*Е. В. Алампиева, Е. Г. Панова*

# ПОВЕДЕНИЕ ТОКСИКАНТОВ В ХВОСТАХ ГОРНО-ОБОГАТИТЕЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА НА МЕДНОКОЛЧЕДАННОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ

*Рассмотрено поведение химических элементов в хвостах горно-обогатительного комбината на медноколчеданном месторождении. Оценено распределение благородных металлов и рения в пробах хвостов и их нанофракций. Выявлено накопление подвижных форм токсикантов в местах складирования отходов.*

**Ключевые слова**: геохимия, геоэкология, хвостохранилище, токсиканты, нанофракции, миграция.

***E. Alampiyeva, E. Panova***

**Toxic Elements Behaviour in the Waste of Copper-Pyritaceous Ore Deposit**

*The behavior of chemical elements in mining and processing integrated enterprise is regarded. The distribution of precious metals and rhenium in tests of tails and their nanofractions is estimated. The accumulation of mobile forms of toxicants in places of warehousing of waste is revealed.*

**Keywords**: geochemistry, geoecology, tailing dump, toxicant, nanofractions, migration.

Начало нового тысячелетия ознаменовалось небывалым ростом аналитической техники, новых технологий и появлением современных приборов и методов прямого визуального наблюдения нанообъектов, в настоящее время стало возможным различать и анализировать частицы размером до 0,25 нм. [1; 4; 5; 6; 9].

При разработке месторождений полезных ископаемых отрабатываются руды преимущественно на один полезный компонент. Элементы-попутчики главного рудного элемента часто не извлекаются из руд, попадая в отвалы горно-обогатительных фабрик. За многие годы разработки месторождений на прилегающих территориях скапливаются объемы отходов, превышающие площади месторождений. Часто горнорудные предприятия становятся градообразующими, и в ряде мест современные районы городов располагаются вокруг них. Объемы отходов, накопленных за десятки лет, огромны и представляют собой терриконы вскрышных пород и продукты хвостовой пульпы, представленные песками, алевритами и глинами. Получение концентратов руд благородных и редких металлов на горно-обогатительных комбинатах сопровождается складированием значительных масс отходов в хвостохранилищах. Научные разработки позволят на современном уровне подойти к решению вопросов доизвлечения и вторичного извлечения химических элементов из отходов ГОКов.

В настоящее время хвостовые хозяйства рассматриваются как новый тип рудных объектов — техногенные месторождения. В ряде стран уже осуществляется их вторичная переработка, которая рентабельна вследствие того, что огромные массы пород уже извлечены из недр, а также за счет измельченности и более выдержанного минерального состава пульпы. Техногенные месторождения золота, помимо доизвлечения основного полезного компонента, могут являться ценным источником попутных элементов (платиноидов и рения), которые в начальный период добычи руд по тем или иным причинам не извлекались. Со временем под действием различных факторов гипергенеза благородные металлы и ре-

ний могут переходить в подвижные формы и мигрировать как по толще хвостов, так и за пределы хвостохранилища.

Урупское медноколчеданное месторождение находится в верхнем течении реки Уруп на территории Урупского района Карачаево-Черкесской республики. На базе Урупского месторождения с 1964 года работает Урупский горно-обогатительный комбинат. Это комплексное горнопромышленное предприятие по добыче и переработке медноколчеданной руды. Его конечной продукцией в результате обогащения руд является медный и пиритный концентрат. Ведутся работы по получению цинкового концентрата. В процессе переработки концентрата на медеплавильных и аффинажных заводах получают золото, серебро и сопутствующие им кадмий, селен и теллур.

В рудах месторождения главными рудообразующими минералами являются: пирит ($FeS_2$), халькопирит ($CuFeS_2$) , сфалерит (ZnS) ,борнит ($Cu_5FeS_4$), молибденит ($MoS_2$). Второстепенные рудные минералы: ковеллин (CuS), пирротин (FeS), арсенопирит Fe(AsS), малахит $Cu_2CO_3(OH)_2$, блеклые руды (теннантит $Cu_3AsS_3$, тетраэдрит $Cu_3SbS_3$) , галенит (PbS), гематит (Fe2O3), станин ($Cu_2FeSn\ S_4$), халькозин ($Cu_2S$), беегерит ($Pb_6Bi_2S_9$). Исследования пород и руд с помощью микрорентгеноспектрального анализа выявило присутствие алтаита (PbTe) и самородного теллура.

