации на Cu, Zn и Mn по време на генерирането на кисели дренажни води

4.3. Изследване на възможността за използването на активна утайка от пречиствателна станция за битови води при рекултивация на терени, съдържащи минни отпадъци от находището

При експериментите за рекултивация на терени, съдържащи минни отпадъци от находището, бе използвана активна утайка от ПСОВ в град Пловдив. Утайката бе подложена на предварителна детоксикация. Приложени бяха следните методи за третиране:

- Термично третиране за ликвидиране на патогенните организми;
- Алкализиране с негасена вар;
- Химично излугване на тежките метали от утайката;
- Биологично излугване на тежките метали и разграждане на органичните замърсители в аеробна и анаеробна среда;
- Комплексно третиране за ликвидиране на патогенните организми и понижаване на съдържанието на тежки метали и органични замърсители.

Термичното третиране на утайките при високи температури (120 - 160 °C) или съчетано с повишено налягане в автоклав (~1.2 atm при ~ 120 °C) води до ликвидиране на патогенните микроорганизми, но е твърдо скъпо за мащабно прилагане в промишлени условия.

Продължителното съхраняване на обезводнена утайка, особено при температури, характерни за по-топлите месеци на годината, се оказва удачно за ликвидиране на патогенните микроорганизми. Силно понижена бе и числеността на редица полезни микроорганизми, участващи в биодegradацията на утайката (Таблица 13). Тежките метали не се отстраняваха при такова третиране.

Таблица 13. Влияние на продължителността и температурата на съхраняване върху микрофлората на активната утайка

Микроорганизми	Продължителност на съхраняване, дни			
	90		180	
	4 – 6 °C	18 - 23 °C	4 – 6 °C	18 - 23 °C
	Cells/g			
Хетеротрофни бактерии	10 ⁶	10 ⁴	10 ³	10 ²
Колиформи	10 ³	10 ¹	<10 ¹	<1
<i>Escherichia coli</i>	10 ²	<10 ¹	<10 ¹	0
Ентерококи	10 ²	<10 ¹	<10 ¹	0
Сульфатредуциращи клостридии	10 ⁴	10 ²	10 ²	<1
Амонифициращи бактерии	10 ⁴	10 ²	<10 ¹	<10 ¹
Нитрифициращи бактерии	10 ³	10 ¹	10 ¹	<10 ¹
Денитрифициращи бактерии	10 ⁵	10 ³	10 ²	10 ¹
Фунги	10 ³	10 ¹	10 ¹	<1
Патогенни чревни бактерии (<i>Salmonella</i>)	10 ²	<10 ¹	<10 ¹	0

Алкализирането на утайката с негасена вар бе свързано с много чувствително понижаване на подвижните форми на тежките метали и на микроорганизмите, в това число и на патогенните, в утайката. При това третиране тежките метали се стабилизираха под формата на хидроокиси и карбонати. Тези съединения се разтваряха при подкисляване на утайката, като такова подкисляване е много вероятно при използването ѝ за пречистване на води, замърсени с тежки метали, както и при третиране на кисели почви.

Химичното излугване на тежките метали от утайката бе ефикасно в случаите, когато рН на системата бе сравнително ниско (под 4.0). Излугването чрез амониев ацетат при рН 4.8, което се използва за определяне на подвижните форми на тежките метали в почвите, не бе особено ефикасно. Много по-добри резултати бяха постигнати чрез използване на излугващ разтвор, съдържащ амониев ацетат и подкислен до рН 3.0 чрез солна киселина (Таблица 14). Разходът на солна киселина бе значителен поради високо положителния чист неутрализационен потенциал на утайката.

Съчетанието на механизмите ацидолизис и комплексолизис бе ефикасно и при **биологичното излугване** на металите чрез ацидофилни хетеротрофни микроорганизми (Таблица 15).

Най-добри резултати обаче бяха получени при излугване чрез смесени култури на ацидофилни хемолитотрофни бактерии, в които *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* и *Leptospirillum ferrooxidans* бяха преобладаващите микроорганизми. Това излугване обаче, наред с големия разход на сярна киселина за поддържане на ниско рН (около 2.5), бе свързано и

с отстраняване на значителна част от усвояемите форми на азот, фосфор и калий от утайката, което прави невъзможно използването и за наторяване на почви.

