

УДК 546.3:[658.567:621.311.2]

DOI: 10.15372/KhUR20160309

Изучение распределения макро- и микрокомпонентов в золошлаковых отходах от сжигания кузбасских углей

Н. В. ЖУРАВЛЕВА¹, Р. Р. ПОТОКИНА¹, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{2,3}, Н. В. НАГАЙЦЕВА⁴

¹ОАО “Западно-Сибирский испытательный центр”,
ул. Орджоникидзе, 9, Новокузнецк 654006 (Россия)

E-mail: zhuravleva_nv@zsic.ru

²Институт углехимии и химического материаловедения
Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН,
проспект Советский, 18, Кемерово 650000 (Россия)

E-mail: iccms@iccms.sbras.ru

³Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

⁴Новокузнецкий институт ФГБОУ ВПО “Кемеровский государственный университет”,
ул. Циолковского, 23, Новокузнецк 654041 (Россия)

E-mail: root@nkfi.ru

Аннотация

Изучено распределение токсичных элементов и токсичных соединений в золошлаковых отходах от сжигания углей Кузнецкого угольного бассейна. Исследованы корреляционные связи между содержанием тяжелых металлов в валовой и подвижной формах, а также взаимосвязи между содержанием отдельных элементов в золошлаковых отходах. Корреляционный анализ данных выявил сильную корреляционную связь валового содержания с подвижными формами для никеля, свинца, марганца и кобальта (коэффициент корреляции равен 0.99, 0.96, 0.92 и 0.96 соответственно), в то время как для меди и цинка она слабая. Выявлена сильная взаимосвязь валового содержания в золошлаках меди и хрома ($r = 0.84$). Для подвижных форм элементов обнаружена связь между содержанием кобальта и никеля ($r = 0.85$), а также фтора и цинка ($r = 0.59$).

Ключевые слова: золошлаковые отходы, токсичные элементы, валовые формы элементов, подвижные формы элементов, оксиды золообразующих элементов

ВВЕДЕНИЕ

Предприятия теплоэнергетической отрасли Кузбасса (ТЭС, ГРЭС, котельные) сильно загрязняют окружающую среду региона. Так, в 2014 г. выбросы ими загрязняющих веществ в атмосферный воздух составили 217.68 тыс. т, или 16.3 % от общих выбросов стационарных источников промышленных предприятий области [1]. Другая серьезная проблема угольной электрогенерации связана с образованием золошлаковых отходов (ЗШО): в 2014 г. их объемы составили 2283.25 тыс. т, из которых было утилизировано только 96.45 тыс. т (4.22 %). Общий накопленный за годы работы объем

ЗШО превышает 88.8 млн т [2]. Проблема осложняется необходимостью расширения территорий под золоотвалы, что приводит к отчуждению земельных ресурсов и их загрязнению. В то же время ЗШО служат ценным техногенным сырьем и могут применяться в производстве цемента и других строительных материалов, а также в дорожном строительстве [3, 4]. В работе [5] исследована и обоснована возможность применения ЗШО от сжигания углей Канско-Ачинского угольного бассейна для рекультивации горных выработок угольных карьеров. Однако ее авторы отмечают, что содержание таких металлов, как стронций, барий, медь и цинк, увеличивается

при смешивании отвальных пород с золошлаками. Сегодня для рекультивации горных выработок допустимо использовать только вскрышные и вмещающие породы, а также металлургические шлаки IV и V классов опасности [6]. В работе [7] показано, что золошлаки, образующиеся при сжигании каа-хемских углей, с размерами частиц менее 50 мкм обогащены такими элементами, как барий, хром, медь, железо, цинк, которые поступают в окружающую среду при пылении золоотвалов.

Таким образом, для эффективного и экологически безопасного использования ЗШО необходимы данные по их химическому составу, содержанию токсичных элементов и по их способности к выщелачиванию. Ранее [8] мы показали, что ЗШО от сжигания кузбасских углей при контакте с водой являются источником токсичных элементов (ванадия, молибдена, мышьяка, никеля, цинка, марганца и хрома) в грунтовых водах на территории золошлаковых отвалов и вблизи расположенных природных водоисточников; установлена значительная миграция подвижных форм тяжелых металлов (медь, никель, цинк, свинец) от золошлакоотвалов в почву, несмотря на низкие концентрации никеля и цинка в валовой форме [8].