В составе Урупской горнообогатительной фабрики находятся хвостохранилища первой и второй очередей, содержащие отходы обогащения Урупского горнообогатительного комбината, в которых находится более 11,6 млн т пиритсодержащих хвостов. Хвостохранилище 1 функционирует с 1968 г. и представляет собой гидротехническое сооружение, по типу овражное, намывное. Общая площадь — более 97 га, полезная площадь — около 64 га, вместимость — не менее 6 млн $м^3$. Хвостохранилище имеет длину почти 2 км и ширину от 250 до 550 м. К 1997 году хвостохранилище 1-й очереди заполнено до проектных отметок, и эксплуатация его в части складирования хвостов завершена. С 1998 года здесь проводились работы по рекультивации, в процессе которых смонтирована установка по нейтрализации воды в прудке-отстойнике. В результате около 140 тыс.$м^3$ воды из прудка нейтрализовано и откачано в хвостохранилище 2-й очереди. В дальнейшем проводились работы по засыпке части акватории прудка хвостами.

Хвостохранилище 2-й очереди введено в эксплуатацию в 1998 г. Общая площадь более 100 га, имеет длину около 1 км и ширину более 600 м. Наименьшая отметка ложа хвостохранилища — примерно 900 м. На хвостохранилище существует система замкнутого оборотного водоснабжения. В нем содержится до 145 тыс. $м^3$ технической воды, которые в случае его прорыва могут попасть в р. Богачуха, р. Кубань и Темрюкский залив Азовского моря.

Хвостохранилища являются техногенными источниками загрязнения окружающего ландшафта, которое в современных условиях гипергенеза осуществляется посредством ветровой, водной и биогенной эрозии. Вокруг техногенных источников загрязнения формируются почвенные и биогеохимические аномалии, величина которых, по данным многочисленных исследований, на несколько порядков превышает аномалии над рудными объектами. При этом природные равновесия, устанавливавшиеся в продолжение миллиардов лет, нарушаются человеком в пределах нескольких столетий. Проблема осложняется тем, что благородные металлы ассоциируют в рудах с сульфидами, вследствие чего в отвалах накапливаются халькофильные элементы, минералы урана, ртути, селена, которые сопровождали полезные компоненты в рудах и не были извлечены в ходе их обогащения. При этом многие из химических элементов отвальных хозяйств относятся к первой и второй группам токсичности.

В зонах складирования отвалов происходят физико-химические процессы, в результате которых возникают новые минеральные фазы, меняются формы нахождения химических элементов; они переходят в подвижное состояние и легко мигрируют на окружающие почвы, поступают в воды. Зафиксировано появление новообразованных металлоорганических форм, которые наиболее активно вовлекаются в биоценозы. Миграция происходит в минеральной, ионной, коллоидной, биогенной формах [2; 3; 8]. По причине того, что потоки вещества из отходов горнорудного производства изменяют состояние среды жизнедеятельности, отрицательно влияя на биоценозы, на развитие живых организмов, в том числе и человека, исключительно важным является изучение поведения *подвижных* форм токсикантов.

В условиях гипергенеза создаются благоприятные условия для образования наноразмерных частиц, поэтому в ранг первоочередных задач выдвигается проблема изучения *подвижных форм химических элементов на уровне наноразмерых частиц*, которые и являются наиболее биоактивными, а, с другой стороны, никогда не выделялись при разработке и обогащении руд. Выявление путей и форм нахождения токсикантов в объектах окружающей среды позволит разработать методы очистки зараженных территорий, что невозможно без устранения самого источника загрязнения. Кроме того, в связи с ростом потребностей современной промышленности в широком спектре редких и рассеянных химических элементов и с появившимися возможностями извлечения наночастиц из проб, отходы горнорудного производства могут явиться новым дешевым источником редких и рассеянных элементов.

