

УДК 54.058 + 621.742.43 + 546.81]:631.4

МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫЕ ГЛИНЫ ДЛЯ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ПОЧВЫ ОТ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ СВИНЦА

¹Везенцев А.И., ¹Голдовская-Перистая Л.Ф., ¹Добродомова-Копылова Е.В.,
¹Перистый В.А., ²Кормош Е.В., ²Здоренко Н.М.

¹Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
Белгород, e-mail: vesentsev@bsu.edu.ru;

²АНО ВО «Белгородский университет кооперации, экономики и права»,
Белгород, e-mail: kormosh-e@mail.ru

Исследована сорбционная способность монтмориллонитсодержащих глин Сергиевского месторождения Губкинского района Белгородской области для очистки почвы от свинца. Установлено, что среднее значение валового содержания свинца в почвах Старооскольско-Губкинского промышленного района, входящего в состав Курской магнитной аномалии (КМА), составляет 15 мг/кг, что выше фонового значения, но не превышает ПДК. Содержание подвижных форм свинца в исследуемых почвах выше предельно допустимых значений. Водорастворимые формы свинца не обнаружены. Свинец в почвах и глинах имеет как природное происхождение (радиогенное, вкрапления в магнитной железной руде и карбонатных породах), так и техногенное. Эффективность сорбционной очистки почвы от подвижных, доступных растениям форм свинца составляет 83–94 мас. %. Предложен механизм очистки почвы от подвижных форм свинца, носящий характер катионного обмена и адсорбции на внешней поверхности слоистых кристаллов.

Ключевые слова: глина, монтмориллонит, почва, буферная вытяжка, сорбционная очистка, свинец, валовое содержание, подвижные формы

MONTMORILLONITE CLAY FOR SOIL SORPTION PURIFICATION FROM MOBILE FORMS LEAD

¹Vezentzev A.I., ¹Goldovskaya-Peristaya L.F., ¹Dobrodomova-Kopylova E.V.,
¹Peristyy V.A., ²Kormosh E.V., ²Zdorenko N.M.

¹Belgorod National Research University, Belgorod, e-mail: vesentsev@bsu.edu.ru;

²Belgorod University of Cooperation, Economics and Law, Belgorod, e-mail: kormosh-e@mail.ru

Montmorillonite clay of Sergievskij desposit of Gubkin district Belgorod region sorption capacity for soil purification from lead is studied. It is found that average value of total lead content in soil of industrial area of Starij Oskol and Gubkin which is the part of Kursk Magnetic Anomaly (KMA) is 15 ppm that is higher than background value but it doesn't exceed MPC. Content of lead movable forms in tested soils is higher than admissible limit values. Water soluble lead forms are not found. The lead in soils and clays has both natural (radiogenic, impregnation in magnetic iron ore and carbonate strata) and technogenic occurrence. The effectiveness of soil sorption purification from movable, plant-available lead forms arranges 83–94 mass%. Arrangement of soil purification from movable lead forms which has the character of cation exchange and adsorption on external face of layered crystals is suggested.

Keywords: clay, montmorillonite, soil, buffer extraction, sorption purification, lead, total content, movable forms

По данным Европейского агентства по охране окружающей среды, наиболее распространёнными загрязнителями почвы, наряду с минеральными маслами (38%) и полициклическими ароматическими углеводородами (13%), являются микроэлементы (37%) [1]. К числу последних относятся тяжёлые металлы (ТМ) – опасные загрязнители природной среды, наибольшая концентрация которых наблюдается в почвах [2]. Все большие площади земель, в том числе и сельскохозяйственного назначения, оказываются загрязнёнными тяжёлыми металлами, поэтому весьма актуальной становится проблема их ремедиации, очистки и ограничения распространения.