Цель данной работы – изучение распределения макро- и микрокомпонентов в ЗШО от сжигания кузбасских углей для их безопасного использования в технологиях переработки и захоронения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами изучения служили 59 проб ЗШО, исследованных в период 2010–2014 гг. в ОАО “Западно-Сибирский испытательный центр”.

Отбор проб ЗШО производился в соответствии с нормативным документом [9], который устанавливает общие требования к отбору представительной пробы минеральных отходов.

Концентрации элементов в пробах определялись методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (Liberty Series II, (Varian, США), iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific Англия)) по аттестованным методикам [10, 11]. Пробоподготовку

для определения валового содержания элементов в пробах ЗШО осуществляли в герметичных пластиковых емкостях для разложения в смеси азотной и соляной кислот с использованием нагревательной платформы HotBlock (Environmental Express, Англия). Определение подвижных форм металлов проводилось после выдерживания исследуемой пробы в течение 24 ч в ацетатно-аммонийном буферном растворе с pH 4.80 при комнатной температуре.

Содержание бенз(а)пирена в пробах определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием прибора LC-20AD Prominence (Shimadzu, Япония) по [12], фенола – методом хромато-масс-спектрометрии, прибор SCION SQ Select (Bruker, США), согласно [13]. Метод гравиметрии применен для определения концентрации нефтепродуктов [14] и влаги [15]; метод фотометрии использовался для измерений массовой доли формальдегида [16] и СПАВ [17]. Концентрацию нитратов определяли потенциометрическим методом [18]. Содержание углерода в пробах ЗШО установлено с помощью элементного анализатора ELTRA CHS 580 (Eltra GmbH, Германия) по ГОСТ Р 54244–2010 [19].

Все аналитические исследования выполнены в ОАО “Западно-Сибирский испытательный центр” (аттестат аккредитации № RA.RU.21AЯ07).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В пробах ЗШО определено содержание токсичных элементов, токсичных соединений, оксидов золообразующих элементов, углерода и влаги. Для изучения распределения токсичных элементов в ЗШО выбран перечень показателей, содержание которых нормируется в объектах окружающей среды [20]. Кроме того, определено содержание бенз(а)пирена, фенола, формальдегида, углерода, которые могут присутствовать в ЗШО при неполном их озолении. В программу исследований включено также определение нефтепродуктов, СПАВ, которые могут загрязнять ЗШО в местах их складирования, а также концентрации нитратов.

В табл. 1 представлены данные по валовому содержанию токсичных элементов, токсичных соединений и оксидов золообразующих элементов в ЗШО от сжигания углей Кузбасса.

ТАБЛИЦА 1

Валовое содержание токсичных элементов, токсичных соединений, оксидов золообразующих элементов в золошлаковых отходах от сжигания углей Кузбасса

Показатели	Содержание	
	Диапазоны	Среднее
<i>Токсичные элементы, мг/кг</i>		
Кадмий	0.05–0.40	0.32
Свинец	4.07–3100.0	94.89
Ванадий	7.13–179.27	57.35
Ртуть	0.1–9.0	0.47
Мышьяк	0.5–44.0	5.07
Хром	5.50–150.68	55.36
Марганец	292.20–6585.15	1361.01
Сурьма	0.17–5.82	1.55
Сера общая	100.0–10700.0	1675.9
Медь	6.55–66.27	20.87
Цинк	8.0–180.0	29.58
Никель	7.67–44.61	25.92
Олово	1.00–6.00	3.25
Кобальт	2.83–13.54	7.44
Молибден	4.00–7.00	4.50
<i>Токсичные соединения, мг/кг</i>		
Бенз(а)пирен	0.001–0.1	0.0036
Нефтепродукты	20.0–5000.0	167.80
Нитраты	1.18–468.0	23.56
Формальдегид	0.05–6.76	1.02
Фенолы	0.01–0.05	0.011
СПАВ	0.2–10.47	0.87
<i>Оксиды золообразующих элементов, %</i>		
Оксид алюминия	1.25–19.98	13.77
Диоксид кремния	4.39–59.78	34.33
Оксид железа	1.09–18.86	5.29
Диоксид титана	0.037–1.49	0.55
Оксид марганца	0.014–0.29	0.10
Оксид кальция	0.30–16.20	3.89
Оксид магния	0.17–8.13	2.14
Оксид калия	0.14–2.64	1.08
Оксид натрия	0.03–2.79	0.72
Триоксид серы	0.1–0.25	0.12
Оксид фосфора	0.01–1.24	0.22
<i>Прочие, %</i>		
Углерод	0.0006–82.0	33.41
Влага	0.01–56.0	4.67

Анализируя среднее содержание компонентного состава золошлаков, можно сделать следующие выводы:

Среди токсичных элементов преобладают сера и марганец: их доля в среднем составляет 53.8 и 37.6 % соответственно от общего содержания токсичных элементов.