Шурфовка отвалов хвостохранилищ на глубину 2–3 м показала, что для них характерна стратиграфическая зональность отложения и они состоят из глинистых и песчано-алевритовых прослоев, имеющих мощность от нескольких миллиметров до десятков сантиметров. Преимущественным распространением пользуются алевриты. Они имеют желто-бежевую и бурую, а также темно-серую окраску. Светлоокрашенные горизонты состоят преимущественно из кварца, полевых шпатов, сульфидов (сфалерит, галенит), которые находятся в срастании с нерудными минералами. В темных прослоях преобладает пирит, реже — халькопирит, борнит, блеклая руда. Зерна сульфидов окислены и покрыты тонкой пленкой водного сульфата железа — мелантерита. Бурая окраска появляется, когда все зерна таких слоев «одеты в рубашку» гидроксидов железа. Бурые пески накапливаются преимущественно в низах разрезов, что связано с сезонными затоплениями хвостохранилищ и с активными процессами окисления в них. Методом ЯГР-спектроскопии в слоях разноокрашенных песков выявлено различное соотношение фаз ярозита, гидрогетита и гетита, которые и определяют окраску осадков.

При исследовании химического состава хвостов были использованы традиционные методы анализа: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и атомно-абсорбционный анализ с полным кислотным вскрытием проб на Au, Pt, Pd.

Для изучения наночастиц, входящих в состав хвостов, была разработана методика извлечения нанофракций из них. В основу методики выделения фракции с размером частиц 1–1000 нм был положен тот факт, что при определенных условиях наночастицы в воде образуют коллоидные растворы, которые во многих случаях устойчивы в течение длительного срока. Отделить коллоидные частицы от воды возможно только с применением различных коагулянтов или с помощью ультрацентрифугирования. Применение фильтров с размером пор 1 мкм для фильтрации растворов позволяет строго соблюсти верхний размер частиц: все частицы, попадающие в раствор, имеют нанометровый диапазон. Массу вещества, присутствующего в анализируемом растворе, определяют весовым способом. Фрак-

цию, выделенную таким путем, было предложено называть нанодисперсной или *нанофракцией*) [7]. Разработанный метод выделения и анализа нанофракций защищен патентом РФ (№ 2370764 от 20.10.09).

Таким образом, из проб хвостов при специально подобранных условиях извлекается коллоидно-солевая фракция (нанофракция) с размером частиц менее 1 мкм, доля которой в пробах рыхлых отложений обычно составляет 2–6 вес.%. Соблюдение определенных условий обеспечивает полноту выделения в раствор всех форм химических элементов, имеющих заданный размер частиц, при этом в растворе остаются вещества в ионной форме (растворимые соли) и коллоидные частицы. Полученный коллоидно-солевой водный раствор анализируют методом ИСП-МС на максимально возможный круг химических элементов. Расчет содержания химических элементов проводят как в нанофракции, так и в пробе, из которой извлекали нанофракцию. Избавление от макрокомпонентов проб (алюмосиликатной матрицы), а также выделение водного раствора нанофракции, полученного без применения «жестких» растворителей, позволяет в максимальной степени реализовать возможности метода ИСП-МС и анализировать в подготовленных растворах одновременно до 70 химических элементов. При этом удается снизить пределы обнаружения для ряда химических элементов в пробах на два-три порядка и достичь следующих пределов обнаружения (г/т):0,0002 (Au); 0,0004 (Pt); 0,0006 (Pd); 0,0001 (Ag); 0,0001 (Rh); 0,0004 (Ru); 0,0001 (Ir); 0,0001(Os); 0,0001 (Re); 0,00006 (Tl); 0,0006 (Cd); 0,0002 (Sb); 0,001 (As); 0,0006 (Mo); 0,00002 (U); 0,01 (Se); 0,0001 (Bi); 0,00001 (Co); 0,00001 (Ni); 0,00001(Cu); 0,00003 (Zn); 0,00003 (Pb).