Таблица 14. Определяне на подвижните форми на тежките метали в утайката

Тежък метал	Използвани разтворители		
	NH ₄ NO ₃	CH ₃ COONH ₄ (pH 7.0)	CH ₃ COONH ₄ (pH 4.8)
	Разтворен метал, % от общото съдържание		
Cu	0.27	0.55	2.51
Zn	1.22	1.94	28.4
Cd	0.21	0.25	41.5
Pb	0.10	0.17	2.12
Cr	0.10	0.14	1.40

Таблица 15. Отстраняване на тежки метали от активната утайка посредством химично и биологично излугване в аеробни условия

Тежки метали	Съдържание в утайката, mg/kg			
	Преди излугване	След химично излугване с CH ₃ COONH ₄ + HCl (pH 3.0)	След биологично излугване	
			Чрез ацидофилни хемолитотрофи (pH 2.5)	Чрез ацидофилни хетеротрофи (pH 3.5)
Cu	2840	2105	190	1540
Zn	132	107	17	71
Cd	350	161	23	82
Pb	590	505	280	271
Cr	3704	3252	820	2120
Fe	27351	23891	6417	18254
Mn	941	842	82	512
Ni	590	404	41	291

Ефикасно се оказа и биологичното излугване чрез смесени култури на хетеротрофи при слабо кисело рН (4.0 – 5.0). При него степента на извличане на цинка и кадмия бе в границите от 65 – 75 %, а при оловото достигна 50%. Значително бе понижено и съдържанието на медта и хрома. При това остатъчните концентрации на тежките метали бяха много стабилни дори при ниски стойности на рН и добра аерираност на системата. При излугване в аеробна среда бе постигнато и чувствително намаляване съдържанието на

органохимични замърсители. Подобни резултати бяха отбелязани и при излугване в анаеробна среда, макар и при по-продължително контактно време (Таблица 16). Биологичното третиране, особено при по-висока продължителност (над 20 дни) и сравнително по-високи температури (над 15 °C) водеше до чувствително понижаване на патогенни микроорганизми в утайката.

Таблица 16. Биологично излугване на тежки метали от активна утайка

Елемент	Съдържание на тежки метали					
	Преди излугване		След аеробно излугване с хетеротрофи		След анаеробно излугване с хетеротрофи	
	Общо	Подвижни	Общо	Подвижни	Общо	Подвижни
	съдържание, mg/kg	форми, %	съдържание, mg/kg	форми, %	съдържание, mg/kg	форми, %
Cu	2840	2.51	1841	0.14	1924	0.09
Zn	132	28.4	33	0.53	35	0.32
Cd	350	41.5	126	0.71	134	0.41
Pb	590	2.12	307	0.46	299	0.14
Cr	3704	1.40	2592	0.14	2617	0.10

Особено удачно се оказа **комплексното третиране** на активната утайка, при което първоначално се ликвидираха патогенните микроорганизми и яйцата от хелминти (чрез продължително съхраняване или чрез алкализиране), след което тежките метали и органичните замърсители се отстраняваха и частично преминаваха в стабилни, нетоксични форми чрез двустадийно компостиране.

Компостирането на утайката чрез стимулиране на автохтонната й микрофлора, първоначално при аеробни условия, доведе до ефикасно отстраняване на тежките метали при аеробното излугване и до детоксикация на остатъчните концентрации на тези метали чрез стабилизирането им под формата на съответните неразтворими сулфиди в резултат на процеса на микробна дисимилативна сулфат редукция, осъществявана в следващия, анаеробен стадий на компостирането. Този процес се осъществяваше от автохтонните популации на сулфат редуциращите бактерии в активната утайка и в почвата, използвана при компостирането. Тези бактерии използваха органичните мономери, получени при биодеградацията на органичните съединения в утайката и почвата, като източник на въглерод и енергия за развитието си и като донори на електрони за редукцията на сулфатите. Тези сулфати бяха генерирани през аеробната фаза на компостирането в резултата на окислението на сулфидната сяра в утайката и почвата чрез ацидофилните хемолитотрофни бактерии.