Основные оксиды золообразующих элементов – диоксид кремния (55.2 % элементов данной группы), оксид алюминия (22.13 %) и оксид железа (8.5 %).

Остаточное содержание углерода (так называемый недожог) изменяется в широких пределах и в среднем достигает 33.41 %.

Средняя концентрация нефтепродуктов в ЗШО равна 167.8 мг/кг.

В золошлаках обнаружены нитраты, концентрация которых варьирует от 1.18 до 468.0 мг/кг.

Формальдегид, фенолы, СПАВ содержатся в незначительных количествах и нехарактерны для данного вида отходов.

Среднее содержание бенз(а)пирена (0.0036 мг/кг) почти на порядок меньше ПДК для почв (0.02 мг/кг).

Таким образом, золошлаки от сжигания углей Кузбасса следует, прежде всего, рассматривать как источник поступления в окружающую среду токсичных элементов (Mn, S, As, Cr, Cu, Zn, Ni и др.). Также актуален мониторинг нитратов в объектах окружающей среды на территориях складирования ЗШО. Согласно данным [6], содержание нитратов в грунтовых водах на территории Кызылского золоотвала в 3–10 раз превышает ПДК. Остаточный углерод в ЗШО является ценным компонентом, который можно выделять различными методами обогащения [21], что снизит нагрузку на окружающую среду и уменьшит риск самовозгорания на полигонах складирования.

Результаты статистической обработки [22, 23] массива данных по валовому содержанию токсичных элементов и соединений золошлаков представлены в табл. 2.

Видно, что для некоторых элементов выборочное среднее значение существенно выше ПДК в почве. Оценка объема таких значений и кратность их превышения ПДК приведены в табл. 3. Видно, что наибольшие кратности превышения ПДК в почвах характерны для серы (66.9), мышьяка (22.0), свин-

ТАБЛИЦА 2

Основные статистические характеристики массива данных по валовому содержанию токсичных элементов и соединений в пробах ЗШО, мг/кг

Элементы	\bar{x}	ПДК	$s_{\bar{x}}$	Me	Mo	σ	D	E_k	A_s
<i>Токсичные элементы</i>									
Кадмий	0.33	1	0.018	0.4	0.4	0.14	0.019	0.32	-1.52
Свинец	94.9	32	53.05	21	8	407.45	166 019.2	53.47	7.2
Ванадий	57.36	150	4.35	50.4	22.4	33.17	1099.95	1.44	0.9
Ртуть	0.48	2.1	0.16	0.2	0.2	1.25	157	38.75	5.96
Мышьяк	5.07	2.0	0.91	2.08	1	6.95	48.24	18.8	3.52
Хром	55.36	90	4.44	45.36	20	33.23	1104.22	-0.17	0.66
Марганец	1361.01	1500	178.73	957	920	1276.36	1 629 091	7.23	2.58
Сурьма	1.55	45	0.14	1.05	1	0.98	0.96	7.79	2.44
Сера общая	1657.95	160	353.96	1450	1500	2347.88	5 512 531	8.24	2.79
Медь	20.87	55	3.12	18	-	13.6	185.08	6.69	2.31
Цинк	29.58	110	9.36	16.5	-	39.73	1578.52	14.36	3.66
Никель	25.92	85	3.31	27.36	8	13.23	174.94	-1.49	-0.24
Олово	3.25	4.5	1.31	3	1	2.63	6.92	-5.29	0.12
Кобальт	7.44	-	0.94	6.43	5	3.25	10.54	-0.36	0.66
Молибден	4.5	-	0.38	4	4	1.07	1.14	5.47	2.34
<i>Токсичные соединения</i>									
Бенз(а)пирен	0.004	0.02	0.002	0.001	0.001	0.014	0.0002	4.46	6.46
Нефтепродукты	167.8	-	142.12	4.62	0.02	864.51	747 378.4	26.46	4.92
Нитраты	23.56	130.0	9.89	2.6	2.5	69.96	4893.89	34.31	5.54
СПАВ	0.87	-	0.36	0.02	0.02	2.3	5.3	11.49	3.4
Фенол	0.01	-	0.003	0.0005	0.0005	0.02	0.0004	0.23	1.48
Формальдегид	1.01	7.0	0.25	0.35	0.025	1.68	2.83	4.55	2.19

