НАПРАВЛЕНИЕ «ПРОБЛЕМЫ РАЦИОНАЛЬНОГО ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ В ГОРНОПРОМЫШЛЕННЫХ РАЙОНАХ. ГЕОЭТИКА»

Доклад С5-01

СХЕМА ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОЧИСТКИ РУДНИЧНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕСТНЫХ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

Бардамова И.В.
Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия
e-mail: irina-bardamova@yandex.ru

Абстракт: В статье предлагается схема локальной очистки рудничных вод, приведены данные экспериментов по отработке режимов очистки с использованием местных природных сорбентов.

Ключевые слова: рудничные воды, схема очистки рудничных вод, природные сорбенты, цеолитовые туфы.

Горнодобывающее производство связано с сильным воздействием на окружающие природные экосистемы, затрагивающим практически все её компоненты.

После консервации Джидинского вольфрамо-молибденового комбината (Закаменский район, Бурятия) остались многочисленные отходы производства – горные выработки, карьеры, отвалы пород, хвостохранилища, шахтные воды, которые являются источниками токсичных загрязнений, оказывающих значительное воздействие на различные элементы прилегающих экосистем.

Шахтные (рудничные) воды штольни Западная по своим физико-химическим характеристикам относятся к классу сульфатных, характеризуются высокой минерализацией, довольно низким значением pH и большим содержанием взвешенных веществ. По тяжелым металлам превышение предельно-допустимых значений [1, 2] составляет: по Fe – в 210,4 раза, по Cu – в 27, по Ni – в 22,3, по Zn – в 33,1, по Cd – в 958, по Pb – в 56,2, по W – в 11 раз.

Рудничные воды штольни Западная самопроизвольно изливаются с высоты 1230 метров, далее на протяжении 800 м техногенный поток пересекает долину и впадает в реку Модонкуль без каких-либо видов очистки.

В результате такого неорганизованного сброса шахтных вод состояние окружающей природной среды оценивается как «экологическое бедствие» и «чрезвычайная экологическая ситуация» [3].

Цель настоящего исследования – разработать схему предварительной очистки рудничных вод штольни Западная.

Исследования проводились в соответствии с примерной технологической схемой предварительной очистки рудничных вод: отстаивание – коагуляция – осветление – доочистка.

Эксперименты для отработки режимов очистки проводились в полевых и лабораторных условиях. Полевые эксперименты проводились в Закаменском районе (Бурятия) в августе 2012 г. Опытные сорбционные колонки устанавливали в точке выхода рудничных вод штольни Западная, через которые пропускался регулируемый техногенный поток со скоростью 0,13 $м^3$/час. Лабораторные эксперименты проводились в Геологическом институте СО РАН на пробах рудничной воды с использованием местных природных материалов.

Процессы отстаивания-осветления осуществляли в статических и динамических условиях с добавлением коагулянта и без. В ходе экспериментов изучались зависимость pH рудничной воды и остаточной концентрации загрязняющих элементов от продолжительности и оптимальной дозы коагулянта (соотношение Т:Ж). В качестве коагулянта был взят известняк месторождения Зун-Нарын (Закаменский район, Бурятия), с размером частиц < 0,25 мм.

Доочистка осветленных вод проводилась сорбционным методом. В качестве сорбентов были взяты местные природные материалы – клиноптилолитовые туфы Холинского месторождения (Забайкалье), морденитовые туфы месторождений Мухор-Тала и Бада (Бурятия) и туфы вулкана Хурай-Цакир (Бурятия, Закаменский район). Размер зерна фракций составлял 1-2 мм. Контроль процесса осуществлялся измерением таких параметров, как pH раствора и концентрации элементов на входе и выход.

Помимо разработки схемы очистки решался также вопрос о возможности утилизации отработанных сорбентов с использованием их в качестве микроэлементных удобрений.

Инструментальные анализы осуществлялись в Геологическом институте СО РАН рентгенфлюоресцентным методом (Б.Ж. Жалсараев, Ж.Ш. Ринчинова), методами ISP AES (Т.И. Казанцева), атомно-абсорбционным и фотометрическим (Лыгденова Б.Б.)

В результате экспериментов было установлено, что pH рудничной воды в процессе отстаивания без добавления коагулянта изменяется незначительно. Добавление коагулянта приводит к резкому повышению pH до 5,53 уже после 10 минут отстаивания, что приводит к возрастанию скорости коагуляции и соответственно осаждению частиц. При выборе дозы коагулянта было установлено, что pH в диапазоне 5,15-5,4 поддерживается при соотношении фаз от 1:10 до 1:100, и оптимальной является доза с наименьшим расходом коагулянта.

Процесс сорбционной доочистки рудничных вод проводился непосредственно после процессов отстаивания коагуляции в статических и динамических условиях. В результате сорбции в статических условиях было установлено, что тестируемые образцы природных сорбентов обладают достаточно высокой степенью очистки. Наиболее эффективными из них являются цеолитовые туфы Холинского месторождения (концентрации химических элементов снизились: Cu – в 2,8 раз, Zn – в 1,9 раз, Pb – в 13,9 раз, As, Cd, Ni, Co – в 1,1; 2; 1,2 и 1,4 раз соответственно) и туфы вулкана Хурай-Цакир (концентрации химических элементов снизились: Cu – в 2,5 раз, Zn – в 1,1 раз, Pb – в 1,3 раз, As, Cd, Ni – в 1,2; 1,4; 1,1 раз соответственно) (рисунок, А).

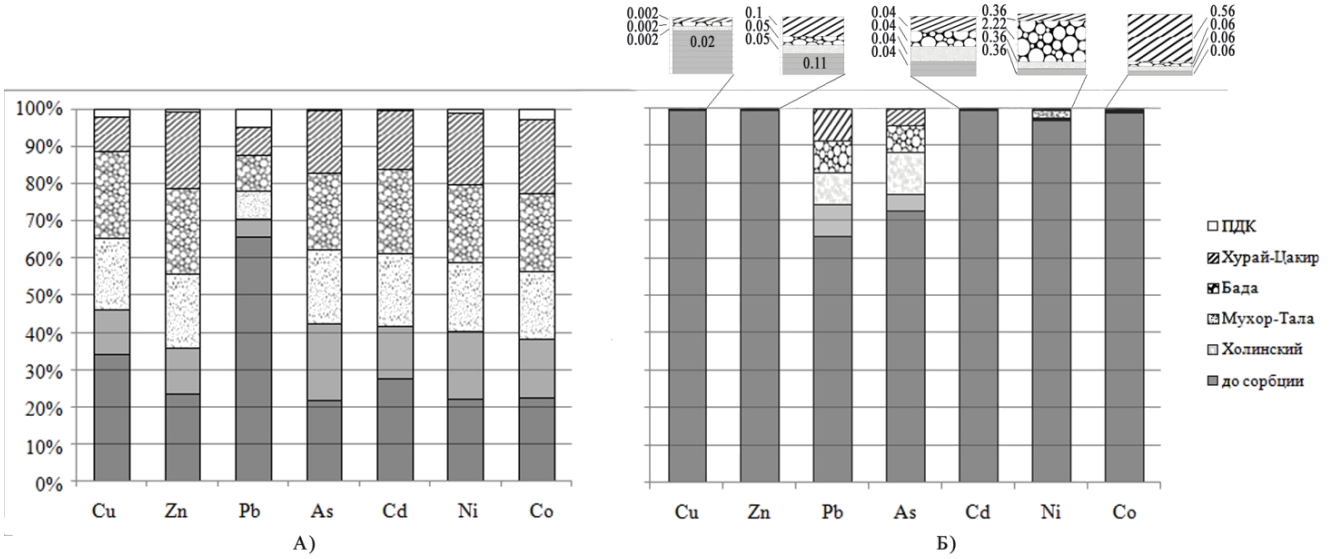


Рисунок. Состав рудничной воды после сорбции, %:
А) в статическом режиме; Б) в динамическом режиме.

Как видно из рисунка Б, в динамическом режиме все исследуемые сорбенты показали более высокую степень извлечения (практически до100%), чем в статическом по таким элементам, как Cu, Zn, Cd, Co, Ni. Степень извлечения по свинцу и мышьяку несколько ниже, и составила: Pb – 87%; As – от 80,7% у Холинского и Хурай-Цакирского туфов до 90,4% у Бадинского туфа.

В Таблице ниже показано изменение состава рудничных вод штольни Западная после проведения процессов очистки по предлагаемой технологической схеме. Концентрации химических элементов после коагуляции снизились в 1,1-4,3 раза (железа почти в 600 раз). Далее, после процессов сорбции вулканическим и цеолитовыми туфами наблюдалось значительное снижение концентраций до значений, не превышающих предельно-допустимых (таблица), превышение ПДК остаточных содержаний в рудничной воде на выходе (по окончании процессов отстаивания-коагуляции-сорбции) наблюдается лишь по мышьяку.

Для решения проблемы утилизации отработанных сорбентов были проведены вегетационно-полевые эксперименты, по результатам которых был сделан вывод о возможности их использования в качестве нетрадиционных микроэлементных удобрений.

Таким образом, на основании проведенных исследований была предложена следующая схема предварительной очистки рудничных вод штольни Западная с использованием местных природных материалов: отстаивание-коагуляция (в качестве коагулянта – известняк месторождения Зун-Нарын, соотношение фаз 1:100) → сорбционная доочистка (в качестве сорбентов предпочтительнее использовать цеолитовый туф Холинского месторождения) и последующая утилизация сорбента в качестве микроэлементного удобрения.

Таблица

Состав рудничной воды по технологической схеме очистки

Этап схемы		Cu	Zn	Pb	As	Cd	Fe	Ni	Co
Рудничная вода на входе		29,11	37,48	0,592	1,99	1,01	48,06	0,58	0,98
Отстаивание-коагуляции		18,21	34,33	0,139	1,871	0,761	0,078	0,476	0,865
Доочистка	цеолитовым туфом Холинского месторождения	0,003	0,041	0,004	0,11	0,0003	0,037	0,0018	0,0005
	цеолитовым туфом месторождения Мухор-Тала	0,0003	0,017	0,004	0,273	0,0003	0,037	0,0018	0,0005
	цеолитовым туфом месторождения Бада	0,0003	0,017	0,004	0,169	0,0003	0,042	0,011	0,0005
	туфом вулкана Хурай-Цакир	0,0003	0,038	0,004	0,11	0,0003	0,322	0,0018	0,005
ПДК [2]		1	1	0,01	0,01	0,001	0,3	0,02	0,1

Исследования поддержаны грантом РФФИ № 16-05-01041.