Когато целта на изследванията бе активната утайка да бъде използвана за подобряване на почвеното плодородие, третирането и по същество представляваше вариант на процес на компостиране, чиято главна особеност се

състоеше в добавянето на известно количество почва към органичната смес от обезводнена и продължително съхранявана активна утайка и растителна биомаса. Добавената почва служеше като източник на разнообразни организми, участващи в компостирането. Положително влияние върху скоростта на компостирането и качествата на получения компост оказваше и добавянето към системата на известно количество не напълно зрял компост, който подобно на добавяната почва, бе важен източник на различни организми. Такъв подход позволяваше биоценозата на получения компост да бъде оптимално адаптирана към съответния тип почва. Количествено на добавяната към органичната смес почва се определяше от състава и свойствата на тези два компонента. Комбинирането в определени съотношения на различни видове растителна биомаса, активна утайка, зреещ компост и почва позволяваше да се създадат оптимални условия както за протичане на процеса, така и за състава и свойствата на получения компост.

Проведените изследвания в лизиметри от горепосочения тип показаха, че висококачествен компост, получен на основата на преработена активна утайка, растителна биомаса и почва, бе получен за време на компостиране в границите от 2 – 3 месеца. Този компост се характеризираше с високо съдържание на биологично усвояеми източници на въглерод и азот, както и на калий, фосфор, сяра, магнезий, желязо и всички необходими микроелементи (в това число и тежки метали, представени в съответните подвижни и усвояеми форми и в концентрации, които не са токсични за съответните почвени микроорганизми и за различните селскостопански растения). Установи се, че компостирането водеше до чувствително понижаване на съдържанието на тежки метали в компоста, най-вече в резултат на излугване, причинено от секретирани микробни метаболити, предимно органични киселини.

Основен въглероден източник в компоста са нискомолекулни органични съединения, предимно различни органични киселини и монозахари, които са много подходящи за развитието на почвените хетеротрофни микроорганизми. Като източник на азот в компоста се използват както аминокиселините, но най-вече амонячния азот (като NH_4^+ йон), получен в резултат на действието на амонифициращите бактерии. Друга усвояема форма на неорганичен азот в компоста се оказва нитратния азот (NO_3^-), получен в резултат на действието на нитрифициращите бактерии. В компоста бяха установени и някои азотфиксиращи бактерии (главно от род *Azotobacter*), което разширява възможностите за азотното хранене на растенията при използване на получения компост.

В компоста се развиваха и някои бактерии, които участваха в разграждането минерализацията на сяросъдържащи органични съединения, както и бактерии, които окисляваха продуктите от тези процеси (главно сулфиди) до биологично усвояемата форма на сярата – сулфатния анион (SO_4^{2-}). Разграждането на сяросъдържащите органични съединения се осъществяваше от различни хетеротрофни бактерии, главно от родовете *Bacillus* и *Pseudomonas*, а окислението на сулфидната сяра до сулфатна – от

хемолитотрофни бактерии (от род *Thiobacillis*, главно от вида *T. thioparus*), но и от някои хетеротрофни бактерии. Споменатите хемолитотрофни бактерии, използваха като източник на въглерод CO_2 , който се отделяше при дишането и разграждането на органичните съединения от аеробните микроорганизми.

Компостът съдържа и разтворими фосфати, получени най-вече при минерализацията на органичните съединения от микроорганизмите редуценти.