В настоящее время для очистки почвы от ТМ применяются различные методы:

удаление и захоронение загрязнённых почв, вымывание ТМ водой, химические методы, микробиологические, фиторемедиация, электромелиорация, сорбционный метод [3–7]. Последний метод заключается в обработке почвы сорбирующими материалами, которые должны связывать токсичные металлы в недоступные для растений формы.

Использование в качестве сорбентов дешёвых, доступных природных материалов, например таких, как глина, цеолиты, обладающих высокой сорбционной ёмкостью, делает этот метод экономически целесообразным и должно обеспечить высокую степень перевода ТМ из водорастворимой формы в связанную, т.е. не в водорастворимую и, следовательно, не доступную для внедрения в ткани растений.

Сорбционная способность бентонитоподобных глин по отношению к ионам тяжелых металлов (Pb, Cu, Fe, Cd, Cr, Sr и др.) исследовалась нами на модельных водных растворах их солей. Результаты этих работ отражены во многих научных публикациях, в частности в работах [8–10].

К числу наиболее опасных и распространенных тяжелых металлов загрязнителей почв относится свинец. Научными сотрудниками НИУ «БелГУ» установлено загрязнение свинцом и другими ТМ почв Старооскольско-Губкинского промышленного района Белгородской области, где производится добыча железной руды открытым способом, функционируют Лебединский и Стойленский горнообогатительные комбинаты, Оскольский электрометаллургический комбинат (ОЭМК), АО «Осколцемент» (холдинг «ЕВРОЦЕМЕНТГруп»), ТЭЦ и ряд других крупных промышленных предприятий [11].

Нами получены предварительные положительные результаты по использованию монтмориллонитсодержащих глин для очистки почвы от ионов свинца и меди [12]. Данная работа является продолжением вышеуказанных исследований. Цель её – изучение сорбционной способности глины Сергиевского месторождения Губкинского района для очистки почвы от свинца.

Материалы и методы исследования

Для проведения экспериментальной работы по сорбционной очистке плодородной почвы от ионов свинца (II) использованы два образца почвы и в качестве сорбента два образца глины, отличающиеся по вещественному составу и свойствам. Первые два образца (К-8-05 и 129), отобранные в Старооскольско-Губкинском промышленном районе, представляют собой верхний плодородный слой почвы, взятый с глубины 10 см, так как преимущественно в верхних ее горизонтах накапливаются тяжелые металлы техногенного происхождения. Образцы К-7-05 и К-7-05 ЮЗ – это глины киевской свиты Сергиевского месторождения Губкинского района, отобранные соответственно с глубины 0,5–0,75 м и 1,25–1,5 м.

Подготовка проб почвы и глины для исследования проведена следующим образом: образцы предварительно высушили в сушильном шкафу при температуре 105–120 °С до постоянной массы, затем глину измельчили в фарфоровой ступке пестиком до порошкообразного состояния с размером частиц менее 50 мкм.

Определение свинца в почвах и глинах проведено методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) по стандартной методике ЦИНАО [13]:

- валовое содержание химическим разложением проб азотной кислотой (1:1);
- подвижные кислоторастворимые формы экстракцией 1 н азотной кислотой;
- подвижные, доступные растениям формы экстракцией ацетатно-аммонийным буферным раствором (ААБ) с рН = 4,8.

Последний экстрагент принят агрохимической службой для извлечения доступных растениям микроэлементов.

Определение массовой доли сорбционно-активного минерала монтмориллонита в глине осуществляли методом адсорбционного люминесцентного анализа, основанного на катионообменной адсорбции глиной органических красителей на основе люминофоров с образованием коагулянта органоглинистого комплекса.

Исследование глины как сорбента свинца проведено с водной и буферной вытяжками из почвы. Сущность метода приготовления водной вытяжки заключается в извлечении водорастворимых солей из почвы дистиллированной водой при массовом соотношении почва: вода = 1:5 в течение 4-х часов.

Буферную вытяжку из почвы готовили по вышеуказанной стандартной методике ЦИНАО с помощью ацетатно-аммонийного буферного раствора с рН = 4,8 [13].