Список литературы

1. Бардамова И.В. Очистка шахтных вод природными сорбентами месторождений Забайкалья // Современные наукоёмкие технологии. 2012. №11. С. 72-73.

2. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы. 2003.

3. Смирнова О.К., Плюснин А.М. Джидинский рудный район (проблемы состояния окружающей среды). Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2013. 180 с.

SCHEME OF PRE-TREATED MINE WATERS USING LOCAL NATURAL SORBENTS

Bardamova I.V.

Geological Institute SB RAS, Ulan-Ude, Russia

e-mail: irina-bardamova@yandex.ru

Abstract: The article proposes the scheme of local treatment of mine waters, presents data of experiments on working off of cleaning regimes using local natural sorbents.

Keywords: mine waters, mine water treatment scheme, natural sorbents, zeolite tuffs.

Доклад С5-02

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПОСЛЕ ОЧИСТКИ РУДНИЧНЫХ ВОД В КАЧЕСТВЕ МИКРОЭЛЕМЕНТНЫХ УДОБРЕНИЙ

Бардамова И.В., Дорошкевич С.Г.
Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия
e-mail: irina-bardamova@yandex.ru

Абстракт: Показано влияние отходов после очистки рудничных вод сульфидно-вольфрамового месторождения Холтосон на продуктивность каштановой почвы в условиях вегетационно-полевого опыта.

Ключевые слова: отходы после очистки рудничных вод, цеолитсодержащие туфы, нетрадиционные удобрения, вегетационно-полевые опыты.

Рудничные воды штольни Западная дренируют сульфидно-гюбнеритовое месторождение Холтосон, расположенное в пределах Джидинского рудного поля, в отрогах Джидинского хребта юго-западной части Бурятии. По своему составу воды характеризуются высоким содержанием сульфат-иона (в т.ч. свободной серной кислоты), низким значением pH, высокой минерализацией (4153 г/л), значительными концентрациями меди, цинка, свинца, кадмия и других токсичных элементов, многократно превышающими значения ПДК [3].

Нами были проведены экспериментальные исследования по очистке вод рудничного ручья штольни Западная с использованием местных природных сорбентов – вулканического шлака, цеолитсодержащего туфа, которые показали, что цеолитсодержащий туф Холинского месторождения обладает достаточно высокой степенью очистки рудничных вод [1, 2]. При разработке схем очистки важным является вопрос утилизации отработанных сорбентов. Существуют различные способы утилизации, в числе которых регенерация сорбентов различными кислотами, термическое разложение, применение в строительстве и т.п. Нами предлагается использование сорбентов после процесса очистки рудничных вод в качестве микроэлементного удобрения.

Цель данной работы – определить влияние отходов после очистки рудничных вод, используемых в качестве нетрадиционных удобрений на продуктивность каштановой почвы.

Исследования по использованию отходов после очистки рудничных вод в качестве удобрения проводились в вегетационно-полевом опыте на каштановой мучнистокарбонатной почве в течение 2014-2015 гг. Эксперименты выполнялись по общепринятым в агрохимии методам [5]. Вегетационные сосуды емкостью 9 кг, повторность – 6-кратная. Опытные культуры – редис сорта Жара, салат сорта Московский парниковый и горох сорта Сахарный. Высадка культур проводилась последовательно: редис (2014 г.), салат и горох (2015 г.).

Схемой опыта предусмотрено изучение влияния цеолитсодержащих туфов до (Ц) и после процесса очистки рудничных вод (МЦ) совместно с минеральными удобрениями (табл. 1) на урожайность растений и уровень концентрации ряда химических элементов в системе «почва-растение». За основу выбора дозировок цеолитсодержащих туфов, прошедших предварительную модификацию рудничными водами была взята концентрация в них цинка, как важного химического элемента, необходимого для нормального роста и развития растений.

Таблица 1

Схема опыта

№ варианта	Вариант опыта*	Условные обозначения
I	фон –($N_{20}P_{20}K_{20}$)	фон
II	фон + Ц10	МЦ 0
III	фон + Ц5 + МЦ5 ($Zn_{0.8}$)	МЦ 5
IV	фон + МЦ10 ($Zn_{1.6}$)	МЦ 10

Примечание: * – минеральные удобрения (АЗФК) в указанных дозах применялись ежегодно (2014-2015 гг.), а МЦ – однократно (2014 г.)

В опытах использовались цеолитсодержащие туфы Холинского месторождения (табл. 2).

Таблица 2

Химический состав цеолитсодержащих туфов Холинского месторождения до (Ц) и после процесса очистки рудничных вод (МЦ)

Показатель	Ед. измерения	Содержание	
		Ц	МЦ
SiO_2	%	68	67.4
K_2O		4.08	3.84
Na_2O		1.83	1.28
Al_2O_3		12	12.2
MgO		0.27	0.36
CaO		1.88	2.24
P_2O_5		<0.03	0.15
Fe_2O_3		0.93	1.15
$S_{общ}$		_	0.05
Zn	мг/кг	58	155
Pb		12	28.9
Cd		_	3.40
Rb		200	195
Sr		56	62
Y		13.7	14
Zr		160	150
Nb		29	29
Sn		2.2	1.7
Cs		9	12.3
Ba		110	100
La		30.5	28
Ce		49.5	44

Примечание: прочерк – не определялось.

Каштановая мучнистокарбонатная почва, используемая в вегетационно-полевом опыте [4], имеет легкосуглинистый гранулометрический состав, слабощелочную реакцию среды, низкое содержание гумуса, очень низкую обеспеченность нитратным азотом и обменным калием, среднюю – подвижным фосфором. Отбор образцов, физико-химический и химический анализы производилась: pH водной вытяжки (потенциометрическим методом), содержание гумуса (по Тюрину в модификации Никитина), аммиачный азот (фотоколориметрическим методом с реактивом Несслера), нитратный азот (с дисульфофеноловой кислотой), подвижный фосфор (по Мачигину), обменный калий (на пламенном фотометре).

Определение валового содержания химических элементов в сорбентах и почвах проводилось рентгено-флюоресцентным методом в ГИН (Жалсараев Б.Ж.)

Учет урожая осуществлялся на 23 (редис), 53 (салат) и 39 (горох) день путем пососудового взвешивания.

В течение вегетационного периода проводились наблюдения за ростом и развитием растений редиса в 2014 г., салата и гороха в 2015 г.

Высота растений редиса в контрольном варианте составила 19.0 см. Использование МЦ5 способствовало увеличению высоты растений редиса в 1.10 раза в сравнении с контролем (рисунок).

В вариантах МЦ0 и МЦ10 высота растений редиса оказалась ниже (в 1.08 раза) и на уровне контрольного варианта, соответственно. Урожайность же товарной части (корнеплодов) редиса, несмотря на некоторое уменьшение высоты растений увеличивалась в 1.63 и 1.59 раз, соответственно. Максимальная урожайность корнеплодов редиса в 20.9 г/сосуд отмечена в

варианте МЦ5, что в 2.08 раз выше контроля. Длина корня по вариантам опыта увеличивается в 1.14-1.30 раз относительно контроля; максимально – в варианте МЦ5.

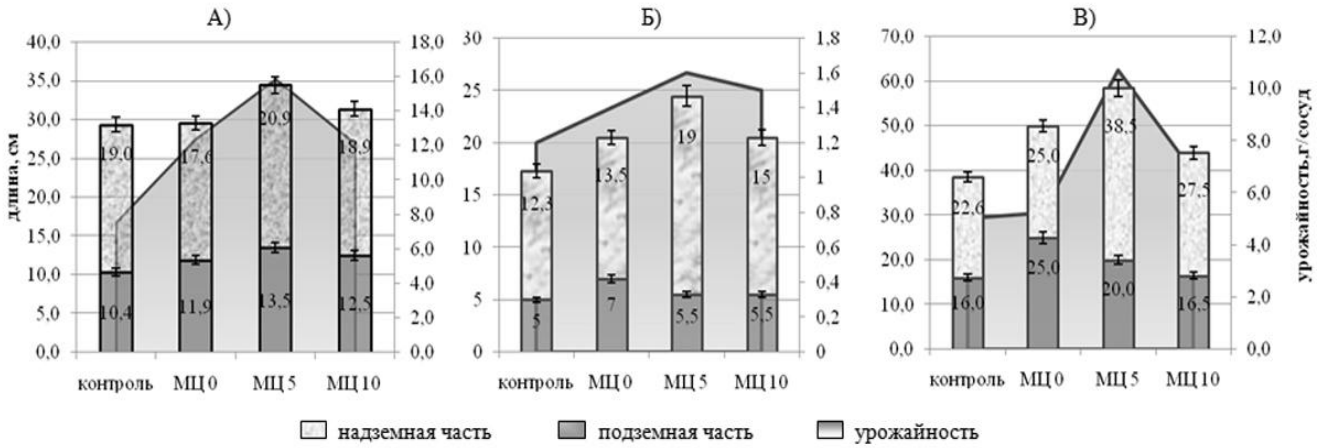


Рисунок. Влияние модифицированных цеолитсодержащих туфов на высоту надземной, длину подземной частей и урожайность редиса (А), салата (Б) и гороха (В).

При рассмотрении последействия модифицированных цеолитсодержащих туфов в 2015 г. отмечено их схожее воздействие на рост растений салата и гороха. В вариантах МЦ0 и МЦ10 наблюдается увеличение высоты надземной массы исследуемых культур в 1.10-1.11 и 1.22 раз относительно контроля, соответственно. Своих максимальных значений высота надземной части салата и гороха (в 1.54 и 1.70 раз выше контрольного варианта, соответственно) достигла в варианте МЦ5. Длина корневой части растений салата и гороха при использовании модифицированных цеолитсодержащих туфов увеличивается в 1.03-1.25 раз относительно контроля. Наибольшая длина корневой части испытуемых растений отмечена в варианте МЦ0 (в 1.40-1.56 выше контроля).

Урожайность товарной части растений салата и гороха в контрольном варианте составила 12.3 и 22.6 г/сосуд, соответственно (см. рис). Использование цеолитсодержащего туфа в последействии (2015 г.) дает незначительную прибавку урожая испытуемых культур в 1.17 и 1.04 раза относительно контроля. Максимальная урожайность отмечена в варианте МЦ5: для салата – 19.0 г/сосуд, для гороха – 38.5 г/сосуд, что в 1.33 и 2.14 раз выше контрольного варианта, соответственно. Увеличение дозы модифицированных цеолитов до МЦ10 способствовало некоторому снижению урожая испытуемых культур, но все-таки было выше в 1.22 раза урожая на контроле.