Компостът се характеризираше с рН блиско до неутралния пункт (в границите от 6.5 – 7.5), приблизително неутрален или слабо положителен чист неутрализационен потенциал (в границите от 10 – 20 kg CaCO_3/t) и висока порьозност (от 50 – 55 %). Трябва да се изтъкне, че изходната активна утайка се характеризираше с високо съдържание на карбонати (4.64 %), което определяше и нейния изразено положителен чист неутрализационен потенциал ($> 65 \text{ kg } \text{CaCO}_3/\text{t}$). При компостирането на утайката обаче, в резултат на разграждането на внесената растителна биомаса, значителна част от карбонатите се разтваряха от продуцираните органични киселини, което водеше до понижаване на изходния положителен чист неутрализационен потенциал. В зависимост от типа на почвата, предназначена за третиране чрез получаване на компост, чистият неутрализационен потенциал на компоста може да бъде фиксиран в желаните граници посредством използване на различни съотношения между активната утайка, добавената растителна биомаса и почвата. Възможно е и предварително отстраняване на част от карбонатите чрез третиране на утайката с киселина (за тази цел се прилага най-често солна киселина).

В Таблица 17 са посочени основните параметри на компост, получен при различни съотношения на активна утайка, растителна биомаса, зреещ компост и почва в сместа, подложена на компостиране. От таблицата се вижда, че тези параметри варират в значителни граници, което позволява прилаганата система на компостиране да се използва при наличие на различни по състав активни утайки и растителна биомаса, получаваният компост да се използва за подобряване качествата на различни типове почви и/или за рекултивация на нарушени терени и екосистеми с различна структура и химичен и минерален състав.

Таблица 17. Основни параметри на компоста, получен в резултат на използване на активна утайка в смеси с растителна биомаса, зреещ компост и почва в системата за компостиране

Параметри	Стойности
Сухо вещество	30 – 45 %
Органично вещество	30 – 42 %
Пепелно съдържание	57 – 68 %
Влажност	55 – 68 %
pH	6.6 – 7.5
Азот	1.5 – 2.1 %
Фосфор	0.7 – 1.2 %
Калий	1.0 – 1.8 %
Калций	5.0 – 5.9 %
Магнезий	0.6 – 1.2 %
Бор	40 – 53 mg/kg
Хром	25 – 35 mg/kg
Никел	10 – 17 mg/kg
Мед	60 – 140 mg/kg
Манган	250 – 450 mg/kg
Цинк	180 – 300 mg/kg
Олово	6.4 – 19 mg/kg
Кадмий	0.95 – 1.20 mg/kg

4.3.1. Разработване на метод за ускорено формиране на „почвено покритие” върху токсични минни отпадъци

Експерименти за инхибиране на развитието на бактериите и генерирането на кисели дренажни води бяха проведени в колони чрез внасяне на алкализиращ агент (натрошен варовик) и твърди биологично разградими органични субстрати (говежди тор, растителен компост, сено) поотделно или в различни комбинации, както и използването на активна утайка, предварително третирана за отстраняване на патогенните микроорганизми и тежките метали.

Използването на активната утайка с цел формиране на „почвено покритие” е осъществено посредством разработен метод, който по същество представлява специфичен вариант на процеса компостиране. Главната особеност на този вариант се състои в състава на сместа, подложена на компостиране, както и в условията, при които протича този процес. Сместа за компостиране се състои от съхранявана продължително време (не по-малко от 60 дни) при температура над 25 °C обезводнена активна утайка, растителна биомаса (сено, слама, растителни отпадъци от селскостопански култури), свежо

узрял говежди тор и почва от хоризонт А от типа на почвата, която ще се използва за формиране на почвеното покритие. Тези четири основни компонента на сместа са в съотношение (тегловно) 1:1:1:1, т.е. в еднакъв относителен дял.

Използваната активна утайка е необходимо да съдържа значително количество органика (над 40 % от абсолютно сухото вещество) и всички основни елементи (главно азот, фосфор и калий), необходими за нормалното развитие на растенията. Съдържанието на тежки метали и органични замърсители трябва да е ниско. Ако наличната активна утайка не отговаря на тези изисквания, тя се подлага на предварително пречистване или пречистването на утайката от посочените замърсители и повишаването на органиката в сместа, подложена на компостиране, се постига при самото компостиране и посредством повишаване на относителния дял на растителната биомаса в изходния състав на сместа. При всички случаи тази смес не трябва да съдържа патогенни микроорганизми и яйца от хелминти. Отстраняването на тези вредни биологични агенти обикновено се постига чрез продължителното съхраняване на обезводнената активна утайка, особено когато то се провежда при по-високи температури.