Сорбцию ионов свинца (II) из буферной вытяжки почвы проводили при постоянной температуре (20 °С) в статических условиях в течение 90 минут. Время экспозиции для достижения сорбционного равновесия определено предварительными опытами. Сорбент (глину) брали в количестве 0,1; 0,5; 1; 3 и 5 г на 50 мл буферной вытяжки (ставили 5 параллельных опытов). Концентрацию подвижных, доступных растениям форм свинца в буферной вытяжке до и после адсорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС).

Результаты исследования и их обсуждение

Как было показано нами в работе [12] на основе агрохимического обследования пахотных почв Губкинского и Старооскольского районов, валовое содержание свинца в среднем составляет 15 мг/кг.

Результаты определения валового содержания и содержания подвижных форм свинца в нескольких образцах, отобранных для более детального исследования, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Валовое содержание и содержание подвижных форм свинца в почвах и глинах

Содержание свинца, мг/кг	Почва		Глина	
	К-8-05	129	К-7-05	К-7-05 ЮЗ
Валовое	11,50	15,50	5,20	8,00
Подвижные кислоторастворимые формы	6,50	8,50	0,75	1,60
Подвижные, доступные растениям формы	1,20	8,30	0,65	1,05

Таблица 2

Химический состав глины, мас. %

№ п/п	Образец	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	ППП	Сумма
1	К-7-05	60,35– 65,88	16,95– 19,54	5,74– 6,92	0,91– 1,51	1,76– 1,97	0,85– 0,86	2,35– 3,53	0,23– 0,29	10,53– 11,30	100,00– 100,26
2	К-7-05 ЮЗ	61,94– 73,77	9,12– 17,86	4,78– 12,53	0,60– 1,28	1,40– 1,54	0,93– 0,95	2,25– 3,91	0,30– 0,37	6,49– 9,89	100,00– 100,03

Валовое содержание свинца в исследуемых почвах составляет 11,5–15,5 мг/кг, что выше фонового значения (10 мг/кг) для почв мира [13], но меньше ПДК (ОДК) (с учетом фонового содержания) для разных типов почв (32–130 мг/кг).

Содержание подвижной кислоторастворимой формы свинца в исследованных образцах почвы составило 6,5–8,5 мг/кг, что выше ПДК (ОДК) для подвижной формы (6,0 мг/кг). Содержание подвижных, доступных растениям форм свинца в указанных образцах меньше, чем кислоторастворимых форм. Следует отметить сравнительно высокое содержание (8,30 мг/кг) подвижной, доступной растениям форм свинца в образце 129. Этот образец почвы и в целом характеризуется более высоким содержанием свинца, по сравнению с образцом К-8-05.

Исходя из геохимических особенностей Старооскольско-Губкинского промышленного района, входящего в состав Курской магнитной аномалии (КМА), повышенное содержание свинца в почвах можно объяснить несколькими факторами. Во-первых, свинец может иметь радиогенное происхождение, так как из четырех стабильных изотопов, встречающихся в природе, три (Pb-206, Pb-207 и Pb-208) являются радиогенными, конечными продуктами распада нескольких радиоактивных рядов. По данным Е.А. Котенко, В.Н. Морозова, В.К. Кушнеренко, В.Н. Анисимова, на территории Старооскольско-Губкинского промышленного района выявлено радиационное загрязнение [14]. Во-вторых, свинец самородный содержится в магнетитовой

железной руде (Fe₃O₄) в виде вкраплений, при ее добыче открытым способом рассеивается в окружающей среде и осаждается на почву. В-третьих, прожилково-вкрапленные свинцовые руды могут встречаться в карбонатных породах, в частности, на основе кальцита, столь распространенных на территории Белгородской области, в том числе в зоне меловых систем указанных районов [12].

Содержание свинца в исследуемых глинах значительно меньше, чем в верхнем плодородном слое почвы, что, вероятно, может свидетельствовать о его техногенном загрязнении, а также о преимущественном природном происхождении свинца в глинах.