Использование цеолитсодержащих туфов, модифицированных рудничными водами способствует повышению урожая корнеплодов редиса, листьев салата и гороха на зеленую массу. Максимальное повышение урожайности в 1.33-2.14 раза получено при внесении в почву МЦ в дозе $Zn_{0,8}$.

Полученные в условиях вегетационно-полевого опыта предварительные результаты исследований позволяют считать, что отходы после очистки рудничных вод на основе цеолитсодержащих туфов в принципе могут использоваться в качестве нетрадиционных видов удобрений и агромелиорантов, при соблюдении экологически безопасных доз внесения на единицу площади с обязательным контролем накопления ТМ в почве и товарных частях сельскохозяйственной продукции. Для разработки конкретных рекомендаций по практическому их применению необходимо провести более детальные и длительные исследования с участием широкого ряда сельскохозяйственных культур.

Исследования поддержаны грантом РФФИ № 15-45-04123.

Список литературы

1. Бардамова И.В. Очистка шахтных вод природными сорбентами месторождений Забайкалья // Приоритеты и особенности развития Байкальского региона. Материалы V международной научно-практической конференции, посвященной 350-летию добровольного вхождения Бурятии в состав Российского государства. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2011. С. 144-145.

2. Бардамова И.В. Очистка шахтных вод природными сорбентами месторождений Забайкалья // Современные наукоёмкие технологии. 2012. №11. С. 72-73.

3. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы. 2003.

4. Дорошкевич С.Г., Бардамова И.В. Влияние отходов горно-обогатительного производства на плодородие каштановой почвы // Агрохимия. 2014. №9. С. 23-29.

5. Юдин Ф.А. Методика агрохимических исследований. М.: Колос, 1980. 367 с.

THE RESEARCH OF MICRONUTRIENT FERTILIZERS BASED ON WASTE AFTER TREATMENT OF MINE WATERS

Bardamova I.V[1]., Doroshkevich S.G.[2]

Geological Institute SB RAS, Ulan-Ude, Russia

e-mail: irina-bardamova@yandex.ru

Abstract: It was shown the influence of the wastes after treatment of mine waters of the Holtoson's sulfide-tungsten deposit to the chestnut soil productivity under the vegetation-field experience.

Keywords: wastes after treatment of mine waters, zeolite tuffs, non-traditional fertilizers, vegetation-field experiments.

Доклад С5-03

ЯДЕРНО-ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ УНИКУМ БУДУЩЕГО

Комлев В.Н.

Пенсионер, г. Апатиты, Россия

e-mail: komleva_ap@mail.ru

Абстракт: Рассмотрен пример применения архивных геологических материалов для выбора места захоронения радиоактивных отходов. Выбор предполагает оперативную и упрощенную оценку геологических условий площадок. За основной выбран критерий гидравлической проницаемости пород. По данным разведочных скважин глубиной около 2 км, с учетом исследований Кольской сверхглубокой скважины (12 км), обозначена конкретная площадка «SAMPO-Pechenga-I» в пределах Печенгской вулканогенно-осадочной структуры.

Ключевые слова: Кольская сверхглубокая скважина, разведочные скважины, радиоактивные отходы, захоронение, гидравлическая проницаемость пород, Печенгская вулканогенно-осадочная структура.

Посвящается первым специалистам службы ядерной геофизики комбината «Печенганикель» Георгию Ивановичу Елисееву и Борису Александровичу Панкратову – выпускникам Ленинградского горного и Томского политехнического институтов

МО РФ начинает от Твери до Иркутска в связи с серьезной опасностью со стороны НАТО активизировать меры по военной защите ядерных сил ОТВЕТНОГО удара (http://nvo.ng.ru/realty/2016-07-08/1_coldwar.html; http://www.ng.ru/armies/2016-07-08/2_rvsn.html). А Росатом одновременно и примерно на той же территории активизирует что? Рассмотрим это в контексте проблемы радиоактивных отходов (РАО).

Существует важная горно-геологическая задача (при геологическом приоритете) по изоляции РАО в земных недрах. Она мало где в мире безупречно решается. К сожалению, и ФГУП «Национальный оператор по обращению с радиоактивными отходами» (ФГУП «НО РАО»), мягко говоря, испытывает трудности при обосновании мест подземного размещения/захоронения РАО [1-3]. Скоропалительное создание нынешней системы захоронения РАО не похоже на «наш ответ Чемберлену» - достойный, малозатратный, эффективный и безопасный (как с точки зрения природно-техногенного объекта, так и военно-политической обстановки). В связи с этим отечественной атомной отрасли нужна обширная помощь специалистов по земным недрам при обсуждении проблемы и выборе сильных решений, основанная на их знаниях и опыте, а также на ресурсах геологической отрасли России. Нужны в интересах Росатома новые (но первоначально - исключительно камеральные) оперативные «массовые поиски». На этот раз не урана, а наилучших инженерно-геологических условий по архивным/фондовым материалам, учитывая и географию страны. Хотя бы по некоторым ядерным регионам: Кольский полуостров, Урал, Красноярский край, Дальний Восток. А также в интересах Казахстана и Украины по их территориям.

Хотя наилучшие условия в общем случае оцениваются комплексно (например, по 51 только геологическому критерию в работе [4], а далее еще и по ряду критериев социально-экономических), основным и весьма плодотворным при «массовых поисках» является критерий гидравлической проницаемости пород [5]. Естественно и важно, что он одновременно характеризует их степень нарушенности/монолитности. Предварительные итоги таких поисков по Мурманской области приведены в [6, 7]. Идя далее по такому пути, развивая и апробируя его до конечного результата, впервые (вообще и для региона в частности) в данной работе предложен вариант конкретной площадки (авторское название «SAMPO-Pechenga-I») для РАО (прежде всего, ВАО – высокой активности).

Сошлемся на пример локального хорошего качества горного массива вблизи знаменитой Кольской сверхглубокой скважины в пределах Печенгского рудного поля (СГ-3, [8], раздел «Характеристика гидрогеологических условий», таблица 4.2.2, приложение № 65). Разведочные скважины 3360 и 3344 заложены на расстоянии, примерно, 1 км одна от другой. На глубинах 300-1000 м вмещающие их породы вне рудных тел устойчиво имеют коэффициент фильтрации (поинтервальное/детальное опробование уникальным оборудованием, институт ВСЕГИНГЕО) большей частью на один-два порядка меньше границы допустимых значений для приповерхностного и подземного размещения РАО (0, 001 м/сут. [4]), которая инструментально на практике надежно выбраковывает различного генезиса зоны активного водообмена.

Условный блок 1 км*1 км*1 км – штатный проектный объем, позволяющий разместить основные сооружения подземного могильника (РАО-модули в виде горных выработок или скважин большого диаметра). Залегающие чуть выше породы являются относительным водоупором (зона глубин 150-200 м). Скважина 3360 вскрыла руду лишь на глубине порядка 1 км. Отстоящая от нее на 700 м СГ-3 (в том же комплексе пород) до этой глубины не показала даже признаков никеля. Следовательно, обозначенный скважинами 3344 и 3360 блок безрудных пород высокого качества имеет потенцию прирастать (по крайней мере, в сторону СГ-3).

Вблизи скважин 3360 и 3344 есть и другие разведочные скважины с керновым опробованием пустых пород, но гидрогеологическое их поинтервальное опробование специалистами ВСЕГИНГЕО не входило в задачи разведки на медно-никелевые руды. Гидрогеологические исследования собственными силами Мурманской ГРЭ по упрощенным методикам также показали неплохие интегральные результаты по соседним скважинам в целом, хотя и не отбраковывали верхние (естественно весьма обводненные) их участки (скв. 3218 и 3221). Неплохая гидрогеология и по породам, вскрытым другими скважинами изученного участка (скв. 3228, 3240, 3223, 3313, 3337).

Фактически мы имеем хорошо изученную геофизиками и разведанную скважинами, с керновым материалом, вблизи геолаборатории СГ-3, г. Заполярный, п. Никель и горной инфраструктуры Норникеля (карьер «Центральный» и подземные рудники «Северный» и «Северный-Глубокий») готовую площадку (уникальный исследовательский полигон на базе разных скважин) для дальнейших работ по могильнику. Она уже сейчас обеспечивает надежные знания о «эксплуатационном блоке» глубиной до 1 км, его «фундаменте» до 12 км, граничащих с «эксплуатационным блоком» породных массивах и окрестном горно-геологическом ландшафте. Загрузка РАО 1 и 2 категории (ВАО) в любой объект может состояться не ранее 30-50 лет. Якобы мешающая добыча полезных ископаемых на этой и других площадках северной части Печенгской структуры к тому времени прекратится из-за полного и достоверного исчерпания рудных запасов. И чем будут жить два крупных по меркам региона населенных пункта – северо-западный форпост страны? Печенгской ГРП и опережающего прироста запасов уже нет. По геодинамической активности Печенга (опускание) является противоположностью, например, активным (воздымание) структурам площадки Красноярского могильника. Наличие вблизи готовых горных выработок позволит реализовать комбинированную систему захоронения РАО, снижая общие затраты [9]. Нигде такого благоприятного для могильника комплекса условий нет и не будет. Правда, стоит оговориться, что автор не владеет в должной мере информацией по ситуации вблизи и в недрах мест заложения других сверхглубоких скважин. Например, Украины и Казахстана. Шведский «Национальный оператор» по захоронению РАО (фирма SKB) в свое время проявлял интерес одновременно к геологии Кольской и Криворожской сверхглубоких скважин [10].

А фактор никелевых месторождений уже ошибочно и нервозно был применен однажды и послужил еще двадцать лет назад первоначальным основанием для исключения Печенги администрацией под влиянием французских и бельгийских специалистов из проекта NUCRUS 95410 – из-за слишком прямолинейно понимаемой одной из рекомендаций МАГАТЭ. Время потеряно, эмоциональный негатив накапливался и вариант для наилучшего выбора из альтернатив мог быть загублен! Кстати, предложение ИГЕМ РАН создавать могильник в пределах Стрельцовского рудного поля Забайкалья (Краснокаменск) по аналогичным основаниям никто не отвергал.

Да, уникальный подземный могильник федерального/мирового класса нужно пристраивать к достойному природно-техническому наследию. Но не к Красноярскому горно-химическому комбинату и Енисею, а к Кольской сверхглубокой скважине. Умели люди раньше выбирать места. Хотя И.В. Сталин и верно выбрал Красноярск, но при ином понимании государственной безопасности и для иных задач. Для геологической/вечной изоляции РАО площадка СГ-3 подходит лучше. Как и с точек зрения экономической и политической. Но в очередной раз, ныне на примере Австралии, именно в Красноярске мягко приучают к мысли о полезности приема не только своих, но и зарубежных РАО (http://www.atomic-energy.ru/news/2016/08/01/67905). Свозить ВАО со всех АЭС европейской части РФ и зарубежные в единое место, возможно, и хорошо, да только не в центр страны.

