

УДК 550.42

doi: 10.55959/MSU0579-9406-4-2025-64-2-51-56

ПОВЕДЕНИЕ РАСТВОРЕННЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ В ЗОНЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ МНОГОЛЕТНЕМЕРЗЛЫХ ПОРОД

Елена Александровна Данченко¹, Андрей Юрьевич Бычков²,
Ванда Здиславовна Хилимонюк³, Евгений Викторович Сафронов⁴,
Виктор Григорьевич Чевеверев⁵

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; lena7dan@gmail.com

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; andrewbychkov66@yandex.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; vanda@geol.msu.ru

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; evgenii567@yandex.ru

⁵ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; cheverev44@mail.ru

Аннотация. Разработка месторождений углеводородного сырья сопровождается строительством разведочных и эксплуатационных скважин. При этом более 70 % объема буровых работ приходится на экологически уязвимые территории криолитозоны с ограниченной способностью к самоочищению и слабыми защитными свойствами.

При утилизации отходов бурения их взаимодействие с многолетнемерзлыми породами и поведение при многократных циклических процессах промерзания-оттаивания в условиях Крайнего Севера изучены недостаточно и остаются актуальными.

Для оценки динамики изменения концентраций ионов при многократных циклических процессах промерзания-оттаивания был проведен химический анализ на определение концентрации ряда ионов токсичных металлов с учетом нормативных показателей предельно допустимых концентраций элементов в воде. При этом показано, что в ряде случаев происходит значительное снижение предельно допустимых концентраций отходов бурения.

Ключевые слова: циклические геокриологические процессы, утилизация буровых растворов, криолитозона, многолетняя мерзлота

Для цитирования: Данченко Е.А., Бычков А.Ю., Хилимонюк В.З., Сафронов Е.В., Чевеверев В.Г. Поведение растворенных металлов при утилизации отходов буровых растворов в зоне распространения многолетнемерзлых пород // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2025. № 2. С. 51–56.

BEHAVIOR OF DISSOLVED METALS IN THE DISPOSAL OF DRILLING MUD WASTE IN THE PERMAFROST ZONE

Elena A. Danchenko¹, Andrey Yu. Bychkov², Vanda Z. Khilimonyuk³,
Evgeniy V. Safronov⁴, Viktor G. Cheverev⁵

¹ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; lena7dan@gmail.com

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; andrewbychkov66@yandex.ru

³ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; vanda@geol.msu.ru

⁴ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; evgenii567@yandex.ru

⁵ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; cheverev44@mail.ru

Abstract. The development of hydrocarbon deposits is accompanied by the construction of exploration and production wells. At the same time, more than 70 % of the drilling volume falls on ecologically vulnerable areas of the cryolithozone with limited self-cleaning ability and weak protective properties.

During the disposal of drilling waste, their interaction with permafrost rocks and behavior during multiple cyclic freezing-thawing processes in the conditions of the Far North have not been sufficiently studied and remain relevant.

To assess the dynamics of changes in ion concentrations during multiple cyclic freezing-thawing processes, a chemical analysis was carried out to determine the concentration of a number of toxic metal ions, taking into account the normative indicators of the maximum permissible concentrations of elements in water (MPC). At the same time, it is shown that in some cases there is a significant decrease in the MPC of drilling waste.

Key words: cyclical geocryological processes, utilization of drilling fluids, cryolithozone, permafrost

For citation: Danchenko E.A., Bychkov A.Yu., Khilimonyuk V.Z., Safronov E.V., Cheverev V.G. Behavior of dissolved metals in the disposal of drilling mud waste in the permafrost zone. *Moscow University Geol. Bull.* 2025; 2: 51–56. (In Russ.).

Введение. Объем образования отходов при строительстве только одной эксплуатационной скважины составляет от 800 до нескольких тысяч м³, объемы отходов на месторождении могут достигать сотен тысяч м³. С учетом освоения новых месторождений углеводородов в восточных и северных регионах, проблема обращения с отходами бурения приобретает серьезное экологическое и экономическое значение [Вакуленко и др., 2016].

Насущной проблемой является разработка и внедрение экономичных методов переработки буровых отходов. Для решения этой задачи необходимы исходные данные о составах и физико-химических характеристиках буровых отходов.