Характер вертикального распределения ТМ в естественных и техногенных ландшафтах существенно различается. Для техногенных территорий характерно накопление свинца в верхнем гумусовом горизонте и понижение его содержания в нижележащих горизонтах. На фоновых участках такого кумулятивного распределения свинца не наблюдается. В наших исследованиях указанная закономерность проявляется. На глубине 0,5 м, по сравнению с верхним слоем, содержание свинца меньше: валовое и доступных растениям форм практически в 2 раза, а кислоторастворимых форм – в 8,7 раза (см. образцы К-7-05 и К-8-05 в табл.1). Можно считать, что в исследуемом случае техногенное загрязнение не распространяется на глубину более 0,5 м.

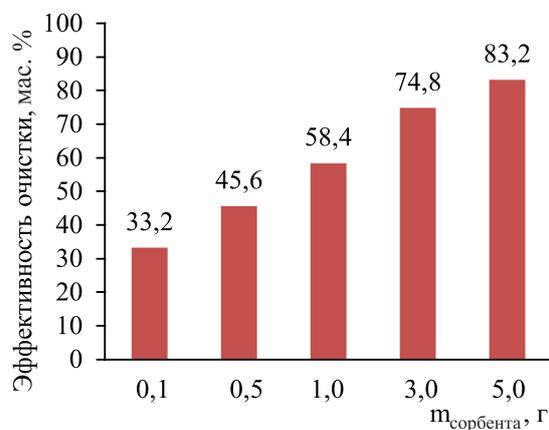
Более высокое содержание свинца во втором образце глины (К-7-05 ЮЗ), по сравнению с первым (К-7-05), можно объяснить большим содержанием в нем обменных ка-

тионов Ca^{2+} , K^+ , Na^+ (табл. 2), а также более высоким содержанием сорбционноактивного минерала монтмориллонита, которое для указанных образцов соответственно составляет 52 мас. % и 47 мас. %. В породообразующих минералах возможно замещение макроэлементов в структуре кристаллических решеток на рассеянные элементы с близким ионным радиусом, например K^+ (0,133 нм) на Pb^{2+} (0,126 нм).

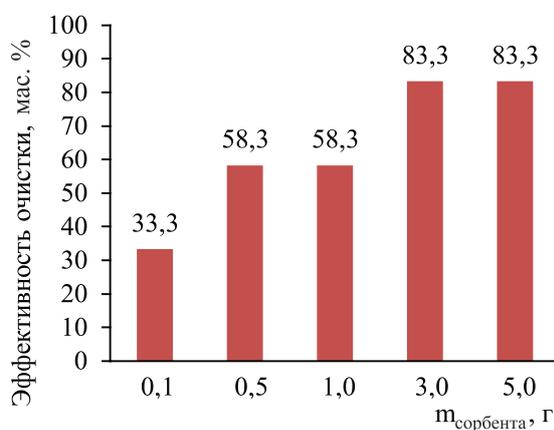
Исследования сорбционной способности указанных образцов глины по отношению к свинцу, содержащемуся в почве, проведены с ее водной и буферной вытяжками (по вышеописанной методике). Проведенное исследование показало, что водорастворимые соединения свинца в обоих образцах почвы не обнаружены.

В буферной вытяжке из почвы (экстрагент – ацетатно-аммонийный буферный раствор с $\text{pH} = 4,8$) исходная концентрация (до сорбции) подвижных, доступных растениям форм свинца для почв К-8-05 и 129 соответственно составила 1,2 мг/кг и 8,3 мг/кг (см. табл. 1). После проведения сорбции, в условиях максимального содержания сорбента (5 г на 50 мл буферной вытяжки), остаточное содержание подвижных, доступных растениям форм в образцах почвы К-8-05 и 129 составило соответственно 0,2 мг/кг и 0,5 мг/кг, то есть уменьшилось в 6 и 17 раз.