Возможно, приведенный пример является идеальным. Думается, близкие ему есть и на других участках Печенгской структуры (обратите внимание на порядок чисел в номерах скважин, свидетельствующий об объемах выполненной геологоразведки). Об этом же свидетельствуют два экспертных заключения по гидрогеологическим условиям Печенгской осадочно-вулканогенной структуры в контексте перспектив захоронения РАО, подготовленные в 1999 г. главным гидрогеологом Мурманской ГРЭ Г.С. Мелиховой по моей просьбе на основании анализа многих материалов гидрогеологических исследований при поисково-разведочных работах в регионе на медно-никелевые руды, поисково-разведочных работ на воду, гидрогеологических наблюдений в подземных выработках и карьерах при добыче руд, государственной отчетности по водному хозяйству, а также на основании личного обследования рудника «Северный» совместно с начальником Мурмангеолкома Н.И. Бичуком, некоторыми главными специалистами рудника и комбината «Печенганикель». Г.С. Мелиховой использованы также вспомогательные материалы газовой съемки и другие. Печенга является важнейшим элементом концепции Кольского международного кластера технологий обращения с ВАО [11]. Кроме того, по многолетним данным давних советских еще геологоразведочных работ различного (гражданского и военного) назначения потенциал северо-западной части Мурманской области относительно проблемы захоронения РАО площадками Печенгской структуры не исчерпывается.

Появляется перспектива с открытыми глазами, не «высасывая» исходные данные «из пальца» и не подменяя данных, надежно разрабатывать какие только потребно модели площадки (некоторые геолого-геофизические модели Печенги уже существуют; в том числе, достаточно неожиданные [12,13]) и адекватные защитные мероприятия при необходимости. Есть ли какое-либо (хотя бы в первом приближении) подобие идеальному примеру от Печенги в геологических материалах ФГУП «НО РАО» по потенциальному Красноярскому могильнику и другим? А также в предложениях извне Росатома? Участки «Енисейский» (Атамановский кряж Саян – «Нижнеканский массив» или двойник Нижнеканского массива по сложной геолого-географической интерпретации Росатома, тектонический контакт/узел Западно-Сибирской плиты, Сибирской платформы и Алтае-Саянской орогенической области), «Губа Башмачная» (Новая Земля), «Дальние Зеленцы» (берег Мурмана), «Сосновый Бор» (берег Балтики) и зарубежные необходимо комплексно сравнить с Печенгой.

И еще: свежая информация к размышлению.

«Госкорпорация "Росатом" и правительство Мурманской области заключили дополнительное соглашение о сотрудничестве… Допсоглашение предполагает расширение взаимодействия по созданию и использованию на базе объектов инфраструктуры "Росатома" промышленных комплексов по хранению, утилизации и обезвреживанию особо опасных отходов, которые образуются на территории Заполярья и других регионов… ресурсы Мурманской области, ресурсы госкорпорации и государства будут использованы самым эффективным способом» (http://www.interfax-russia.ru/NorthWest/news.asp?id=725132&sec=1679). Задумались о будущих функциях действующей инфраструктуры РосРАО на Кольском полуострове (аналогично судьбе инфраструктуры медно-никелевых месторождений) не в первый раз, так как конец ее использования по прежнему назначению не за горами (http://www.b-port.com/news/item/162438.html; http://www.atomic-energy.ru/news/2015/09/29/60091). И первый конкурс на поиск и изучение площадки захоронения РАО в Мурманской области Росатом уже объявил (http://www.atomic-energy.ru/news/2016/07/11/67429).

В то же время зафиксирован (вслед за отказом несколько лет назад от проекта горы Юкка, США) намечающийся серьезный кризис наиболее обоснованных и продвинутых в мире работ Швеции (http://bellona.ru/2016/07/13/sweden-finland/). И это – при высочайшем уровне исследований и реального информирования общественности [14]. Основные причины возникших (ревизия началась пять лет назад как реакция на Фукусиму) трудностей шведского (возможно, далее и финского) проекта KBS-3: 1) ориентация на прибрежный под дном моря вариант могильника из-за слабо ранее учтенного/изученного эффекта коррозии контейнеров с РАО под действием морской воды; 2) применение лишь горных выработок на глубине примерно 500 м и отсутствие разведки бурением массива на глубины в первые километры, что уменьшает безопасность и возможность адаптации технологии к появляющимся со временем

еще и экономичным новациям (например, глубоким скважинам большого диаметра). Добавим, что несомненно будут со временем появляться и новые эффективные технологии фракционирования отходов, что за счет сокращения объемов улучшит экономику захоронения. Особо подчеркнем, что технология KBS-3 «буксует» помимо проблемы контейнеров не из-за отсутствия подземной лаборатории на глубине 500 м, а из-за отсутствия хорошей опережающей разведки массива скважинами, глубина которых много больше этого уровня. По схожему сценарию будут накапливать неприятности и для Красноярского могильника. Сегодня новые оценки шведов как лидеров начинают сеять сомнения в Финляндии. Завтра они будут смущать сознание российских специалистов, ограниченных в собственных исследованиях. Печенга как структура в целом и конкретная площадка «SAMPO-Pechenga-I» свободны от выявленных недостатков, обусловленных географо-геологическим выбором. Применительно к ним соблюдены фундаментальные принципы: принцип предосторожности и принцип использования наилучших из возможных технологий при принятии решений. И поэтому (дополнительно к другим достоинствам) они являются эффективной альтернативой площадкам по берегам Балтики (равно как Новой Земли, Днепра и Енисея).

Кстати, смысловое (одновременно культурологическое, естественнонаучное и техническое) наполнение образа SAMPO в контексте захоронения РАО в ядерной отрасли начинают обсуждать. Одна из статей Е.В. Комлевой, например, отражена в официальном библиографическом списке материалов к рассмотрению законопроекта Республики Беларусь «Об использовании атомной энергии». Другая опубликована в материалах ярмарки инновационных проектов АТОМЭКО-2008.

Росатом, старательно перебирая слабые варианты, недостаточно учитывает, видимо, чужие (российские и зарубежные) ошибки и не замечает преимуществ Печенги. Он уперто продвигает посредством схемы ничтожного по времени текущего планирования иную уникальность: без исследований, альтернатив, упрощенно-унифицированную, по принципу «давним площадкам атомной инфраструктуры – могильники на сотни, тысячи и миллион лет» опасную систему захоронения РАО – «подарок» будущим поколениям (http://www.atomic-energy.ru/news/2016/08/11/68186). Жаль. И не только будущие поколения. Как бы нынешнему не пришлось трудно и долго выбирать, а также выбираться из шведско-финско-американо-украинско-…-российского кризиса относительно захоронения РАО (особенно ВАО). И «тогда новые перспективы российских атомщиков» касательно зарубежного рынка снятия АЭС с эксплуатации (во многом связанные с Германией, http://www.proatom.ru/modules.php?name=News&file=article&sid=6903) не получат поддержку для осуществления.

Список литературы

1. Комлева Е.В., Самаров В.Н., Непомнящий В.З. Системы захоронения радиоактивных отходов. «Геология, полезные ископаемые и проблемы геоэкологии Башкортостана, Урала и сопредельных территорий»: Материалы и доклады. 11-я Межрегиональная научно-практическая конференция, посвященная 65-летию Института геологии УНЦ РАН, Уфа: ДизайнПресс, 2016. С. 226-229.

2. Комлева Е.В., Самаров В.Н., Непомнящий В.З. Комбинированная система захоронения ядерных отходов. «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека». Материалы и доклады / V Международная конференция, Томск, 2016 г. (в печати).

3. Комлева Е.В., Самаров В.Н., Непомнящий В.З. Захоронение ядерных отходов: системный анализ. ISSN 2311-147X Contemporary Innovation Technique of the Engineering Personnel Training for the Mining and Transport Industry 2016 (СІТЕРТМТІ'2016). Conference Proceedings, Днепропетровск, Украина. Государственное высшее учебное заведение «Национальный горный университет», 2016. С. 365-374.

4. Melnikov N.N., Konukhin V.P., Komlev V.N. et al. Jmprovement of the safety of radioactive waste management in the North West Region of Russia. Disposal of radioactive Waste. TACIS Project: France, 1998. 270 p.

5. Комлев В.Н., Комлева Е.В. Критерий гидравлической проницаемости пород при подземной изоляции ядерных материалов (анализ шведско-финско-российского опыта). Материалы межд. симпозиума «Геохимия ландшафтов, палеоэкология человека и этногенез». Улан-Удэ, 1999. С. 47.

6. Комлев В.Н., Бичук Н.И., Зайцев В.Г. и др. Социально-экономические предпосылки нетрадиционного участия сырьевых отраслей в ядерных программах // Ресурсы регионов России. 2000. № 3. С. 2-10.

7. Komlev V.N. Native nuclear programmes generation's responsibility, regional geological experience and site selection for underground disposal of potentially super-dangerous materials // Industrial Minerals: Deposits and New Developments in Fennoscandia. Petrozavodsk, 1999. P. 150-153.

8. Филимонов Ю.И. Отчет о результатах предварительной разведки месторождения Верхнее, восточного фланга и глубоких горизонтов месторождения. Спутник с подсчетом запасов по состоянию на 01.01.1992 г. Мурманская геологоразведочная экспедиция. Печенгская геологоразведочная партия, 1992.

9. Самаров В.Н., Непомнящий В.З., Комлева Е.В. Подземное хранение/захоронение: новый путь. Труды второй научно-практической конференции с международным участием, посвященной 70-летию атомной отрасли России «Экологическая безопасность АЭС». Калининград: Изд-во «Аксиос», 2015. С. 135-148 .

10. SKB NEDRA Technical Report 9239, 1992 // Swedish nuclear fuel and waste management Co. CM Gruppen Bromma, 1993. 116 p.

11. Самаров В.Н., Непомнящий В.З., Комлева Е.В. Международные отработавшие ядерные материалы с неопределенным будущим: Мурман, Норникель и Чукотка как гаранты нераспространения и экологической безопасности // Уральский геологический журнал. 2015. №2. С. 40-45

12. Комлев В.Н., Бичук Н.И., Зайцев В.Г., Мелихова Г.С., Павлов В.А. Тенденции интеграции и потенциал севера россии в проблеме изоляции радиоактивных отходов // Вестник НЯЦ РК «Ядерная физика и радиационное материаловедение». 2002. В. 4. С. 41-57.