Примечание. Здесь и в табл. 5: \bar{x} – выборочная средняя величина; ПДК – предельно допустимая концентрация для почвы [24–26], мг/кг; $s_{\bar{x}}$ – стандартная ошибка средней величины; Me – медиана; Mo – мода; σ – среднеквадратическое отклонение; D – дисперсия; E_k – выборочный коэффициент эксцесса; A_s – выборочный коэффициент асимметрии.

ца (96.9). Для других токсичных элементов этот показатель незначителен. Содержание бенз(а)-пирена превышает ПДК для 5 % проб при кратности превышения 1.3–5.

Содержание кадмия в исследованных золах в 83 % проб составляет 0.4 мг/кг, а в 17 % – 0.05 мг/кг, что не превышает ПДК. Сравнив полученные результаты с данными [8], можно отметить, что кратность превышения ПДК и доля проб, для которых ПДК в валовой форме превышена для хрома и ртути, практически совпадают.

Используя полученные показатели асимметрии и эксцесса [22, 23], проверена гипотеза о нормальном законе распределения выборки для каждого из элемен-

тов. Исходя из того, что для достоверного соответствия эмпирического распределения нормальному распределению показатели асимметрии и эксцесса должны не превышать ошибку репрезентативности более чем в три раза, получим, что нормальному распределению соответствуют выборки для ванадия, хрома, никеля, олова и кобальта. Это, в свою очередь, позволяет определить доверительный интервал валовых содержаний элементов для массивов данных, подчиняющихся нормальному распределению (уровень значимости принят равным 0.95), мг/кг: ванадий 57.36 ± 8.54 , хром 55.36 ± 8.7 , никель 25.92 ± 6.48 , олово 3.25 ± 2.58 , кобальт 7.44 ± 1.84 .

ТАБЛИЦА 3

Кратности превышения предельно допустимой концентрации валового содержания токсичных элементов и соединений в золошлаковых отходах от сжигания кузнечных углей

Элементы/ соединения	Доля проб с превышением ПДК, %	Кратность превышения, разы
Сера общая	78.6	1.3–66.9
Мышьяк	50.0	1.1–22.0
Свинец	32.2	1–96.9
Марганец	21.6	1.02–4.4
Хром	16.1	1.8–2.7
Олово	15.4	1.1–1.3
Цинк	5.9	1.6
Медь	5.3	1.2
Бенз(а)пирен	5.0	1.3–5.0
Ртуть	3.9	1.8–4.3
Нитраты	3.8	1.1–3.6
Сурьма	2.2	1.3
Ванадий	1.7	1.2
Формальдегид	–	–
Никель	–	–

Примечание. Прочерк – не превышает.

Для 51 пробы золошлаков также проведен анализ содержания подвижных форм элементов. Основные статистические характеристики массива данных по содержанию подвижных форм токсичных элементов, а также их ПДК представлены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Основные статистические характеристики массива данных содержания подвижных форм токсичных элементов золошлаков от сжигания углей, мг/кг

Элементы	\bar{x}	ПДК	$s_{\bar{x}}$	Me	Mo	σ	D	E_k	A_s
Медь	10.92	30	0.74	10	12	5.1	2602	1.79	1.27
Цинк	8.44	23.0	0.88	6	4	5.87	344	0.51	1.3
Никель	11.17	40	0.92	10	10	6.43	4136	0.35	0.83
Свинец	12.54	60	1.47	9.5	4	10.03	100.56	3.1	1.63
Марганец	418.29	300–700	54.14	290	620	379.02	143 656.4	5.73	2.24
Кобальт	0.09	5.0	0.003	0.08	0.08	0.02	0.0004	9.81	2.92
Хром	1.25	6.0	0.12	1	2	0.85	0.72	–0.91	0.4
Фтор	3.64	2.8	0.39	2.93	0.95	2.53	64	1.12	1.22
Фтор водорастворимый	24	10.0	0.23	1.94	0.95	1.49	223	–0.16	0.85

Примечание. Обозн. см. табл. 2.