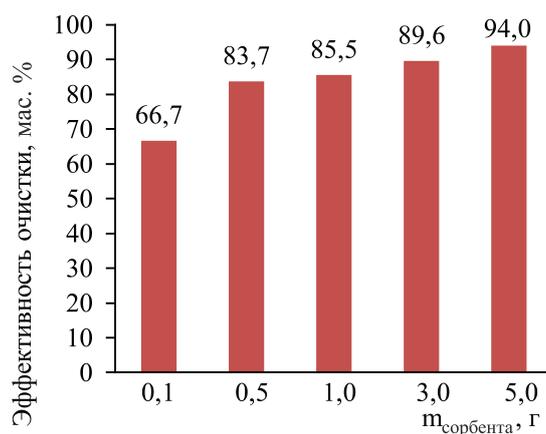
Более подробные сведения о сорбционной способности глин при очистке буферной вытяжки из почв при разных массах сорбента представлены на рисунке.



а



б



в

Эффективность очистки буферной вытяжки из почвы от подвижных форм свинца.
Условные обозначения: а) глина К-7-05, почва К-8-05; б) глина К-7-05 ЮЗ, почва К-8-05;
в) глина К-7-05, почва 129

Результаты, представленные на рисунке (а и б), показывают, что с увеличением массы сорбента от 0,1 до 5,0 г степень очистки буферной вытяжки из почвы К-8-05 от подвижных форм свинца обоими образцами глин возрастает практически одинаково (от 33 до 83 мас. %). Это, вероятно, можно объяснить тем, что второй образец глины (К-7-05 ЮЗ), наряду с более высоким содержанием сорбционноактивного минерала монтмориллонита, которое предполагает и более высокую сорбционную способность, в то же время характеризуется и более высоким содержанием свинца в исходном состоянии, по сравнению с глиной К-7-05 (см. табл. 1). Другими словами, во втором образце часть вакансий для катионного обмена с почвой уже занята.

Сравнительный анализ рисунков а, б и в показывает, что эффективность очистки почвы 129 выше, чем почвы К-8-05. По мере увеличения массы сорбента она возрастает от 67 до 94 мас. %, что можно объяснить значительно более высоким содержанием подвижных форм свинца в этом образце почвы по сравнению с почвой К-8-05.

Можно предложить следующий механизм связывания и внедрения свинца в кристаллическую решетку сорбционноактивного минерала. Поглощение катионов свинца монтмориллонитом происходит как за счет катионного обмена в межпакетных позициях, так и за счет адсорбции на внешней поверхности, прежде всего, на торцевой части слоистых кристаллов, имеющей выход активных центров, представляющих собой нескомпенсированные связи.

Заключение

Среднее значение валового содержания свинца в почвах Старооскольско-Губкинского промышленного района составляет 15 мг/кг, что выше фонового значения, но не превышает ПДК. Содержание подвижных форм свинца в исследуемых почвах выше предельно допустимых значений. Водорастворимые формы свинца не обнаружены. Свинец в почвах и глинах имеет как природное происхождение (радиогенное, вкрапления в магнетитовой железной руде и карбонатных породах), так и техногенное. Эффективность сорбционной очистки почвы от подвижных, доступных растениям форм свинца с использованием монтмориллонитсодержащих глин Сергиевского месторождения составляет 83–94 мас. %. Предложен механизм очистки почвы от подвижных форм свинца, носящий характер ка-

тионного обмена и адсорбции на внешней поверхности слоистых кристаллов.