13. Белоусов В.И., Рычагов С.Н., Комлев В.Н. и др. Печенгская глубинная и другие гидротермальные системы: новый взгляд на изоляцию ядерных материалов от биосферы // Вопросы радиационной безопасности. 2001. № 2. С. 19-36.

14. Комлева Е.В. Международная информационная деятельность на Европейском Севере в области радиоэкологии. Ядерная и радиационная безопасность. Киев, 2001. №2. С. 30-34.

NUCLEAR AND GEOLOGICAL UNICUM FOR FUTURE

Komlev V.N.

Retiree, Apatity, Russia

e-mail: komleva_ap@mail.ru

Abstract: There is considered an example of using archival geological materials to choose the site for a burial place of radioactive waste. The choice assumes an operational and simplified evaluation of geological site conditions. The criterion of hydraulic permeability has been chosen to be the main one. According to the data of test trial boreholes of approximately 2 km deep, taken into account investigations of the Kola Superdeep Borehole (12km), there has been specified the site «SAMPO-Pechenga-I» within the Pechenga volcanic-sedimentary structure.

Keywords: The Kola Superdeep Borehole, trial boreholes, radioactive waste, burial, hydraulic permeability rocks, The Pechenga volcanic-sedimentary structure.

Доклад С5-04

ЗАХОРОНЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ: СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ

Комлева Е.В. [1], Самаров В.Н. [2], Непомнящий В.З. [2]

[1] Технический университет, г. Дортмунд, Германия

[2] Лаборатория новых технологий, Garden Grove, США

e-mail: komleva_ap@mail.ru

Абстракт: Рассмотрен знаковый факт возврата ФГУП «НО РАО» к «национальной идее» ядерного могильника на Новой Земле как следствие гипертрофированного, возможно, чувства особости, самодостаточности и приоритетности российской атомной отрасли. Своевольный возврат к ранее признанной ошибкой идее без публичного опровержения прежнего заключения РАН и решения Минатома означает, что «Национальный оператор» испытывает серьезные трудности при собственном надежном обосновании способов и мест геологической/финальной и других видов изоляции радиоактивных отходов, при этом частично игнорируя/искажая общепризнанную зарубежную методологию. Ситуация дополнительно осложнена мировым экономическим и политическим кризисом. Трудности для всех типов могильников можно экономично и объективно преодолеть, привлекая горный, геологический и материаловедческий опыт, а также ресурсы извне Росатома.

Ключевые слова: ядерная энергия, ядерные отходы, ядерный могильник, геологические и горные технологии, безопасность, экономика, Новая Земля, Красноярск, Печенга, Урал, Росатом, горно-химический комбинат, Кольская горно-металлургическая компания, Россия.

Скажите государю, что у англичан ружья кирпичом не чистят: пусть чтобы и у нас не чистили, а то, храни Бог войны, они стрелять не годятся

Н.С. Лесков. Сказ «Левша»

ФГУП «Национальный оператор по обращению с радиоактивными отходами» (ФГУП «НО РАО») решает проблему захоронения твердых радиоактивных отходов (РАО) в стране. Но качество конкретных решений сомнительно.

В части геологического/финального могильника для РАО 1 и 2 категории (высокоактивные отходы, ВАО) сомнения давние и многими опубликованы. Созданный в СССР Красноярский горно-химический комбинат и создаваемый ныне конверсионный комплекс в Железногорске – гордость Росатома. Правда, гордиться могильником в таком комплексе излишне. Место могильника не выбрано из альтернатив, а назначено антинаучно около Енисея в угоду корпоративной целесообразности. Мало кто в мире отныне собирается нагружать производственную площадку конечного по историческим меркам объекта ради краткой выгоды вечным опасным балластом в виде могильника. Могильник и другие объекты в Железногорске – антагонисты по функциям и условиям существования. «Родильный дом» и «кладбище» не должны быть за одним забором. Нарушен человеческий закон, социокультурный код. Запланирована охрана. Уточнить бы: охрана и ремонтники будут деньги получать миллион лет? Напомним постулат МАГАТЭ: безопасность могильника не должна определяться присутствием при нем персонала.

Относительно «легких» (среднеактивные отходы, САО и низкоактивные отходы, НАО) РАО в российском варианте наземных могильников вывод о слабости решений (по результатам, законодательная база их не рассматривается) также, видимо, возможен и впервые представлен в данной статье. Тем самым, - относительно системы в России в целом. На это указывает, прежде всего, факт возврата ФГУП «НО РАО» к идее могильника на Новой Земле. Своевольного возврата к ранее признанной ошибкой идее без опровержения прежнего отрицательного заключения Горного института КНЦ РАН и международного консорциума, прежнего решения Минатома отказаться от этой идеи. Для одного из уральских (Новоуральск), на земной поверхности, могильников РАО 3 и 4 категории (САО и НАО) сами же его создатели признают, что он будет опасным тысячи лет. Да и для второго (Озерск) уральского их оценки аналогичны. Поэтому-де вскрывать могильники не планируется. Что, за тысячи лет не будет желающих вскрыть их? Можно было бы спросить и классическое: «А будут ли вечно могильники выдерживать «падения самолетов»? Или напомнить про принцип ответственности их создателей перед будущими поколениями! Или поинтересоваться планируемыми эксплуатационными расходами! Или задать вопрос по строительным материалам: сколько циклов замораживания-оттаивания выдержит гидроизоляция?

В России существуют нормы для САО и НАО при их захоронении, предусматривающие ограничения состава и активности отдельных изотопов. Эти ограничения позволяют принять за интегральную норму срок опасности могильника в 300 лет (что тоже немало). Но это же не тысячи лет и не вечность, о которых заявили создатели уральских приповерхностных могильников. Что это – произвол, пренебрежение теорией и нормами уже в начале пути? На каком основании считается, что можно на земной поверхности, в своей стране, размещать тысячелетней опасности объекты? Чего проще, с точки зрения условия «вечной» изоляции, учитывая нужную в нынешних условиях экономию средств, всю разработанную конструкцию могильника с ее достоинствами ДОПОЛНИТЕЛЬНО вписать в отработавший свое карьер. Всю снабдить еще одним бесплатным барьером. В принципе, любой карьер необходимого объема и приличной глубины улучшит ситуацию по сравнению с поверхностью. Оптимально, если вмещающие карьер породы (их отдельные участки) будут хорошего качества, на уровне норм для пород подземных могильников. На Урале нет проблем с наличием карьеров (да и подземных отработавших выработок). И поверх могильника в карьере предусмотреть мощную породную засыпку. Тогда можно избавиться от несанкционированного вскрытия могильника подавляющим большинством возможных способов. Хоронили же немцы именно «легкие» РАО в бывших подземных рудниках!

Примеры для рассмотрения. Недалеко от Новоуральска расположены карьеры Баженовского месторождения асбеста. Вблизи ПО «Маяк» – карьер АО «Костанайские минералы». Гидрогеологические условия месторождений простые, горные породы имеют слабую водопроницаемость. Возможно, что вмещающие асбест серпентинитовые породы аналогичны по инженерно-геологическим и сорбционным характеристикам породам Печенги, которые давно рассматриваются как перспективные для размещения РАО в специально созданных либо в выведенных из эксплуатации горных выработках. Дело за малым: «скрестить» подходы Печенги и Новоуральска/Озерска применительно к площадкам месторождений асбеста. Ранее показано, что потенциал Печенги в проблеме захоронения РАО может быть адаптирован и к горно-геологическим условиям медно-никелевых месторождений Канады. Видимо, возможны в этом ракурсе аналогии и между месторождениями асбеста России и Канады. Наиболее привлекательным по экономии и экологии вариантом для асбестовых карьеров может быть создание из доступных пока пространств карьеров в их бортах подземных камер/проработанных во множестве проектов модулей (РАО-модулей) со всем необходимым комплексом классических барьеров безопасности. Получится подземное хранилище со всеми преимуществами по безопасности, без непродуктивных затрат на вспомогательные выработки и с минимальными/нулевыми эксплуатационными расходами. Комбинированный способ разработки – достаточно распространен в горнодобывающей промышленности. Есть в истории человечества «комбинированный» город Petra. Почему бы не быть комбинированным размещению в геологической среде особо опасных отходов? И горные предприятия получат работу. Сокращение спроса на асбест привело к закрытию многих рудников. Есть еще вблизи Озерска выводимые из эксплуатации выработки на месторождениях медных и никелевых руд! Или схожие с Печенгой наземно-подземные комплексы Сибая и Учалы – Новые Учалы.

Часто употребляемое «доказательство» относительно российских наземных могильников, что «так делают за рубежом», требует проверки. Во-первых, все так «ружья кирпичом не чистят». Германия так не делает принципиально. Швеция, Финляндия и Норвегия: сколько наработано РАО в энергетике либо науке, медицине и промышленности – все под землю, хотя и в разных вариантах соответственно опасности отходов. Пример этих стран характеризует весь спектр возможных подземных захоронений по объемам отходов/камер. И Франция будет хоронить САО в подземном могильнике – CIGEO. Как и Великобритания – NIREX. США, классификация РАО которых отличается от европейской, под землей хоронят не только высокоактивные, но и трансурановые РАО условно средней активности. Чем обусловлено отсутствие такой отдельной категории отходов в России при схожести структур ядерных отраслей США и РФ – не желанием ли втихую избежать дополнительного подземного строительства? Где российский аналог американского подземного могильника WIPP для военных трансурановых отходов? Достигнут ли ядерный паритет применительно к РАО? В Канаде выбрали подземный вариант для САО и НАО. Против конкретной площадки, правда,

общество активно протестует, но по причине ее расположения вблизи Великих Озёр, которые служат источником пресной воды для десятков миллионов жителей.

Во-вторых, те, кто делают - вполне вероятно, что так да не так. И вопрос не в том, будет ли в России обеспечено то же качество строительных работ, что и там, где «делают». Да, конструкция российских наземных объектов заимствована, в основном, у зарубежных аналогов. Вопрос в схожести/различии составов РАО (прежде всего, по изотопам; и есть ли в составе зарубежных РАО таких категорий трансурановые изотопы, которые, например, планируются для могильника в Северске), если в российском варианте употребляют слово «вечный». Хотелось бы документальных доказательств, что за рубежом уже при общественном обсуждении и проектировании таких объектов они имеют статус «вечных». Многие страны долгоживущие отходы средней активности выделяют из общего объема САО для подземного захоронения. В-третьих, далеко не все страны обязательно хоронят РАО на промышленных площадках ядерных объектов. В России такое обязательство – канон, что, конечно, заставляет лукавить при доказательстве научности геологического выбора (которому по правилу «3 условий» отведено третьестепенное значение) площадок для могильников. Чаще площадки сразу назначают по месту. Но даже если сначала вроде бы ищут долго и «по науке», итог тот же: Копорье трансформировали в Сосновый Бор, Нижнеканский массив – промплощадку Красноярского ГХК. В-четвертых, зарубежные приповерхностные хранилища НАО и САО либо уже затратно реконструируются, либо вероятность этого со временем высока. Их удел, который вменяют и России, – перманентная (на много веков) реабилитация. Впрочем, в Росатоме, видимо, привыкли гордиться бесконечным финансированием проблемы отходов. Разве это требуемое экономической ситуацией в стране снижение бюджетных трат? В-пятых, основные приповерхностные хранилища (и только НАО) главного «идеолога» такого вынужденного захоронения первых лет атомной гонки – США находятся в более теплых, чем российские, регионах. Это не российские условия по атмосферным осадкам и фазовым переходам вода-лед. И, в-шестых, часть наземных могильников в России уже сейчас фактически имеют статус международных.