В процессе бурения в скважину подается буровой раствор, который смазывает и охлаждает инструмент, выводит на поверхность выбуренную породу, компенсирует внутрискважинное давление и укрепляет стенки скважины. В результате на поверхности образуются сточные буровые воды, отработанный буровой раствор и загрязненная выбуренная порода (буровой шлам) [Голубев и др., 2010].

Цель настоящей работы — изучение изменения состава отходов буровых растворов (ОБР) при циклических процессах промерзания и оттаивания, которые происходят в местах их хранения. Эти знания могут быть полезны специалистам, занимающимся оценкой нефтяного загрязнения, обустройством и эксплуатацией углеводородных месторождений, а также для прогнозирования поведения элементов-поллютантов в условиях криолитозоны.

Проблема хранения ОБР. При бурении на поверхность из ствола скважины выносятся буровые отходы, состоящие из отходов бурового раствора, бурового шлама (БШ) и буровых сточных вод (БСВ). Загрязняющая способность отходов бурения обусловлена как токсичностью химических реагентов, применяемых для обработки бурового раствора, который подается на забой скважины, так и токсичностью выбуренной породы, находящейся на поверхности.

В результате промывки очистных устройств и разбавления остатков бурового раствора технической водой образуются буровые сточные воды, которые вместе с твердой фазой бурового шлама размещают в шламонакопителях. Жидкие отходы бурения и нефтедобычи являются источниками загрязнения окружающей среды [Приказ..., 2010].

Рядинский В.Ю. и соавторы занимались изучением состава и свойств буровых отходов Западной Сибири [Рядинский и др., 2004]. Согласно их исследованиям, среди химических элементов буровых отходов преобладают: кислород, водород, алюминий, кремний, углерод, железо, кальций, магний, марганец, натрий, калий, хлор, бром, йод.

В меньших количествах встречаются: кадмий, свинец, цинк, медь, кобальт, ртуть, мышьяк, бор, барий, фосфор, титан, хром, никель, вольфрам и другие элементы.

Среди химических соединений буровые отходы содержат воду (20...50 %), оксиды кремния (40...60 %), алюминия (10...20 %), углерода (7...9 %), железа (5...8 %), кальция (2...5 %), магния (1,5...3 %), натрия (0,5...1 %), калия (0,4...2 %), бора (0,3...0,5 %), фосфора (0,03...0,05 %), марганца (0,03...0,1 %) и других вышеуказанных элементов, их сульфаты и хлориды.

В составе отходов бурения содержание нефти и нефтепродуктов достигает 1 %, поверхностно-активных веществ (ПАВ) 0,5 %. Обычные показатели для углеводородов 50...100 мг/кг, ПАВ — 1...10 мг/кг [Голубев и др., 2010].

Эта информация может служить основой для более детального изучения поведения буровых отходов при их утилизации в криолитозоне, в том числе для изучения поведения растворенных в них металлов при многократном циклическом процессе промерзания и оттаивания.

Технология поверхностных захоронений. На современном этапе развития технологии нефтедобычи при эксплуатации нефтяных месторождений образуются большие объемы отходов, преимущественное количество которых накапливается в шламовых амбарах.

В процессе эксплуатации амбары заполняются буровыми и тампонажными растворами, буровыми сточными водами и шламом, пластовыми водами, продуктами испытания скважин, материалами для приготовления и химической обработки буровых и тампонажных растворов, хозяйственно-бытовыми сточными водами и твердыми бытовыми отходами, ливневыми сточными водами.

Наиболее распространенный способ обезвреживания отходов бурения и нефтедобычи, а также ликвидации шламовых амбаров выглядит следующим образом. Амбары освобождают от жидкой фазы, которую направляют в систему сбора и подготовки нефти с последующим использованием ее в системе поддержания пластового давления. Оставшийся шлам засыпают минеральным грунтом.

Описанный способ ликвидации шламовых амбаров имеет ряд серьезных недостатков, одним из которых является содержание в буровом шламе достаточно высоких концентраций нефтепродуктов, тяжелых металлов в подвижной форме, ПАВ и других токсичных веществ [Шорникова, 2002]. При этом предполагается существенное влияние на концентрацию токсичных химических элементов процессов циклического промерзания-оттаивания ОБР в местах их хранения на Крайнем Севере.