Оценка содержаний редких и рассеянных элементов посредством анализа нанофракций имеет ряд преимуществ по сравнению с существующими методами: а) вследствие «концентрирования» редких и рассеянных элементов в нанофракции их содержание оказывается на несколько порядков выше, чем в исходной пробе, т. е. в пробах, в которых содержание отдельного элемента ниже предела обнаружения, в нанофракции определяется как реальное значение. Следствием работы в области реальных концентраций, а не вблизи пределов обнаружения является хорошая воспроизводимость анализа и снижение погрешности определения.

Большой интерес представляют данные о содержании благородных металлов и формах их нахождения в хвостах ГОКа. Атомно-абсорбционный и ИСП МС анализ выявил их значительные содержания и неоднородное распределение по разрезам (табл. 1). В алевритах хвостохранилища содержится (г/т, max/среднее): Au — 10,9/1,96; Ag — до 23,6/17,2; Re — 0,09/0,05. Электронно-микроскопические исследования показали, что для золота характерны собственные микроминеральные формы (44,6 отн.%), микровключения в сульфидах составляют 26,2 отн.% и тонкое и пылевидное золото составляет 29,2 отн.%. Анализ полученных данных свидетельствует о наличии в хвостах микросрастаний минералов, о преимущественном нахождении золота в минеральной форме, что потребует их доизмельчения в случае вторичной переработки. Распределение благородных металлов по разрезам хвостохранилища неравномерное; наблюдаются участки с резким превышением содержаний. Выделяется придонный участок по большинству скважин, где содержание элементов повышенное. Это связано с возможной дифференциацией материала в силу гравитации или с накоплением материала раннего периода работы комбината, когда извлечение полезных компонентов на обогатительной фабрике было довольно низким.

Методом ИСП МС в водных растворах нанофракций проб были обнаружены следующие содержания благородных металлов (г/т): Pt — до 0,035; Ru — до 0,022; Rh — до 0,15; Ir — до 0,0084; Os — до 0,00025; Re — до 0,34; Au — до 0,8; Ag — до 2,6 (табл. 2).

Полученные данные свидетельствуют о накоплении в водных вытяжках платиноидов и рения, которые не образуют собственных минеральных фаз. Сравнение данных табл. 1 и 2 показывает, что для золота и серебра преимущественным распространением в хвостах пользуются микроминеральные формы. Содержания этих элементов в пробах хвостов выше, чем их содержания в нанофракции. Для платиноидов и рения характерно накопление в нанофракции. Причем коэффициент накопления рения в нанофракции, рассчитанный по формуле КН= содержание в нанофракции/содержание в пробе, может достигать 10.

*Таблица 1*

**Содержание благородных металлов в пробах хвостов, г/т**

| *Элемент* | *От* | *До* | *Среднее* |
|---|---|---|---|
| Au | 0,49 | 10,9 | 1,96 |
| Ag | 11,0 | 23,6 | 17,2 |
| Pt | < 0,04 | < 0,04 | < 0,04 |
| Pd | < 0,03 | < 0,03 | < 0,03 |
| Re | 0,028 | 0,091 | 0,051 |

*Примечание.* Au, Pt, Pd — по данным ААС; Ag, Re — по данным ИСП МС.

*Таблица 2*

**Содержание благородных металлов в водных растворах нанофракций хвостов по данным ИСП МС, г/т**

| *Элемент/порог обнаружения* | *От* | *До* |
|---|---|---|
| Au | 0,0009 | 0,8 |
| Ag | 0,011 | 2,6 |
| Pt | < 0,0004 | 0,0035 |
| Ru | < 0,0001 | 0,022 |
| Rh | 0,012 | 0,15 |
| Ir | < 0,0001 | 0,0084 |
| Os | < 0,0001 | 0,00025 |
| Re | 0,009 | 0,34 |

*Примечание.* Pd ниже 0,0006 г/т.