Използваната растителна биомаса трябва да се състои главно от по-лесно разградимите растителни биополимери (целулоза и хемицелулоза), съотношението между въглерода и азота в нея да е в границите от 15 – 20:1 (тегловни) и да е сравнително добре наситнена (с размери на частиците под 2 – 3 cm).

Използваният говежди тор трябва да се характеризира с високо съдържание на органика, с напреднал процес на минерализация на някои по-лесно разградими органични съединения и с богата естествена микрофлора.

Използваната почва от хоризонт А трябва да съдържа своя естествена микрофлора и да не бъде замърсена с тежки метали, радионуклиди, арсен и различни органични замърсители. При смесването ѝ с останалите компоненти тя трябва да е наситнена до едрина под 10 mm.

Компостирането протича при висока степен на аерираност и температурен режим, позволяващ в последната фаза на процеса да се развие микробна ценоза, съдържаща мезофилни, термотолерантни и умерено термофилни щамове от различни физиологични групи. В зависимост от състава на основните компоненти на сместа, подложена на компостиране, както и в зависимост от конкретните условия, при които протича процесът (температура, степен на аерираност, рН, редокс потенциал, влажност), готовият компост се формира за период от 60 – 90 дни (Таблица 18). Той се използва за формирането на почвено покритие, като съставът и основните му свойства (включително и микрофлората) се запазват сравнително постоянни за около 10 – 20 дни при съхраняване в защитено от дъждове място (под навес) и при поддържане на влажността му в границите около 40 – 45 %. При такова съхраняване компостът запазва много от положителните си качества и за много по-продължителни периоди от време, но съставът на биоценозата му и числеността на отделните физиологични групи микроорганизми се променят значителна степен.

Таблица 18. Основни параметри на компоста, получен в резултат на използване на обеззаразена активна утайка, растителна биомаса, говежди тор и почва в системата за компостиране

Параметри	Стойности
Сухо вещество	52 – 55 %
Влажност	45 – 48 %
Химичен състав, приведен към абсолютно сухо вещество:	
Органично вещество	55 – 60 %
Пепелно съдържание	40 – 45 %
Органичен въглерод	25 – 31 %
Общ азот	1.2 – 2.1 %
Фосфор	0.6 – 1.0 %
Калий	1.0 – 1.8 %
C/N	18 – 28:1
pH	6.4 – 7.1
Чист неутрализационен потенциал, g CaCO ₃ /kg	(- 25) – (+35)
Желязо	1700 – 5500 mg/kg
Мед	140 – 350 mg/kg
Цинк	235 – 590 mg/kg
Манган	190 – 640 mg/kg

Експериментите по стимулиране активността и продуктивността на микробните ценози във формиращия се почвен слой при рекултивацията на минните отпадъци от находищата Курило бяха проведени в лизиметри, съдържащи слой с мощност 30 cm от съответния отпадък.

Формиращите се почвени покрития се състояха от смеси на съответния отпадък с компоста, получен в резултат на компостирането на съхранявана продължително време и обезводнена активна утайка, растителна биомаса, свежо узрял говежди тор и почва от хоризонт А на свежа, частично излужена канелена горска почва. Данни за състава на тази почва са посочени в Таблица 19.

При формирането на почвеното покритие компоста се добавяше в различни съотношения към съответния минен отпадък, определящи и различното му съдържание във формиращия се повърхностен почвен слой (съответно 10, 20 и 30 тегловни процента). Данни за състава на компоста, използван при тези експерименти, са посочени в Таблица 20.