Методика и материалы экспериментальных исследований. Свойства отходов буровых растворов. Образец ОБР для испытания циклическим промерзанием-оттаиванием был получен с нефтегазоконденсатного месторождения Бованенково (п-в Ямал) при бурении скважины на глубине 908 м. Он представлял собой текучую пастообразную массу

темно-серого цвета с металлическим оттенком, маслянистую на ощупь с запахом нефти.

Буровые отходы, это обычно суспензии глины, песка, химических реагентов и нефти в воде. Их состав определяется составом выбуренной породы и бурового раствора, приготовленного из ряда компонентов. В качестве компонентов в него входят бентонитовый глинопорошок, сидеритовый утяжелитель, регуляторы pH, различные смазывающие, антисептические, пеногасительные, антифильтрационные и гидрофобизирующие компоненты [Волков, Иванов, 2015]. Состав исходного бурового раствора, который использовался в данном исследовании, приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав исходного бурового раствора

Наименование реагента	Назначение реагента в растворе	Концентрация, кг/м ³
Бикарбонат натрия	Регулятор pH, Ca	0,5
Сода кальцинированная	Регулятор pH, Ca	1,0
Сода каустическая	Регулятор pH	3,0
Глинопорошок ПБМБ	Структурообразователь	20,0
Сидеритовый утяжелитель	Утяжелитель	200,0
ПАЦ-В	Понижитель фильтрации	2,0
ПАЦ-Н	Понижитель фильтрации	5,0
Полиэколь	Смазка	20,0
Смазочная добавка Микан-40	Сухая смазочная добавка	12,0
СМЭГ-5	Жидкая смазочная добавка	40,0
Пеногаситель Полидефом	Пеногаситель	2,0
No FOAM	Пеногаситель	3,0
ТПФН	Регулятор вязкости бурового раствора	0,5
ФХЛС	Регулятор вязкости бурового раствора	8,0

Методика экспериментов. В 10 герметичных полипропиленовых контейнерах объемом 100 см³ помещалось 50 мл отходов буровых растворов и 50 мл дистиллированной воды. Суспензия перемешивалась встряхиванием. Затем все контейнеры помещались в криокамеру при температуре –15 °С. Через сутки все контейнеры извлекались из криокамеры и оттаивали сутки при комнатной температуре. При каждой повторности один контейнер вскрывался, и из него отбиралась проба осветленного раствора. Затем не вскрытые контейнеры вновь помещались в криокамеру для выполнения следующего цикла. Таким образом, первый контейнер прошел один цикл промерзания-оттаивания, а последний — девять циклов.

Отобранные растворы фильтровались через мембранный фильтр Владипор (0,22 мкм) и консервировались азотной кислотой до концентрации 3 %.

Измерения проводились с использованием оборудования для высокочувствительного элементного анализа состава природных объектов (масс-спектрометр с ионизацией в индуктивно-связанной плазме Supres 7000), приобретенного по Программе развития МГУ. Калибровку чувствительности прибора по всей шкале масс проводили по эталонным 68-элементным растворам (ICP-MS-68A, раствор А и В), включающим все анализируемые элементы в пробах. Для контроля качества измерений и учета дрейфа чувствительности прибора анализы образцов чередовали с анализами эталонного образца с периодичностью 1:10. В качестве внутреннего стандарта в пробы вводился индий в концентрации 10 мкг/дм³. В качестве вторичного стандарта использовали стандартный образец воды TMDW. Погрешность анализа составляла от 0,5 до 2 отн. %. Для расчета концентраций элементов использовали серию градуировочных растворов, приготовленных из стандартного раствора ICP-MS-68A, в диапазоне концентраций 0,03–10 мкг/дм³. Методические особенности опубликованы в работе [Бычкова и др., 2020].

Содержание основных компонентов анализировалось в исходном растворе титриметрическими методами в лаборатории экспериментальной геохимии МГУ (табл. 2).