Анализ распределения его водорастворимых форм по разрезу показал, что рений концентрируется в нанофракции на глубине 60 см от поверхности хвостов (см. рис.). Полученные данные свидетельствуют о постепенном вымывании благородных металлов и рения из алевритов хвостохранилища, что приведет со временем к разубоживанию хвостов или их полной потере. В результате физико-химических процессов происходит дифференциация вещества в объеме хвостохранилища. Рудные минералы при этом растворяются, ионы тяжелых металлов закрепляются с помощью адсорбции на глинистом материале, либо образуют собственные минералы. Далее уже связанные и закрепленные элементы вновь вовлекаются в миграционные потоки, могут вымываться из хвостов. В результате многократного переотложения в объеме хвостохранилищ могут формироваться зоны выноса и зоны скопления полезных компонентов. Учитывая тот факт, что алевриты хвостов представляют собой дешевый продукт, прошедший предварительное измельчение, отходы ГОКа можно рассматривать в качестве удобного и рентабельного сырья для вторичной переработки.

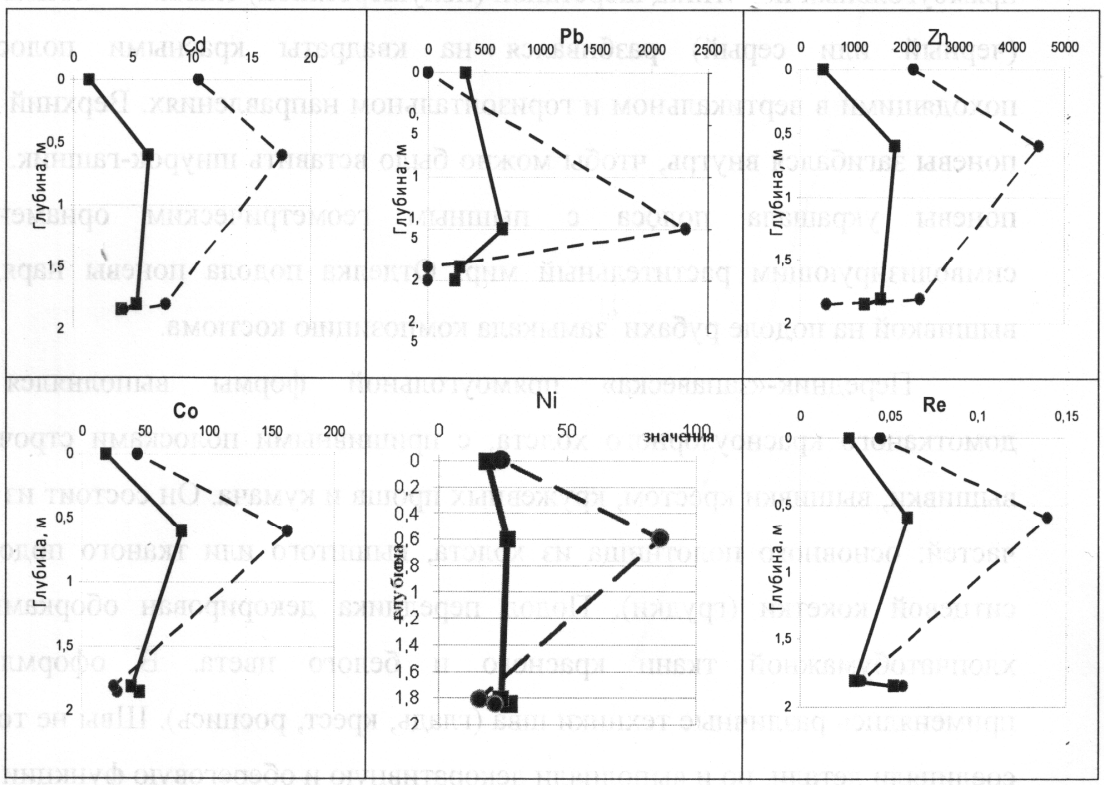


*Рис.* Распределение химических элементов в разрезе хвостохранилища (сплошная линия) и в водных растворах их нанофракций (пунктир), г/т

Проведенный анализ проб хвостов с полным разложением и ИСП МС окончанием показал наличие высоких содержаний в них токсичных элементов, превышающих кларк осадочных пород: Cu, As, Cd, Se — более 100 раз; Pb, Zn, Sb, Mo — от 20 до 80 раз; U, Tl, Co, Ni — от 2 до 15 раз (табл. 3). Высокие содержания токсикантов до 1000 г/т, а в ряде случаев — до 12%, соответствуют уровню рудных концентраций. Распределение элементов по разрезу неравномерно (см. рис.).