Сравнив статистические характеристики с ПДК для каждого из элементов, содержащихся в золошлаке, можно сделать вывод о том, что среди подвижных форм в пределах допустимой нормы содержатся кобальт, фтор и водорастворимый фтор. Содержание хрома, цинка и марганца для рассмотренных проб золошлаков превышает ПДК для 4.0, 15.6 и 17.6 % проб соответственно. Для 66.7 % проб зафиксировано превышение ПДК свинца. Допустимая концентрация никеля не превышена лишь для 10 % проб. Минимальное выявленное содержание подвижных форм меди в исследованных золошлаках соответствует ПДК.

В ходе исследования взаимосвязи между содержанием отдельных элементов в золошлаках установлена сильная обратная корреляционная связь между углеродом и диоксидом кремния ($r = -0.78$) и сильная корреляционная связь между диоксидом кремния и оксидом калия ($r = 0.72$). Имеется также сильная взаимосвязь по валовому содержанию в золошлаке меди и хрома ($r = 0.84$). Для подвижных форм элементов выявлена связь по содержанию кобальта и никеля ($r = 0.85$), а также фтора и цинка ($r = 0.59$).

Кроме того, проведенный корреляционный анализ данных выявил сильную корреляционную связь между валовым содержанием и содержанием подвижных форм для никеля, свинца, марганца и кобальта (коэффициент корреляции равен 0.99, 0.96, 0.92 и 0.96 соответственно), в то время как для меди и цин-

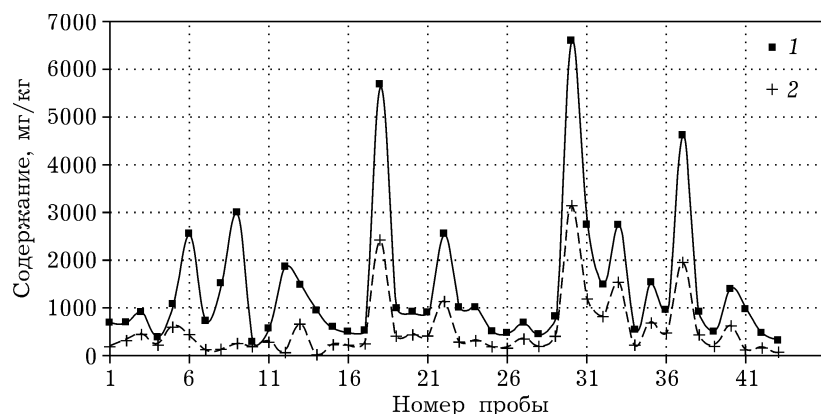


Рис. 1. Содержание марганца в валовой (1) и подвижной (2) формах в золошлаковых отходах для серии проб.

ка она слабая. На рис. 1 показано распределение валовых и подвижных форм марганца в исследованных пробах ЗШО.