Список литературы

1. EEA (European Environment Agency) Progress in management of contaminated sites/ CSI 015, DK-1050. 2007. Copenhagen K, Denmark.
2. Деградация и охрана почв / Под общей ред. Г.В. Добровольского. – М.: Изд-во МГУ, 2002. – 654 с.
3. Орлов Д.С. Химическое загрязнение почв и их охрана / Д.С. Орлов, М.С. Малинина, Г.В. Мотузова. – М.: Агропромиздат, 1994. – 120 с.
4. Жакина А.Х., Аккулова З.Г., Амирханова А.К., Утегенова А.С. Способ очистки загрязненных почв от тяжелых металлов // Патент Казахстана № 2233293 С1. 27.07.2004 16.07.2012, бюл. № 7.
5. Савич В.И. Новые методы очистки почв от тяжелых металлов / В.И. Савич, С.Л. Белопухов, А.В. Филиппова // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. Серия Биологические науки. – 2013. – № 4 (42). – С. 216–218.
6. Алексеева-Попова Н.В. Фиторемедиация – перспективный метод очистки почв, загрязненных тяжелыми металлами (обзор) // Сб. материалов IV Международной научной конференции «Современные проблемы загрязнения почв» (Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, 27–31 мая 2013 года). – С. 42–46.
7. Невидомская Д.Г., Подковирина Ю.С., Минкина Т.М., Солдатов А.В., Мотузова Г.В. Исследования электронно-структурных особенностей Pb (II) и Zn (II) в почвенных фазах методом синхротропного рентгеновского излучения // Сб. материалов IV Международной научной конференции «Современные проблемы загрязнения почв» (Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, 27–31 мая 2013 года). – С. 367–371.
8. Везенцев А.И. Сорбция ионов тяжелых металлов нативными, обогащенными и модифицированными формами монтмориллонитовых глин / А.И. Везенцев, Л.Ф. Голдовская, Е.В. Кормош (Баранникова), Н.А. Сиднина, Е.В. Добродомова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т. 6, ч. 4. – С. 1327–1330.
9. Кормош Е.В. Адсорбционные свойства продуктов обогащения природных монтмориллонитсодержащих глин / Е.В. Кормош, А.И. Везенцев, Н.М. Здоренко, Л.Ф. Голдовская // Научные ведомости БелГУ. – 2011. – Выпуск 15, № 9 (104). – С. 103–108.
10. Vezentsev A.I. Material composition and colloidal-chemical properties of natural and modified montmorillonit clays / A.I. Vezentsev, L.F. Peristaya, A.V. Shamshurov, R.A. Cherkasov, E.V. Kormosh // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. – 2014. – Vol. 9, № 11. – P. 2358–2366.
11. Лисецкий Ф.Н., Голуев П.В., Чепелев О.А., Ближнюк М.В., Кучарук Н.С., Свиридова А.В. База данных эколого-геохимического обследования территории Курской магнитной аномалии (в границах Губкинского и Старооскольского районов Белгородской области). Свидетельство об официальной регистрации базы данных № 2006620102. Зарегистрировано в реестре баз данных 07.04.2006.
12. Везенцев А.И. Химико-экологическая оценка почв и глин Старооскольско-Губкинского промышленного района по содержанию свинца / А.И. Везенцев, Л.Ф. Голдовская, Ф.Н. Лисецкий, Н.А. Сиднина // Проблемы региональной экологии. – 2007. – № 1. – С. 23–29.
13. Методические указания по определению металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. – М.: ЦИНАО, 1992. – 61 с.
14. Котенко Е.А. Геоэкологические проблемы КМА и пути их решения / В.Н. Морозов, В.К. Кушнеренко, В.Н. Анисимов // Горная промышленность. – 2003. – № 2. – С. 12–16.

References

1. EEA (European Environment Agency) Progress in management of contaminated sites/ CSI 015, DK-1050. 2007. Copenhagen K, Denmark.