*Таблица 3*

**Содержание благородных металлов в пробах хвостов и в водных растворах их нанофракций, г/т**

| *Элемент* | *Содержание в пробе* | | | *Содержание в нанофракции* | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | от | до | среднее | среднее | от | до |
| Cu | 569 | 12217 | 4873 | 2051 | 3,7 | 19570 |
| Zn | 442 | 10810 | 3448 | 9906 | 64 | 35840 |
| Pb | 248 | 668 | 441 | 193 | 0,01 | 2300 |
| As | 120 | 558 | 278 | 7,2 | 0,8 | 22 |
| Cd | 1,4 | 36 | 12 | 42 | 1,5 | 170 |
| Sb | 17 | 56 | 34 | 1,1 | 0,09 | 8,2 |
| Mo | 46 | 73 | 58 | 3,3 | 0,01 | 31 |
| Co | 20 | 83 | 51 | 41 | 3,7 | 163 |
| Ni | 19 | 102 | 36 | 29 | 9,3 | 86 |
| U | 0,8 | 3,4 | 2,2 | 1,6 | 0,05 | 7,6 |
| Tl | 3,3 | 8,3 | 5,2 | 0,5 | 0,08 | 3,1 |
| Se | 8,7 | 17 | 12 | 8,1 | 1,8 | 30 |

Анализ содержаний этих элементов в водном растворе нанофракции показал, что в пробах хвостов содержится значительная доля водорастворимых форм химических элементов (табл. 3). Следует отметить в целом высокий уровень содержаний токсикантов в виде водорастворимых форм в алевритах хвостохранилища. Для многих элементов наблюдается обогащение водной вытяжки по сравнению с пробой алеврита (Cu, Zn, Pb, Cd, Co, Se, U). Для Zn и Cd водорастворимая форма преобладает над минеральной формой во всех проанализированных пробах; средний коэффициент накопления составил 2,9 и 3,5 соответственно.

Было изучено распределение водорастворимых форм химических элементов по разрезам хвостохранилища (см. рис). Обнаружено, что Cd, Zn, Co, Ni, Cu накапливаются на глубине 50–60 см от поверхности, а Zn, Se и As — на глубине 1–1,5м. При сезонных затоплениях хвостохранилища эти элементы могут вымываться из алевритов и мигрировать в водоемы конечного стока, создавая угрозу загрязнения водных ресурсов региона.

Исследования показали, что в хвостах содержится значительное количество токсичных элементов преимущественно в минеральной форме, которые в виде ветровой эрозии поступают и рассеиваются на прилегающих территориях, образуя почвенные и биогеохимические аномалии. Минеральная часть почвы вблизи хвостохранилища состоит в среднем (%): кварц — 62, полевой шпат — 23, сульфиды (пирит, халькопирит, борнит) — 12, второстепенные рудные минералы — 3. Подвижные формы элементов, вымываемые из хвостов, поступают в водоотводные каналы и отстойники. В результате водной миграции загрязненные воды могут загрязнять колодезные питьевые воды и поступать в зону водосбора Азовского моря.

Из всего вышеперечисленного можно сделать выводы: 1) хвосты горно-обогатительного производства медно-колчеданного месторождения можно рассматривать в качестве источника доизвлечения полезных компонентов, а также в качестве перспективного источника вторичного извлечения платиноидов и рения; 2) анализ содержания и поведения водорастворимых форм химических элементов позволит оценить реальные последствия загрязнения окружающей среды в районе действующего ГОКа.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Адушкин В. В.* Свойства нано- и микромасштабных частиц, поступающих в окружающую среду при открытой разработке железорудных месторождений // Геология рудных месторождений. 2010. № 5. Т. 52. С. 418–427.