Так что тезис «так делают за рубежом» очень сомнителен. В подавляющем большинстве случаев он глубоко ошибочен. Похоже, дружное устремление за рубежом к подземным могильникам – реакция на сложную мировую обстановку. Копирование чужих, старых и не лидирующих тенденций по захоронению РАО – занятие не очень достойное. Если за рубежом вечную безопасность наземным могильникам не обещают, то сравнения с ними неуместны. Нужно ли плодить радиоактивные курганы, котлованы и болота подобно «могильнику» Карачай? А то они, доступные для зарубежных воздушно-космических сил, «храни Бог войны», как раз и могут «стрелять» как «грязные бомбы», тиражируя радиоактивные следы наподобие Восточно-Уральскому и Чернобыльским. Во время войны ядерные объекты станут целями. Около могильника в Ростовской области война уже рядом. Да и без войны трансформация споров о проблеме РАО в конкретные и наглядные, опасные наземные «чудеса технологий» лучше всего убедит в том, что «Такой хоккей нам не нужен!» И прежние места штатного накопления РАО на поверхности оптимизма не внушают.

Государство взяло на себя и расходы по аварийным отходам. Есть мнение, что негативные следствия в денежном эквиваленте за тридцать лет только в связи с чернобыльскими отходами перекрыли весь положительный экономический эффект от ядерной энергетики в СССР. Россия пока не приступила к оценке весьма затратного из-за отходов массового вывода ядерных объектов из эксплуатации. А это не за горами. Новые значительные объемы РАО еще более осложнят ситуацию. Что, и их размещать на поверхности? В Германии, которая уже на практике решает проблемы этой стадии, сразу возникли трудности с представлениями об экономике захоронения РАО. Как и во всем мире. Цена вопроса с трудом поддается исчислению. Относительно облученного графита вообще в мире нет даже начальных представлений о захоронении (разве что российское предложение засыпать их глиной на месте).

Сильные решения по всем категориям РАО можно найти в кооперации с теми, кто более осведомлен в геологии и горном деле нежели ФГУП «НО РАО», а также имеет для переформатирования под задачу отходов природно-техногенные объекты. Возможные партнеры – АЛРОСА, Норникель, Северсталь или гиганты нефтегазовой отрасли, которым в

трудные времена разумно было бы позаботиться о диверсификации деятельности в сфере недропользования. Опыт заимствований Росатомом технологий нефтегазовой отрасли уже есть. В РФ в течение 45 лет было удалено в глубокие изолированные горизонты-коллекторы около 50 млн. $м^3$ жидких РАО. Ситуация была более тяжелой – отходы в подвижной форме. Но геологические условия заблокировали им выход на поверхность аналогично локализации в недрах месторождений углеводородов. Геология и горное дело несравнимо более зрелые отрасли с богатым и надежным опытом по сравнению с ядерной. Уже это является основанием для использования Росатомом их «мудрости» в пограничных технологиях.

Все дальше нагнетается ситуация вокруг и внутри страны. Например, современные «террористы», «против которых» воюют по состоянию на февраль 2016 г. 5 авианосцев, армии двух стран и совершили 70 тыс. боевых вылетов самолеты США и России. Заметна деятельность их представителей на Урале. При этом сложно понимать слабое и с небезупречными аргументами присутствие в публичном пространстве по поводу поднимаемых вопросов непосредственно специалистов Росатома, ФГУП «НО РАО» и рабочей группы Общественного совета Росатома по вопросам размещения объектов изоляции РАО.

Впервые на Мурмане мысль обратить внимание на существующие местные горные выработки была высказана в 1991 году на первом региональном техническом совете в Управлении капитального строительства Кольской АЭС-2 по проблеме захоронения РАО (представители КАЭС, Московского института «Атомэнергопроект», ВНИИАЭС, КНЦ РАН и Гидроспецгеологии) одним из гидрогеологов. Статья посвящается тому незнакомому авторам гидрогеологу, а также памяти горняка Гущина Владимира Васильевича и геолога Баржицкого Всеволода Викторовича, соучаствовавших тогда на техсовете КАЭС в защите первого крупного и кольской «выпечки» отчета по проблеме, геолога Гавриленко Бориса Викторовича, первым (1999 г.) поддержавшего идею перспективности Печенгской структуры для захоронения РАО.

Выводы

1. Реализуемая в России система захоронения основных категорий отходов во многом противоречит передовому зарубежному опыту, опасна, дорога с учетом времени опасности, подлежит объективной ревизии преимущественно вне рамок разработавших ее организаций и модернизации. Создаваемые могильники, как не соответствующие эволюционировавшим базовым понятиям, реальной практике многих стран и международной обстановке, трудно назвать захоронениями (скорее, «внутризаводскими складами» долговременного хранения на объектах Росатома), системой зарубежного образца или примером техногенной безопасности.

2. Зарубежный опыт, прежде всего – стратегию, лучше перенимать у Германии, Финляндии, Швеции, Норвегии. Совершенствуя приоритетное подземное захоронение по пути сочетания отработавших и вновь создаваемых, а также упрощения специализированных горных выработок как следствия применения ГИП-кондиционирования ВАО и САО. Иными словами, необходимо к опыту передовых стран «прививать» элементы комбинированной системы разработок горнорудной отрасли и новых технологий кондиционирования, а все вместе - адаптировать к существующим природно-техногенным объектам с целью повышения безопасности и снижения капитальных/эксплуатационных затрат.

P.S. Дело захоронения РАО будет, видимо, поправлено, если за него берется Курчатовский институт, характерными для которого являются конвергенция разных наук и технологий (Соглашение с Росатомом от 08.02.2016).

GEOLOGICAL DISPOSAL OF RADIOACTIVE WASTE: SYSTEM ANALYSIS

Komleva E., Samarov V., Nepomnutshy V.

Institute for Philosophy and Political Science, TU Dortmund, Germany

LNT PM Inc., Garden Grove, CA, USA

e-mail: komleva_ap@mail.ru

Abstract: There is considered an emblematic fact of going back to the "national idea" of a nuclear final storage facility on Novaya Zemlya made by the Federal State Unitary Enterprise "National Operator for Radioactive Waste Management" as a result of a probably exaggerated sence of specialness, self-sufficience and priority of Russian atomic

branch. The self-willed return to the idea, earlier conceded to be a mistake, without a public refutation of previous conclusion of the Russian Academy of Science and Minatom decision implicates that the "National Operator" has a hard time of reliably proving itself the ways and sites for geological/ final and other kinds of isolation of radioactive waste, furthermore it partially ignores/ distorts the recognized international methodology. The situation is additionally complicated by the world economic and political crisis. Difficulties for all types of final storage facilities can be objectively and efficiently mastered by using the experience of mining, geology and material sciences as well as resources external to Rosatom.

Keywords: nuclear energy, nuclear waste, nuclear waste storage facility, geological and mining technologies, safety, economy, Novaya Zemlya, Krasnoyarsk, Pechenga, Ural, Rosatom, mining and chemical combine, Kola Mining and Metallurgical Company, Russia.

Доклад С5-05

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И МОДИФИЦИРОВАНИЕ СОЛЯМИ ВИСМУТА И СУРЬМЫ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ УГОЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗАБАЙКАЛЬСКОГО КРАЯ

Лимберова В.В.[1], Салогуб Е.В.[1], Миронова Е.В.[1], Миронов А.А.[1], Юргенсон Г.А[2]

[1]Забайкальский государственный университет, г. Чита, Россия

[2]Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, Россия

e-mail: Mironova20-11@mail.ru

Абстракт: Впервые изучены образцы глинистых минералов угольных месторождений Забайкальского края – Харанорского и Тигнинского. Полуметаллы висмут и сурьма не входят в состав глинистых минералов угольных месторождений, и поэтому их внедрение позволит определить механизм модифицирования более четко.

Abstract: The article presents the results of comprehensive studies of the structure, mixed-clay mineral deposits Transbaikal region. The results of modifying clays bismuth salts. In this paper we used modern physico-chemical methods.

Сырье Харанорского месторождения, по литературным данным характеризуется как полукислое, средне-высокопластичное, легкоплавкое и относится к типу тяжелых глин. Тигнинский разрез специализируется на добыче угля, содержащего германий. Сырье этого месторождения представляет собой среднее между суглинком, глиной и углем.

При изучении глин использовали следующие физико-химические методы: ИК-спектроскопия, дериватографический и ДСК анализы:

1) ИК-спектры снимали в Новосибирском «Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН» на спектрофотометре Specord – 75 IR. Для получения спектров поглощения использовали образцы в таблетках с KBr в соотношении 1:300;

2) дериватографический анализ выполняли также в «ИХТТМ СО РАН», на венгерском дериватографе в воздушной среде со скоростью нагрева 10град/мин. Навески обжигаемых в платиновом тигле глинистых образцов варьировали от 100 до 300 мг;

3) для изучения количественного определения тепловых эффектов и интегрирования пиков использовали метод ДСК. Кривые ДСК снимали на дифференциальном сканирующем калориметре Scientific Instruments DSC-550E (USA), работающем в области температур от 20 до 500 °С. Прибор откалиброван по стандартным образцам.