Таблица 2

Содержание основных компонентов в жидкой фазе шлама

Показатель	мг-экв/л	мг/л
HCO ₃ ⁻	23,6	1442,0
Ca ²⁺	1,38	27,7
Mg ²⁺	0,48	5,84
Cl ⁻	1,38	492,0
SO ₄ ²⁻	<предела обнаружения	<предела обнаружения
Na + K ⁺	23,2	533,0
Минерализация		2500,0
pH = 8,5		

Термодинамические расчеты промерзания проводились с использованием программного комплекса HCh [Шваров, 2008]. Использована 6-компонентная мультисистема C-Ca-Cl-H-Mg-Na-O, в которой возможно образование 10 минералов и водного раствора, описываемого 21 формой нахождения элементов. Термодинамические характеристики для иона кальция, карбонатных и бикарбонатных комплексов кальция и натрия взяты из работы [Bychkov, et al., 2020]. Промерзание моделировалось при постоянной температуре 0 °С и давлении 1 атм. Образование льда задавалось уменьшением количества жидкой воды.

Таблица 3

Содержание микроэлементов в жидкой фазе шлама в циклах промерзания-оттаивания, мкг/дм³

Элемент	ПДК	Число циклов									
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Li	80	52,01	43,93	32,65	20,77	15,52	26,11	17,67	29	26,2	25,39
Rb	100	10,25	6,47	5,37	5,62	7,85	6,64	7,27	6,63	4,93	3,64
Cd	5	0,44	0,21	0,16	0,19	0,27	0,18	0,13	0,13	0,15	0,08
Sn	112	2,28	0,98	0,64	0,91	0,41	0,47	0,28	0,32	0,44	0,34
Cs	1000	0,51	0,32	0,36	0,38	0,96	0,85	0,51	0,58	0,48	0,34
Co	10	3,84	3,26	2,46	1,78	1,33	1,26	0,7	1,26	1,18	1,11
Sr	400	949	724	483	296	246	308	205	249	301	286
Ba	740	332	255	159	107	106	114	78,13	97,3	115	112
Ti	60	364	253	222	180	139	77,4	11,4	85,8	98,3	159
V	1	56,4	41,9	30,8	18,9	16,1	23,1	15,6	26,6	26,4	27,2
Cr	20	36,7	26,5	19,2	14,3	13,8	11,0	6,84	12,8	13,6	13,1
Mn	10	40,6	25,3	21,5	19,9	13,7	14,2	8,04	15,9	13,1	12,4
Ni	10	32,5	25,5	18,9	16,9	16,37	20,9	15,2	20,8	20,2	16,8
Cu	1	70,0	14,2	12,5	20,2	12,4	9,1	13,5	9,64	11,0	2,82
Pb	6	7,86	4,85	4,15	4,26	2,49	1,91	1,16	1,66	1,83	1,67
Zn	10	119	28,4	109	38,9	62,0	45,8	20,8	75,8	37,9	20,3

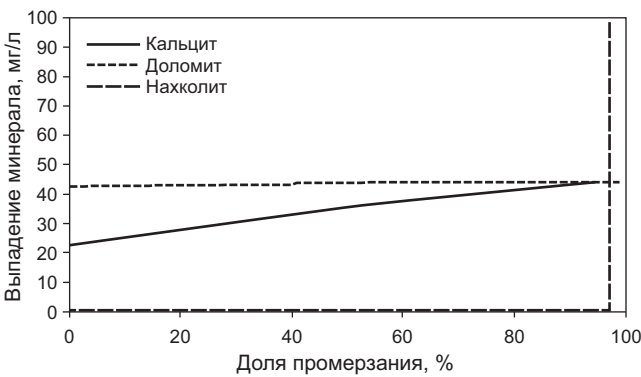


Рис. 1. Отложение минералов из раствора при промерзании

Результаты исследований и их обсуждение. Жидкая фаза шлама представляет собой раствор бикарбоната натрия с небольшим содержанием хлоридов кальция и магния (табл. 2). По сравнению с исходным буровым раствором жидкая фаза шлама разбавлена, по меньшей мере, двукратно, видимо за счет пресной грунтовой воды и льда. Участие рассолов не обнаруживается. Кислотность раствора задается бикарбонатным буфером и составляет 8,5. В этих условиях большинство металлов в растворе малоподвижно, что приводит к образованию труднорастворимых карбонатов. Термодинамические расчеты показали, что этот раствор при температуре 0°С и давлении 1 атм пересыщен относительно кальция и доломита (рис. 1). Из 1 дм³ раствора должно выпасть 22,6 мг кальцита и 42,3 мг доломита. Однако, пересыщенные растворы карбонатов, особенно, доломита, устойчивы при низкой температуре. При промерзании кальцит выпадает дополнительно, его

количество возрастает до 44,6 мг из 1 дм³ раствора. При кристаллизации 98 % воды начинает выпадать нахколит (NaHCO₃).