2. *Акинфиев Н. Н., Баронецкая Л. Д., Осмоловский И. С., Швец В. М.* Физико-химическая модель формирования состава вод отвалов горнодобывающих предприятий // Геоэкология. 2001. С. 411–419.

3. *Алампиева Е. В., Панова Е. Г.* Актуальные проблемы вторичной переработки и складирования отходов золото-сульфидного месторождения // Геология, геоэкология и эволюционная география. 2009. Т. 9. С. 36–38.

4. *Конев Р. И., Халматов Р. М., Мун Ю. С.* Наноминералогия и наногеохимия руд месторождений золота Узбекистана // Зап. ВМО. 2010. Ч. 139. В. 2. С. 1–14.

5. *Моисеенко В. Г.* От атомов золота через кластеры, нано- и микроскопические частицы до самородков благородного металла. ДВО РАН: Амурское отделение РМО. 2007. 187 с.

6. Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества / Под ред. Н. П. Юшкина, А. М. Асхабова, В. И. Ракина. СПб.: Наука, 2005. 581 с.

7. *Олейникова Г. А., Панова Е. Г.* Геоинформационный ресурс анализа нанофракций горных пород // Литосфера. 2011. № 1. С. 83–93.

8. *Панова Е. Г.* Закономерности формирования природных и техногенных почвенных и биогеохимических аномалий в условиях полупустынного ландшафта // Вопросы геохимии и типоморфизм минералов. 1995. Вып. 4. С. 34–40.

9. *Ханчук А. А. И., Молчанов В. П., Медведев Е. И. и др.* // Наногеохимия золота. Владивосток: Дальнаука. 2008. С. 33–36.

## REFERENCES

1. *Adushkin V. V.* Svojstva nano- i mikromasshtabnyh chastits, postupajushchih v okruzhajushchuju sredu pri otkrytoj razrabotke zhelezorudnyh mestorozhdenij // Geologija rudnyh mestorozhdenij. 2010. № 5. T. 52. S. 418–27.

2. *Akinfiev N. N., Baronetskaja L. D., Osmolovskij I. S., Shvets V. M.* Fiziko-himicheskaja model' formirovanija sostava vod otvalov gornodobyvajushchih predprijatij // Geojekologija. 2001. S. 411–419.

3. *Alampieva E. V., Panova E. G.* Aktual'nye problemy vtorichnoj pererabotki i skladirovanija othodov zoloto-sul'fidnogo mestorozhdenija // Geologija, geoekologija i evoljucionnaja geografija. 2009. T. 9. S. 36–38.

4. *Konev R. I., Halmatov R. M., Mun Ju. S.* Nanomineralogija i nanogeohimija rud mestorozhdenij zolota Uzbekistana //Zap. VMO. 2010. Ch. 139. V. 2. S. 1–14.

5. *Moiseenko V. G.* Ot atomov zolota cherez klastery, nano i mikroskopicheskie chastitsy do samorodkov blagorodnogo metalla. DVO RAN: Amurskoe otdelenie RMO, 2007. 187 s.

6. Nanomineralogija. Ul'tra- i mikrodispersnoe sostojanie mineral'nogo veshchestva / Pod red. N. P. Jushkina, A. M.Ashabova, V. I. Rakina. SPb.: Nauka, 2005. 581 s.

7. *Olejnikova G. A., Panova E. G.* Geoinformatsionnyj resurs analiza nanofraktsij gornyh porod // Litosfera. 2011. № 1. S. 83–93.

8. *Panova E. G.* Zakonomernosti formirovanija prirodnyh i tehnogennyh pochvennyh i biogeohimicheskih anomalij v uslovijah polupustynnogo landshafta // Voprosy geohimii i tipomorfizm mineralov. 1995. V. 4. S. 34–40.

9. *Hanchuk A. A. I., Molchanov V. P., Medvedev E. I.* i *dr.* // Nanogeohimija zolota. Vladivostok: Dal'nauka, 2008. S. 33–36.