2. Degradacija i ohrana pochv / Pod obshhej red. G.V. Dobrovolskogo. M.: Izd-vo MGU, 2002. 654 p.
3. Orlov D.S. Himicheskoe zagraznenie pochv i ih ohrana / D.S. Orlov, M.S. Malinina, G.V. Motuzova. M.: Agropromizdat, 1994. 120 p.
4. Zhakina A.H., Akkulova Z.G., Amirhanova A.K., Utegenova A.S. Sposob ochildki zagraznennyh pochv ot tjazholyh metallov // Patent Kazahstana no. 2233293 C1. 27.07.2004 16.07.2012, bjul. no. 7.
5. Savich V.I. Novye metody ochildki pochv ot tjazholyh metallov / V.I. Savich, S.L. Belopuhov, A.V. Filippova // Izvestija Orenburgskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta. Serija Biologicheskie nauki. 2013. no. 4 (42). pp. 216–218.
6. Alekseeva-Popova N.V. Fitoremediacija perspektivnyj metod ochildki pochv, zagraznennyh tjazhelymi metallami (obzor) // Sb. materialov IV Mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii «Sovremennye problemy zagraznenija pochv» (Moskva, MGU im. M.V. Lomonosova, 27–31 maja 2013 goda). pp. 42–46.
7. Nevidomskaja D.G., Podkovirina Ju.S., Minkina T.M., Soldatov A.V., Motuzova G.V. Issledovanija jelektronno-strukturnyh osobennostej Pb (II) i Zn (II) v pochvennyh fazah metodom sinhrotropnogo rentgenovskogo izluchenija // Sb. materialov IV Mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii «Sovremennye problemy zagraznenija pochv» (Moskva, MGU im. M.V. Lomonosova, 27–31 maja 2013 goda). pp. 367–371.
8. Vezencev A.I. Sorbcija ionov tjazhelyh metallov nativnymi, obogashhennymi i modifitsirovannymi formami montmorillonitovyh glin / A.I. Vezencev, L.F. Goldovskaja, E.V. Kormosh (Barannikova), N.A. Sidnina, E.V. Dobrodomo-
va // Sorbcionnye i hromatograficheskie processy. 2006. T. 6, ch. 4. pp. 1327–1330.
9. Kormosh E.V. Adsorbcionnye svojstva produktov obogashhenija prirodnyh montmorillonitsoderzhashhih glin / E.V. Kormosh, A.I. Vezencev, N.M. Zdorenko, L.F. Goldovskaja // Nauchnye vedomosti BelGU. 2011. Vypusk 15, no. 9 (104). pp. 103–108.
10. Vezentsev A.I. Material composition and colloid-chemical properties of natural and modified montmorillonit clays / A.I. Vezentsev, L.F. Peristaya, A.V. Shamshurov, R.A. Cherkasov, E.V. Kormosh // ARP Journal of Engineering and Applied Sciences. 2014. Vol. 9, no. 11. pp. 2358–2366.
11. Liseckij F.N., Goleusov P.V., Chepelev O.A., Bliznjuk M.V., Kucharuk N.S., Svirodova A.V. Baza dannyh jekologo-geohimicheskogo obsledovanija territorii kurskoj magnitnoj anomalii (v granicah Gubkinskogo i Storaoskolskogo rajonov Belgorodskoj oblasti). Svidetelstvo ob oficialnoj registracii bazy dannyh no. 2006620102. Zaregistrovano v reestre baz dannyh 07.04.2006.
12. Vezencev A.I. Himiko-jekologicheskaja ocenka pochv i gliny Starooskolsko-Gubkinskogo promyshlennogo rajona po sodержaniju svinca / A.I. Vezencev, L.F. Goldovskaja, F.N. Liseckij, N.A. Sidnina // Problemy regionalnoj jekologii. 2007. no. 1. pp. 23–29.
13. Metodicheskie ukazanija po opredeleniju metallov v pochvah selhozugodij i produkcii rastenievodstva. M.: CINA O, 1992. 61 p.
14. Kotenko E.A. Geojekologicheskie problemy KMA i puti ih reshenija / V.N. Morozov, V.K. Kushnerenko, V.N. Anisimov // Gornaja promyshlennost. 2003. no. 2. pp. 12–16.