Таблица 19. Данни за състава на почвата, използвана при компостирането

Параметри	Стойности
Големина на частиците	
1.0 – 0.25 mm	19.0 %
0.25 – 0.01 mm	48.0 %
<0.01 mm	32.4 %
pH (H ₂ O)	6.8
CaCO ₃	-
Хумус	1.80 %
Общ азот	0.095 %
C:N	11.6
P ₂ O ₅ усвояем	1.0 mg/kg
K ₂ O усвояем	14.5 mg/kg
SiO ₂	78.1 %*
Al ₂ O ₃	14.0 %*
Fe ₂ O ₃	3.20 %*
CaO	1.81 %*
MgO	0.37 %*
Cu	28 mg/kg
Zn	53 mg/kg
Pb	35 mg/kg
Ni	23 mg/kg
Co	17 mg/kg

* - в остатък след наляване

Таблица 20. Химичен състав на формирация се покривен почвен слой след 150 дни от началото на формирането му при различните варианти

Компонент	Стойност
Органично вещество	5 – 7%
Общ азот	0.4 – 0.6%
Форфор	0.3 – 0.5%
Калий	0.6 – 1.0%
pH	6.4 – 6.8

Забележка: Стойностите са приведени към абсолютно сухо вещество

Определящо влияние върху числеността и активността на микрофлората във формиращия се почвен слой оказваше съдържанието на компост, внесен в системата, както и повишаване на рН до стойности близки до неутралния пункт (Таблица 21).

Таблица 21. Влияние на съдържанието на компост върху някои основни групи микроорганизми в системата за формиране на почвено покритие

Субстрат и физиологични групи микроорганизми	Съдържание на компост, % тегловни			
	0	10	20	30
Клетки/g почва (сухо тегло)				
Минни отпадъци – Курило (с рН 2.73; след внасяне на компоста поддържано в границите от 6.0 – 6.8)				
Хетеротрофи – общ брой	5×10^2	5×10^6	8×10^7	3×10^8
Ацидофилни хемолитотрофи, окисляващи Fe^{2+}	3×10^7	3×10^2	1×10^2	5×10^1

Драстичното увеличаване съдържанието на органични вещества от своя страна, водеше до чувствително повишаване числеността на хетеротрофни микроорганизми от основните физиологични групи, свързани с почвообразуващите процеси и повишаване на почвеното плодородие. Същевременно чувствително бе понижено съдържанието на ацидофилни хемолитотрофни бактерии, окисляващи неорганичните серни съединения и феройоните.

Проведените експерименти показаха, че оптималните условия за развитие на микрофлората във формиращия се почвен слой са следните: съдържание на компост във формиращата се почва – 30%, съдържание на общ азот > 0.5%, фосфор > 0.5%, калий > 0.3%, рН на системата 6.4 – 6.8, влажност 60 – 65%.

4.3.2. Пилотни изследвания на метода за ускорено формиране на „почвено покритие“ върху токсични минни отпадъци

Формирането на почвени покрития, в двата засети с растения участъци, беше проведено при установените оптимални условия.

Период от около 50 – 55 денонощия беше достатъчен за формиране на ефикасни почвени покрития, със съответната растителност, върху минните отпадъци (Таблица 22). Това формиране беше свързано с промяната на основните екологични фактори в двата участъка, което от една страна доведе до развитето на типична, многочислена почвена микрофлора, състояща се главно от различни хетеротрофни микроорганизми, а от друга – до почти пълното елиминиране на ацидофилните хемолитотрофни бактерии в минните отпадъци.

Поради тези промени, при контролираното оросяване на трите участъка с чиста вода, съдържанието на токсични елементи (тежки метали и арсен) в

дренажните води от двата участъка с почвени покрития практически не съдържаха тези замърсители в концентрации по-високи от съответните пределно допустими стойности.

От друга страна, генерирането на кисели дренажни води, съдържащи посочените замърсители, в третия участък (без почвено покритие) продължи още дълго време при оросяване на минните отпадъци с чиста вода.