Изменение содержания микроэлементов в растворе в циклах промерзания-оттаивания приведено в табл. 3. Сопоставление исходного содержания микроэлементов с предельно допустимыми концентрациями токсичных элементов в воде показывает существенное превышение по ряду элементов. Показано, что по общему содержанию вредных для здоровья ионов, превышающих ПДК, преобладают в основном щелочноземельные металлы (стронций и барий).

Содержание всех элементов в циклах промерзания-оттаивания снижается. Исключение составляет только цезий, концентрация которого возрастает в 4 цикле и превышает исходное содержание. Из-за большой разницы в содержании разных элементов, графически удобно изображать тренд изменения в относительных единицах, рассчитанных по формуле:

$$C_i^* = C_i / C_i^0 \cdot 100 \%,$$

где C_i^* — относительная величина, %; C_i — содержание микроэлемента в жидкой фазе в определенном цикле, мкг/дм³; C_i^0 — содержание микроэлемента в жидкой фазе в нулевом цикле, мкг/дм³.

Изменение относительных концентраций в циклах промерзания-оттаивания показано на рис. 2.

Для щелочных металлов основными формами нахождения в растворе являются однозарядные ионы, их выведение из раствора возможно благодаря сорбции на поверхности глинистых минералов. Предполагалось, что в процессе промерзания и оттаивания