ВЫВОДЫ

1. По компонентному составу исследованные ЗШО представляют собой потенциальный источник токсичных элементов и соединений.
2. Определены доверительные интервалы для ванадия, хрома, никеля, олова и кобальта, содержащихся в золошлаках в валовой форме, с уровнем значимости 0.95.
3. Выявлена взаимосвязь содержания в золошлаках некоторых элементов: меди и хрома для валовых форм; кобальта и никеля — для подвижных.
4. Подтверждено наличие связи между содержанием тяжелых металлов (никеля, свинца, марганца и кобальта) в валовой и подвижной формах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Доклад "О состоянии и охране окружающей среды Кемеровской области в 2014 году". Кемерово, 2015. 459 с. Режим доступа: URL: <http://www.kuzbasseco.ru> (дата обращения 10.03.2016).
- 2 Пономарев А. // Уголь Кузбасса. 2015. № 5. С. 42–43.
- 3 Шпирт М. Я., Артемьев В. Б., Силютин С. А. Использование твердых отходов добычи и переработки углей. Т. 5. Переработка и обогащение минерального сырья. Кн. 3. М.: Горное дело, 2013. 432 с.
- 4 Павленко С. И. Бетоны на основе золы и шлака ТЭС и комплексное их использование в строительстве. М.: АСВ, 2000. 203 с.
- 5 Озерский Д. А. Складирование золошлаковых отходов ТЭС в карьерах: дис. ... канд. техн. наук. Красноярск, 2007. 129 с. Режим доступа: URL: <http://tekhnosfera.com/view/193567/a/?#?page=20> (Дата обращения 12.03.2016).
- 6 Шоева Т. Е., Каминский Ю. Д. // Сиб. экол. журн. 2010. № 6. С. 885–892.
- 7 Федеральный закон от 21 июля 2014 г. N 261-ФЗ "О внесении изменений в Закон Российской Федерации "О недрах" и отдельные законодательные акты Российской Федерации". Режим доступа: URL: <http://base.garant.ru/70701110/> (Дата обращения 10.03.2016).
- 8 Журавлева Н. В., Иванькина О. В., Исмагилов З. Р. // Химия уст. разв. 2013. Т. 21, № 5. С. 479–486.
- 9 ПНД Ф 12.4.2.1–99. Отходы минерального происхождения. Рекомендации по отбору и подготовке проб. Общие положения. М.: Гос. комитет РФ по охране окружающей среды, 1999. 16 с.
- 10 ПНД Ф 16.1:2.3:3.11–98. Методика выполнения измерений содержания металлов в твердых объектах методом спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. М.: Гос. комитет РФ по охране окружающей среды, 1998. 30 с.
- 11 ПНД Ф 16.1:2.3:3.50–08. Методика выполнения измерений массовых долей подвижных форм металлов (цинка, меди, никеля, марганца, свинца, кадмия, хрома, железа, алюминия, титана, кобальта, мышьяка, ванадия) в почвах, отходах, компостах, кеках осадках сточных вод атомно-эмиссионным методом с атомизацией в индуктивно-связанной аргоновой плазме. М.: Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору, 2008. 16 с.
- 12 ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.62–09. Методика выполнения измерений массовых долей полициклических ароматических углеводородов в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах производства и потребления методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. М.: Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору, 2009. 23 с.
- 13 ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.60–09. Методика выполнения измерений массовых долей фенола и фенолпроизводных в почвах, осадках сточных вод и отходах производства и потребления методом хромато-масс-спектрометрии. М.: Федеральная служба по надзору в сфере природопользования, 2009. 20 с.
- 14 ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.64–10. Количественный химический анализ почв. Методика измерений массовой

- доли нефтепродуктов в пробах почв, грунтов, донных отложений, илов, осадков сточных вод, отходов производства и потребления гравиметрическим методом. М.: Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору, 2010. 14 с.
- 15 ПНД Ф 16:2.2:2.3:3.58-08. Методика выполнения измерений массовой доли влаги в твердых и жидких отходах производства и потребления, почвах, осадках, шламах, активном иле, донных отложениях гравиметрическим методом. М.: Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору. 2008. 10 с.
- 16 ПНД Ф 16.1:2.3:3.45-05. Методика выполнения измерений массовой доли формальдегида в пробах почв, осадков сточных вод и отходов фотометрическим методом с хромотроповой кислотой. М.: Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору. 2005. 18 с.
- 17 ПНД Ф 16.1:2.2:3.66-10. Методика измерений массовой доли анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ) в пробах почв, грунтов, донных отложений, илов, отходов производства и потребления фотометрическим методом. М.: Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору. 2010. 20 с.
- 18 ПНД Ф 16.1:3.72-2012. Методика измерений массовой доли нитрат-ионов в пробах почв, отходов от водоподготовки, обработки сточных вод и использования воды потенциометрическим методом. Екатеринбург: Федеральная служба по надзору в сфере природопользования. 2012. 12 с.
- 19 ГОСТ Р 54244-2010 (ИСО 29541:2010). Топливо твердое минеральное. Инструментальный метод определения углерода, водорода и азота. М.: Стандартинформ, 2011. 12 с.
- 20 СанПиН 2.1.7.1287-03. "Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы". Утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 16 апреля 2003 г.
- 21 Александрова Т. Н., Прохоров К. В. // Горн. информ.-аналит. бюлл. 2012. № 6. С. 283-288.
- 22 Дерффель. К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.
- 23 Боровиков. В. STATISTICA. Искусство анализа данных на компьютере. СПб.: Питер, 2003. 688 с.
- 24 Санитарные нормы допустимых концентраций химических веществ в почве. СанПиН 42-128-4433-87. М.: Мин-во здравоохранения СССР, 1998. 19 с.
- 25 Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве: Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2511-09. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. 11 с.
- 26 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве: Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2041-06. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. 15 с.