Таблица 22. Влияние на почвеното покритие върху процесите на генериране на токсични дренажни води и рекултивация на минните отпадъци

Параметри	Поле засято с люцерна <i>Medicago sativa</i>	Поле, засято с детелина <i>Trifolium pratense</i>	Контрола
Състав на дренажните води след оросяване:			
pH	6.5 – 6.9	6.5 – 6.9	1.9 – 2.8
Cu, mg/l	< 0.5	< 0.5	4.5 – 14.5
Zn, mg/l	0.4 – 1.2	0.3 – 1.4	2.4 – 12.2
As, mg/l	< 0.1	0.1 – 0.3	0.8 – 1.7
Mn, mg/l	0.5 – 0.9	0.5 – 0.8	7.3 – 18.1
Хетеротрофи, клетки/ ml	$10^6 - 10^8$	$10^6 - 10^8$	$10^1 - 10^2$
Хемолитотрофи, клетки/ml	< 10^2	< 10^2	$10^5 - 10^7$
Микроорганизми в почвата (клетки/g)			
- хетеротрофи	$10^7 - 10^9$	$10^7 - 10^9$	–
- хемолитотрофи	$10^1 - 10^2$	$10^1 - 10^2$	–
Добив на растителна биомаса (g/m ²)	770 – 820	695 – 741	–

VI. Общи изводи

- Основния вид замърсяване на околната среда в находище Курило е генерирането на кисели дренажни води съдържащи уран, радионуклиди, тежки метали и арен.
- Насипищата от минни отпадъци в находището се отличават с минерален и химичен състав, благоприятен за развитието на многочислена и разнообразна микрофлора от ацидофилни хемолитотрофни бактерии (главно от видовете *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* и *Leptospirillum ferrooxidans*), които са основните причинители на излугването на замърсителите от минералните отпадъци;
- Подходящата промяна на някои основни екологични фактори (pH, наличие на органика, понижаване на степента на аерираност на минните отпадъци), водят до ефикасно инхибиране генерирането на замърсени кисели дренажни води;
- Предварителната детоксикация на активна утайка от пречиствателна станция за отпадни води я прави подходящ субстрат при битехнологиите за пречистване на замърсени води и почви;
- Отстраняването на значителна част от тежките метали от активната утайка е възможно посредством различни методи, като най-ефикасно се оказва комплексното третиране, включващо сравнително продължително съхраняване на обезводнена утайка и компостиране при аеробни и анаеробни условия, с добавяне на подходящи лесноразградими органични субстрати, смесена култура на хетеротрофни микроорганизми и почва с подходящ състав и структура;
- Разработеният метод за използване на активна утайка с цел формиране на „почвено покритие” върху минни отпадъци по същество представлява вариант на процеса компостиране. Главната особеност на този вариант се състои в състава на сместа, подложена на компостиране, както и в условията, при които протича този процес.

VII. Научно – приложни приноси в дисертационния труд

Научни приноси

- Изучени са подробно екологичните фактори и микрофлората на насипищата от минни отпадъци в урановото находище Курило, което представлява типичен пример за екосистеми от този тип.
- Доказана е възможността характера на биологичните и химични процеси и състава и ролята на биоценозите с подобен характер да бъдат драстично променени чрез подходящи промени на някои основни екологични фактори: рН, степен на аерираност и влажност, наличие и концентрации на токсични елементи (в случая особено на радионуклиди и тежки метали) и на алтернативни източници на енергия и въглерод (в случая особено на биологично разградими органични съединения).
- Изследвани са състава и свойствата на почвените покрития, формирани в пилотен мащаб върху минни отпадъци от находище Курило и е установено, че те са подходяща основа за развитие на растителност, представляваща не само естетичен, но и агробиологичен интерес (с люцерна и детелина като основни представители).

Научно-приложни приноси

- Изяснени са механизмите на генериране на силно замърсени с токсични елементи кисели дренажни води от насипищата от минни отпадъци в урановото находище Курило;
- Разработен е метод за отстраняване на тежките метали, органичните замърсители и патогенните микроорганизми от активна утайка от инсталация за пречистване на битови води, характеризиращ се с комплексно третиране, включващо сравнително продължително съхраняване на обезводнена утайка и компостиране при аеробни и анаеробни условия, с добавяне на подходящи лесноразградими органични субстрати, смесена култура на хетеротрофни микроорганизми и почва с подходящ състав, структура и автохтонна микрофлора.
- Разработен е метод за компостиране на предварително обеззаразена активна утайка от пречиствателни инсталации за битови води, като полученият компост е подходящ за използване при рекултивация на пост-минни терени и пречистване на почвени и водни екосистеми, замърсени с тежки метали и други токсични елементи.
- Разработен е метод за формиране на “почвено покритие” върху минни отпадъци, състоящо се от смес от почва, характерна за съответния район, и компост, получен в резултат на компостиране, проведено в присъствие на почва от същия тип, обитавана от естествената си микрофлора.