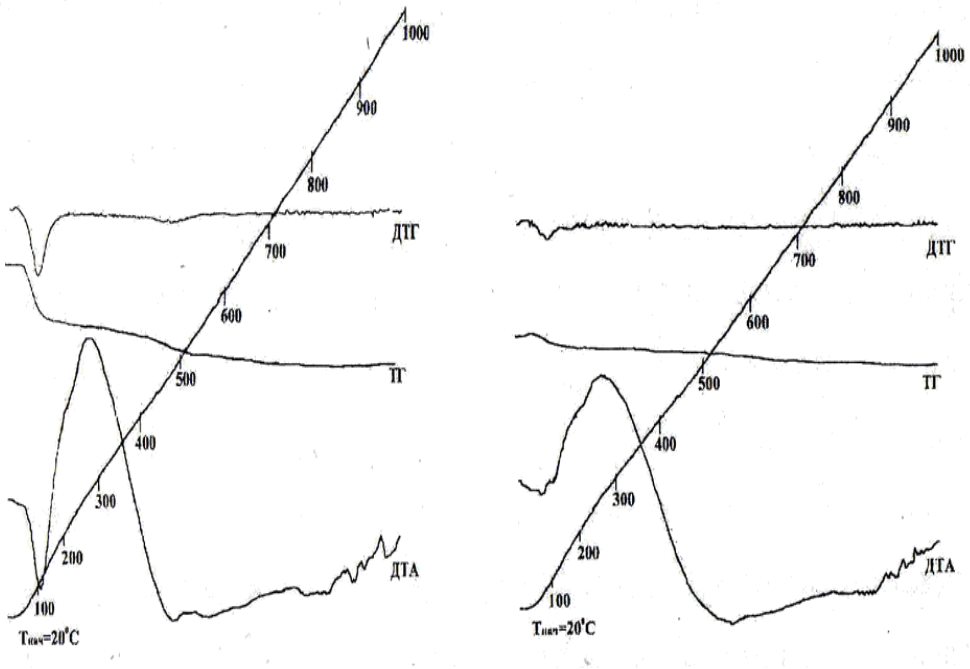
Дериватографический анализ показывает, что при нагревании исходных образцов в интервале температур от 200 до 550°С происходит уменьшение их массы, обусловленное удалением связанной воды, что четко фиксируется на кривых ТГ и ДТГ. Изменения потери веса можно разделить на три периода. Первый период включает интервал до температуры начала эндоэффекта. На дериватограммах видны эндоэффекты при 110 °С, которые связаны с удалением межслоевой воды и соответствуют наибольшим скачкам потери веса по кривым ТГ (рис. 1а и 1б)

Наибольший процесс потери веса в первом периоде наблюдается у образцов харанорской глины. Он составляет 6%, а у тигнинской -3%. Те изменения, которые происходят с образцами в интервале до 200°С, обратимы. Если вновь привести глинистый минерал в контакт с водой, то слои монтмориллонита будут снова раздвигаться. При температурах от 375 до 550°С появляются эндоэффекты, обусловленные удалением конституционной воды, что соответствует второму периоду потери веса. Экзотермические пики фиксируются при температуре от 270 до 300 °С, потеря веса при этом колеблется от 1 до 3 мг. В интервале свыше 300°С температурные изменения становятся необратимыми.

Следующей важной особенностью кривых дегидратации является фиксация ими 5-6% потери веса, которая происходит в районе 500-700°С. Соответственно, нами наблюдаются на дифференциальных кривых нагревания эндотермические пики в интервале от 600 до 700°С. Эти явления указывают на разложение структурных гидроксилов. Удаление воды идет таким образом, что внутри структуры происходит разрыв связи О – ОН.

Наличие небольших эндотермических пиков в районе 900°С и экзотермических пиков при 950-970°С коррелирует с теоретическими данными и свидетельствует о высокотемпературных изменениях, происходящих в монтмориллоните. Харанорские глины

характеризуются повышенной адсорбционной емкостью, а значит – высокой пластичностью. В тигнинских глинах процессы дегидратации идут медленнее. Эти образцы обладают более высокой вязкостью и низкой пластичностью.



а) б)

Рис. 1. Дериватограммы образцов: а) харанорской глины (образец №5, навеска 100 мг); б) тигнинской глины (образец №11, навеска 100 мг).

Кривые ДСК снимали при нагревании образцов глин до 400°С. На кривых ДСК тигнинского образца четко видны два термических пика: эндо – при температуре от 50 до 200°С и экзопик – при 230-400°С. Нами оценены количественные характеристики тепловых эффектов. Общее количество энергии для эндотермического типа составило – 83.74 Дж/г, а для экзотермического + 344.4 Дж/г. Сильный экзотермический пик свидетельствует о сгорании углеродсодержащих примесей в составе глинистого минерала. У харанорского образца зафиксирован эндотермический пик в интервале температур от 50 до 200°С. Количество поглощенной энергии составило – 66.33 Дж/г. Данные ДСК подтверждают факт ступенчатого удаления воды, полученного при анализе ДТА, ТГ-кривых. Наблюдаемые эндотермические эффекты в районе температур 50-200°С соответствуют первому периоду выделения слабосвязанной межпакетной воды. Следующая стадия дегидратации начинается при 375°С и продолжается до 550-600°С (данные ДСК).

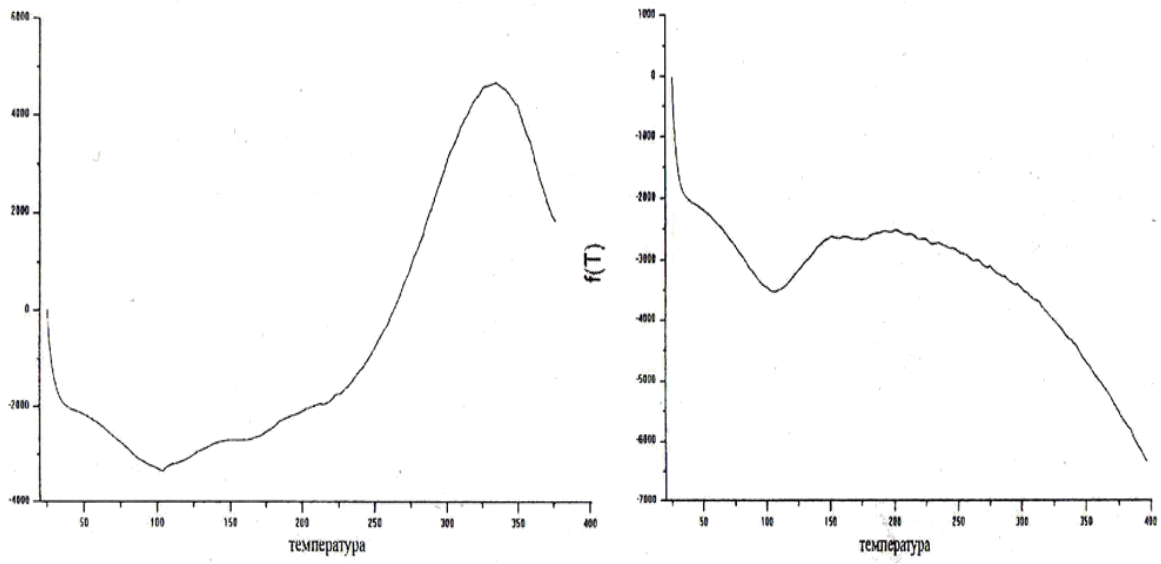
С помощью кривых ДСК мы смогли оценить энергию Гиббса системы. Для тигнинского образца энергия Гиббса в области от 50 до 200°С (эндотермический пик) составила 11470.83 кДж, а в области от 230 до 400°С (экзотермический пик) – 26069.38 кДж. У харанорского образца наблюдается только один эндотермический пик в области от 50 до 200°С. Энергия Гиббса составила 10488.94 кДж (рис. 2а и 2б).

ИК-спектры исходных харанорских образцов содержат довольно широкую полосу 3500-3700 $см^{-1}$, относящуюся к валентным колебаниям γ-ОН-групп, в некоторых спектрах состоящую из двух составляющих с максимумами 3425 и 3618 $см^{-1}$.Уширение линии за счет ОН-колебаний структурных гидроксилов возможно связано с изоморфизмом в октаэдрических позициях.

Наличие координационно-связанной воды характеризуется присутствием пика в области 1631 $см^{-1}$, что отвечает слегка смещенным деформационным колебаниям воды. Данный тип воды связан с глинистым минералом донорно-акцепторной связью.

Наряду с колебаниями γ-ОН-групп в образцах присутствуют полосы при 1034 $см^{-1}$, отвечающие деформационным колебаниям δ-ОН-групп. В области 778-798 $см^{-1}$ расположены полосы γ-Al-O. В тигнинских образцах, также как и в харанорских, выражен пик на частоте 3400-3600 $см^{-1}$, характеризующий полосы поглощения связанных ОН-групп, а также

структурных ОН-групп, связанных с молекулами воды, и самих этих молекул воды. Это свидетельствует о большом количестве абсорбированных молекул воды, достаточном для развития пластичности. Колебания каркаса всех образцов фиксируются при 341-494 $см^{-1}$.



а) б)

Рис. 2. ДСК образцов: а) тигнинской глины (образец №12); б) харанорской глины (образец №5).

Полученные данные подтверждаются результатами термического анализа. Кроме того, ИК-спектры позволяют говорить о наличии монтмориллонитовой, каолинитовой и других составляющих глинистых образцов.

В ряде отечественных публикаций, а в большей степени – в зарубежной научной литературе, встречаются исследования по облагораживанию глинистых минералов многовалентными катионами с получением так называемых «пиллар» глин. Мы провели модифицирование образцов глин соединениями перхлората и нитрата висмута.

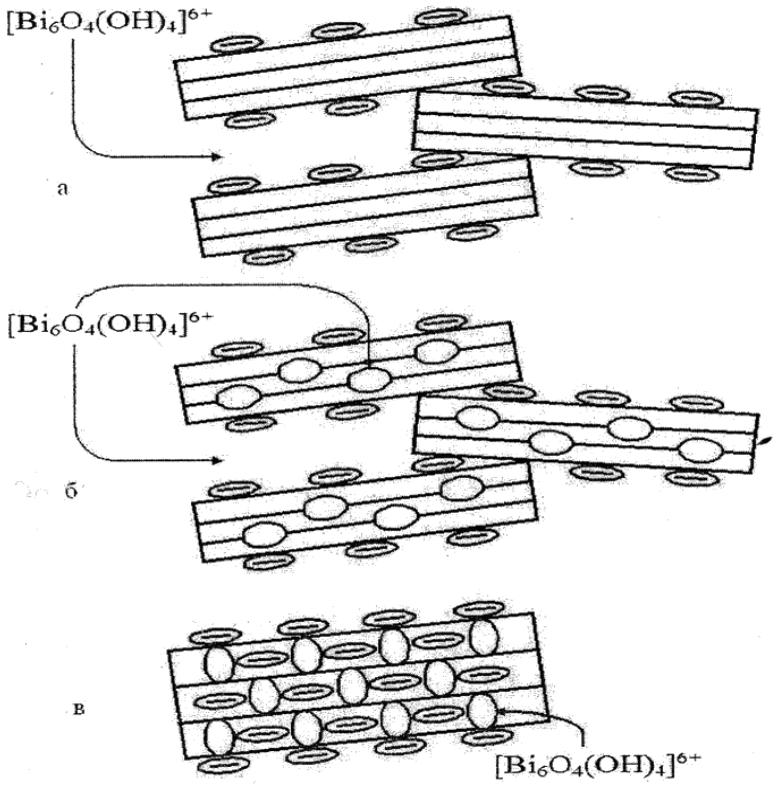


Рис. 3. Схемы внедрения многовалентного катиона висмута в глинистые минералы:
а) внедрение между слоями; б) внедрение в слой без раздвижения структуры;
в) внедрение в слой с раздвижением структуры

Нами были сняты ИК-спектры чистого нитрата висмута, а также образцов харанорской и тигнинской глины, модифицированных нитратом висмута. На спектрах четко видно вхождение многовалентного катиона висмута в исследуемые образцы.