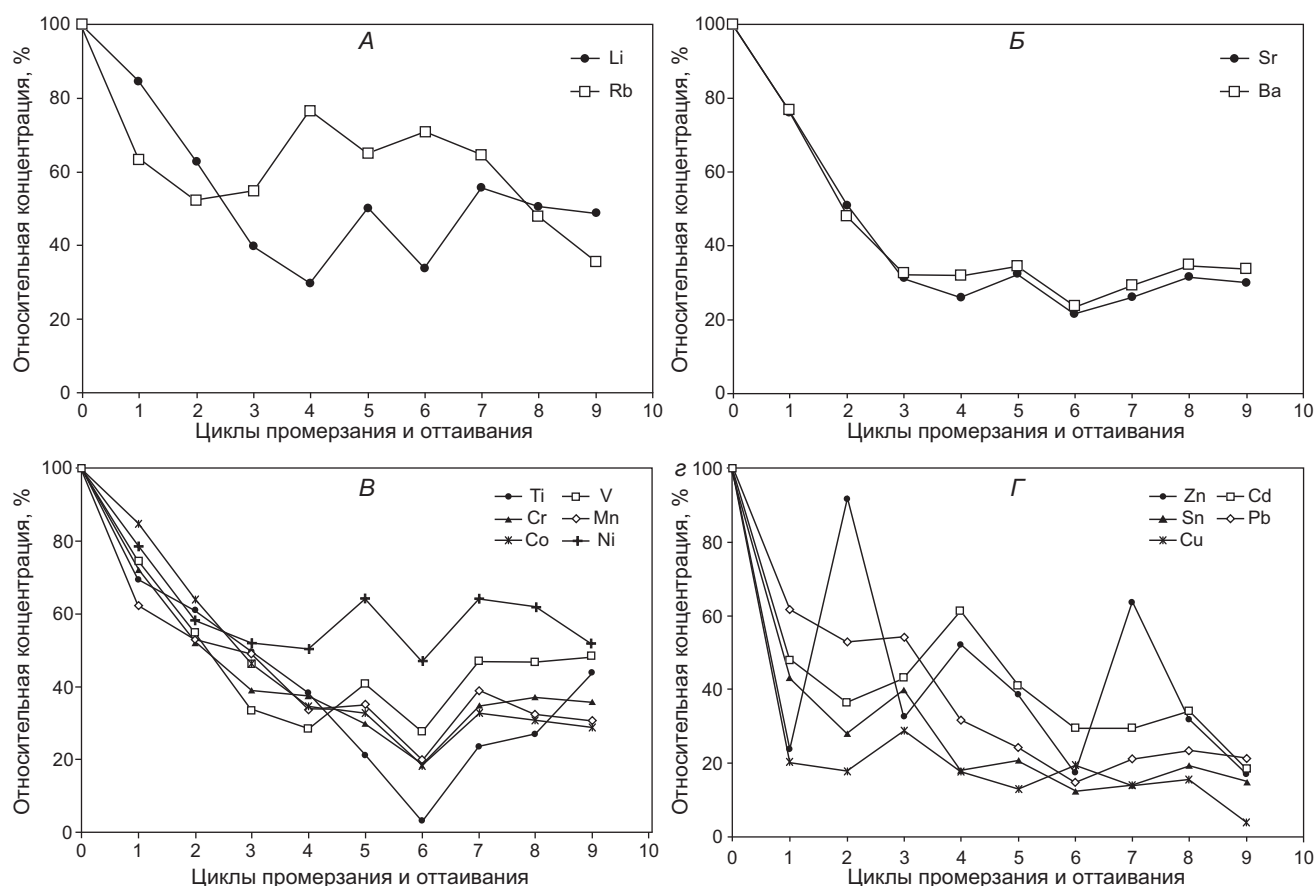


Рис. 2. Изменение концентрации элементов в растворе в циклах промерзания — оттаивания: А — щелочные металлы; Б — щелочноземельные металлы; В — d-элементы; Г — халькофильные элементы

будет меняться толщина двойного электрического слоя (ДЭС) частиц бентонитовой глины и иных коллоидов, образованных органическими компонентами, входящими в нефтепродукты. За счет этого будет происходить интенсивный обмен между ионами на поверхности твердых частиц и в толщине ДЭС с буровым раствором, при котором концентрация ионов в растворе будет интенсивно меняться. В этом случае могли происходить процессы как адсорбции ионов из бурового раствора, так и замещения части этих ионов на другие ионы из ДЭС бентонита, который мог адсорбировать значительное количество ионов еще до добавления в ОБР.

В случае однозарядных ионов щелочных металлов такой тенденции в случае легких ионов не прослеживается, что вполне соответствует специфике обмена ионов в ДЭС в связи с постепенным замещением катионов ионами, вызывающими большую поляризуемость молекул воды по сравнению с натрием и калием.

На рис. 2, А видно отсутствие систематики обмена щелочных металлов в цикле промерзания-оттаивания в случае лития, как самого легкого однозарядного иона, вызывающего низкую поляризацию воды в растворе, и появление некоторой тенденции поглощения у более тяжелых металлов.

Для щелочноземельных элементов Sr и Ba наблюдается одинаковое снижение концентрации

в растворе (рис. 2, Б). После 3 цикла промерзания-оттаивания содержание становится равным 30 % от исходного значения и далее практически не меняется. Такое снижение можно объяснить соосаждением этих элементов с новообразованным карбонатом кальция. Выведение карбоната кальция из раствора необратимо, поэтому дальнейшее снижение концентрации не происходит.

На рис. 2, В показано поведение d-элементов (Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni). Концентрация этих элементов в растворе быстро снижается и достигает минимума к шестому циклу. Титан, ванадий и хром являются элементами — гидролизатами, для них главные формы нахождения в растворе — коллоидные частицы. Снижение может объясняться коагуляцией коллоидов с образованием агрегатов размером более 0,45 мкм, которые остаются на фильтре. Коагуляция может происходить благодаря дегидратации коллоидов при промерзании или кристаллизационному давлению между кристаллами льда. Важно отметить, что после шестого цикла наблюдается повышение концентрации, особенно заметное для титана. Это свидетельствует о том, что агрегаты коллоидных частиц могут разрушаться. Для Mn, Co и Ni наряду с коллоидами играют роль формы нахождения в растворе в виде ионов и комплексов. Это может объяснять относительно меньшее выведение никеля из раствора.