VIII. Публикации по дисертационния труд

- P1.** Nicolova, M.V., Spasova, I.I., Georgiev, P.S. and Groudev, S.N., Detoxification of anaerobically digested sludge by bioleaching with chemolithotrophic bacteria, In: Proceedings of XV Balkan Mineral Processing Congress, Sozopol, Bulgaria, 12 – 16 June, 2013, I. Nishkov, I. Grigorova, and D. Mochev, Eds., University of Mining and Geology, Sofia, Vol. II, pp. 871 – 873.
- P2.** Nicolova, M.V., Spasova, I.I., Georgiev, P.S. and Groudev, S.N., Prevention of the acid drainage from a heap of mining wastes in a uranium deposit by inhibiting the indigenous acidophilic chemolithotrophic bacteria, In: Proceedings of the XIV Balkan Mineral Processing Congress, Tuzla, Bosna and Herzegovina, 14 – 16 June 2011, S. Mašić, ed., vol. 2, pp. 742 – 746.
- P3.** Nicolova, M.V., Spasova, I.I., Georgiev, P.S. and Groudev, S.N., Generation and prevention of the acid drainage from mining wastes in a uranium deposit, In: 6th International conference on Uranium, Mining and Hydrogeology, Freiberg, Germany, 18 – 22 September 2011, The New Uranium Mining Boom, B. Merkel and M. Schipek, eds., Springer, Berlin Heidelberg, 2011, pp. 351 – 359.
- P4.** Groudev, S.N., Spasova, I.I., Georgiev, P.S. and Nicolova, M.V., Remediation of the environment in the post-mining areas in the Balkan Countries, In: Proc. 39th International October Conference on Mining and Metallurgy, R. Stanojlovic and J. Sokolovoc, eds., 07 – 10 October 2007, Sokobanya, Serbia, pp. 3 –17.

Съдържание

I. Увод	3
II. Цел и задачи на дисертацията	6
III. Материали и Методи	8
3.1. Екологична характеристика на ураново находище Курило	8
3.2. Генериране на кисели дренажни води от минни отпадъци и изследване на възможностите за предотвратяване на този процес	9
3.3. Изследване на възможността за използване на активна утайка от пречиствателна инсталация за битови води, при рекултивация на терени, съдържащи минни отпадъци от находище Курило	10
3.3.1. Разработване на метод за ускорено формиране на „почвено покритие” върху токсични минни отпадъци в лабораторни условия	11
3.3.2. Пилотни изследвания на метода за ускорено формиране на „почвено покритие” върху токсични минни отпадъци	13
IV. Резултати и обсъждане	13
4.1. Екологична характеристика на ураново находище Курило	13
4.2. Генериране на кисели дренажни води от минни отпадъци и изследване на възможностите за предотвратяването на този процес	16
4.3. Изследване на възможността за използването на активна утайка от пречиствателна станция за битови води при рекултивация на терени, съдържащи минни отпадъци от находището	24
4.3.1. Разработване на метод за ускорено формиране на „почвено покритие” върху токсични минни отпадъци	30
4.3.2. Пилотни изследвания на метода за ускорено формиране на „почвено покритие” върху токсични минни отпадъци	34
VI. Общи изводи	36
VII. Научно – приложни приноси в дисертационния труд	37
Научни приноси	37
Научно-приложни приноси	37
VIII. Публикации по дисертационния труд	38

Марина Валентинова Николова
**РЕКУЛТИВАЦИЯ НА ТЕРЕНИ,
СЪДЪРЖАЩИ ТОКСИЧНИ ЕЛЕМЕНТИ**
АВТОРЕФЕРАТ
София - 2015