На рис. 2, Г показано поведение халькофильных элементов в циклах промерзания и оттаивания. Их относительная концентрация быстро снижается уже после первого цикла промерзания. По доле выведения они образуют ряд: $Cu > Zn > Sn > Cd > Pb$. Цинк образует наименее прочные формы, связывающие его на твердой фазе, поскольку наблюдаются существенные изменения степени выведения в ряде циклов. В меньшей степени этот эффект наблюдается для кадмия. Объяснение механизма выведения халькофильных элементов из раствора имеет комплексный характер и может быть связан с адсорбцией на поверхности глинистых минералов, соосаждением с новообразованными карбонатами и коагуляцией коллоидов.

Комплекс процессов приводит к уменьшению подвижности всех элементов в циклах промерзания-оттаивания и в результате концентрация опасных компонентов снижается.

Выводы. По общему содержанию вредных для здоровья ионов в исследуемом ОБР, превышающих ПДК, преобладают в основном щелочноземельные металлы (стронций и барий).

В циклах промерзания-оттаивания для большинства токсичных металлов наблюдается общая тенденция снижения концентрации в водном растворе. Предлагается три механизма связывания элементов при промерзании:

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бычкова Я.В., Стародымова Д.П., Шайхутдинова К.В. и др. Особенности химической подготовки проб донных отложений для мультиэлементного анализа методом ИСП-МС // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2020. № 4. С. 45–54.

Вакуленко И.С., Смирнов В.И., Сурин С.Д. Опыт строительства и перспективы использования подземных резервуаров в многолетнемерзлых породах для захоронения отходов бурения // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2016. № 1. С. 222–229.

Волков И.М., Иванов В.Б. Инновационные подходы в проектировании объектов размещения буровых отходов в свете послепроектной оценки воздействия на окружающую среду объектов обустройства месторождений Среднего Приобья // Культура, наука, образование: проблемы и перспективы. 2015. С. 21–24.

Голубев Е.В., Соромотин А.В., Вепренцева Н.А., Микушина Н.Б. Состав и свойства буровых отходов Западной Сибири // Мир науки, культуры, образования. 2010. № 6 (25). С. 319–320.

Рядинский В.Ю., Соромотин А.В., Денек Ю.В. Состав и свойства буровых отходов Западной Сибири // Вестник

1. Адсорбция на поверхности глинистых минералов, которая увеличивается с ростом минерализации и, соответственно, ионной силы раствора в ходе кристаллизации льда. Этот процесс контролирует поведения, главным образом, щелочных металлов, для которых главной формой нахождения в растворе является ионы.

2. Соосаждение с карбонатом кальция. По результатам расчетов, раствор пересыщен относительно кальцита, при промерзании степень пересыщения возрастает. Этот процесс представляется наиболее важным для щелочноземельных элементов.

3. Коагуляция коллоидных растворов, которая происходит как за счет роста минерализации, так и за счет механического сдавливания между кристаллами льда. Этот эффект наиболее значим для элементов-гидролизатов (Ti, Cr, V), для которых коллоиды являются главной формой нахождения в водных растворах.

Многочисленное циклическое промерзание-оттаивание приводит к снижению содержания вредных для здоровья человека ионов щелочноземельных металлов, преобладающих в ОБР.

Финансирование. Работа выполнена в рамках темы государственного задания Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова № АААА-А16-116033010094-4 «Теоретические основы геокриологического прогноза и картирования криолитозоны России».

Тюменского государственного университета. 2004. № 3. С. 51–54.

Шваров Ю.В. HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, представленные Windows // Геохимия. 2008. № 8. С. 898–903.

Шорникова Е.А. Некоторые возможные способы утилизации отходов бурения и нефтедобычи // Биологические ресурсы и природопользование. Сургут: Дефис, 2002. Вып. 5. С. 99–109.

Приказ Росрыболовства от 18.01.2010 № 20 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения» (Зарегистрировано в Минюсте РФ 09.02.2010 № 16326).

Bychkov A.Yu, Bénézeth P, Pokrovsky O.S., et al. Experimental determination of calcite solubility and the stability of aqueous Ca- and Na-carbonate and -bicarbonate complexes at 100–160 °C and 1–50 bar pCO₂ using in situ pH measurements // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2020. Vol. 290. P. 352–365.

Статья поступила в редакцию 09.10.2024,
одобрена после рецензирования 30.10.2024,
принята к публикации 23.05.2025