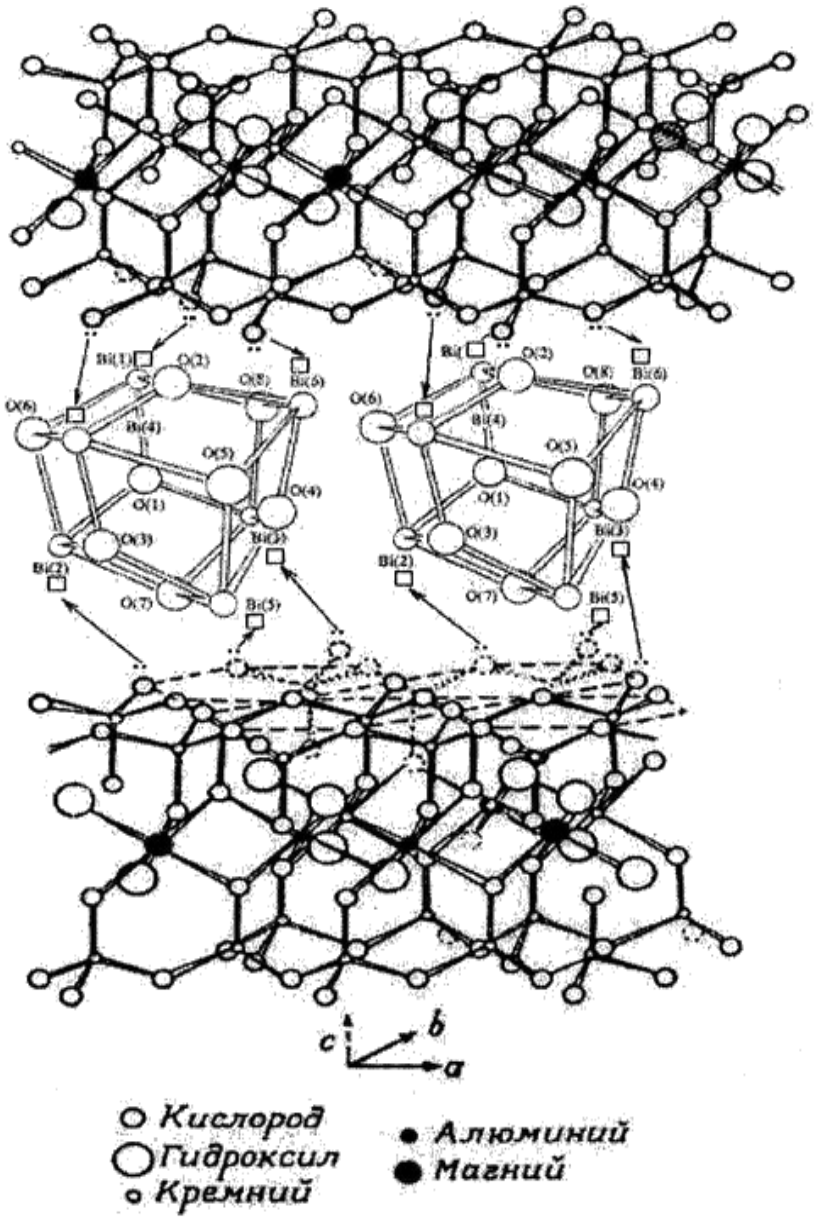


Рис. 4. Предполагаемый механизм внедрения поликатиона висмута
в структуру глинистого минерала.

Наш выбор обусловлен тем, что висмут – полуметалл с особенными физико-химическими свойствами. Он способен образовывать несколько многозарядных комплексов. Наиболее устойчивым комплексом является таковой с зарядом +6.

Насыщение проводилось при перемешивании с глинистой породой в течение суток, затем образцы высушивались, и определялось процентное содержание висмута в образце титрованием с винной кислотой. Количественное содержание висмута в образце 15.2%. Нами рассчитано количество вошедшего висмута в элементарную ячейку $[(Si)_8(Al_4)O_{16}(OH)_8(O\text{-}H)_4]$. Оно составляет 0.576 по массе.

Предложены схемы возможных механизмов внедрения многовалентного катиона висмута (рис. 3).

Также можем предположить, что многовалентный катион висмута может внедряться в структуру глинистого минерала по механизму, представленному на (рис. 4).

Основаниями для рассмотрения подобных механизмов могут служить результаты рентгеновской дифрактометрии. Доказано, что висмут закрепляется не только на поверхности слоев глинистого минерала, но и внедряется в межслоевое пространство глины.

При подведении итогов по данному эксперименту можно сделать следующие выводы:

1. изучен состав смешанослойных глинистых минералов Тигнинского и Харанорского угольных месторождений, основными фазами которых являются кварц, анортит, монтмориллонит и каолинит;

2. изучены три стадии дегидратации воды из глинистых минералов сочетанием термического, рентгеноструктурного и электрофизического методов;

3. показано с помощью ИК-спектроскопии внедрение катионов висмута в глинистые минералы;

4. получены столбчатые структуры на основе глинистых минералов методом механического перемешивания с солями висмута и предложен возможный механизм внедрения висмута в виде комплексного иона.

Проведение данного эксперимента открыло возможность дальнейшего изучения глинистых минералов различных регионов Забайкальского края, также заниматься их модифицированием с целью получения практически значимых материалов и композитов. Продолжаются данные исследования внедрением в глинистые составляющие золоторудных и углесодержащих образцов полуметалла сурьмы.

Список литературы

1. Салогуб Е.В. Физико-химические особенности и модифицирование солями висмута глинистых минералов угольных месторождений читинской области // Автореф. дисс… канд. хим. наук. Иркутск, 2006.

2. Лимберова В.В., Салогуб Е.В. Физико-химическая модификация аргиллита как мезоморфного минерала // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2003. № 11. С. 133-134.

3. Лимберова В.В., Салогуб Е.В. Структурные особенности водных сред в глинистых смешанослойных минералах, полупроводниках, полуметаллах. Направленное изменение физико-химических свойств минералов в процессах обогащения полезных ископаемых: Материалы международного совещания. Петрозаводск, 2003. С. 84-86.

Доклад С5-06

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АММОНИЙНЫХ ФОРМ ПРИРОДНЫХ КЛИНОПТИЛОЛИТОВ

Филенко Р.А.[1], Еремин О.В.[1], Эпова Е.С.[1], Русаль О.С.[1], Бычинский В.А.[2]

[1]Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, Россия

[2]Институт геохимии СО РАН, г. Иркутск, Россия

e-mail: yeroleg@yandex.ru

Ключевые слова: Аммонийные формы клиноптилолита, термогравиметрический анализ, энтальпия дегидратации.

Цеолитсодержащие породы могут оказаться эффективным природным материалом в технологиях извлечения ценных компонентов из техногенных водных растворов [4, 6, 10]. Цеолитовые минералы, наряду с высокими поглотительными потенциалами, обладают способностью к регенерации, что позволяет их многократное использование в ионообменных процессах [3, 8].

Недавно нами опробована экспериментальная схема, которая показала потенциальную возможность извлечения катионов меди из водных растворов с использованием природного клиноптилолитового туфа Шивыртуйского месторождения (Забайкалье) [9]. Основные этапы извлечения ценных компонентов из водных растворов можно представить в виде схемы, изображённой на (рис. 1). Основная идея в этой схеме – использование аммонийных форм цеолитов и аммонийных солей в качестве элюентов. Это связано с неучастием дополнительных металлов в ионообменных процессах и сравнительно лёгким избавлением от избыточных количеств элюента посредством испарения (разложения) аммонийных солей. Множество потенциальных элюентов из класса металл не содержащих солей аммония приведено в табл. 1. Из представленных в таблице соединений практический интерес представляют вещества со сравнительно невысокой температурой разложения (испарения), отсутствием взрывоопасности при нагревании и достаточной растворимостью в воде. Такими солями, например, могут быть карбонат, ацетат, фторид или хлорид аммония. Например, в схеме извлечения катионов меди [9] использовался ацетат аммония.

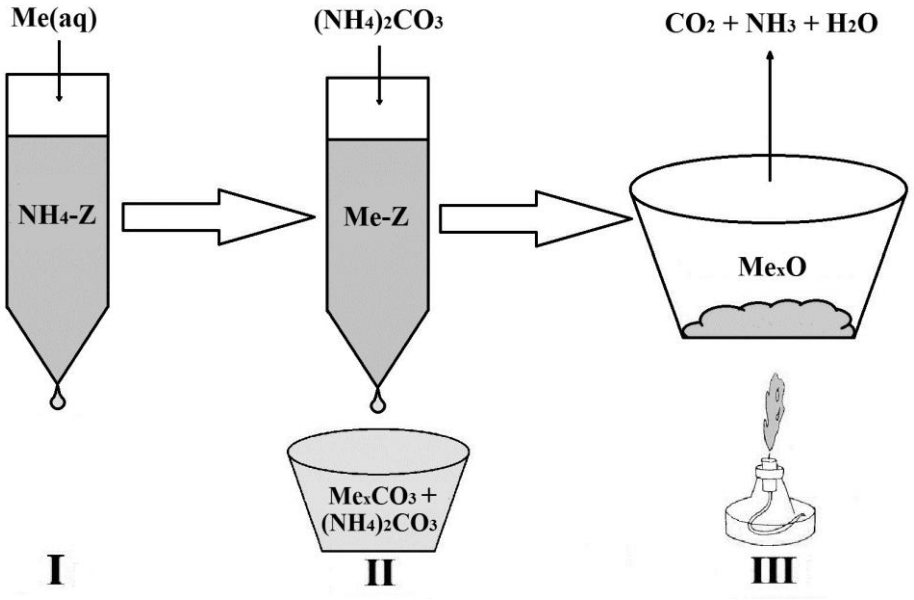


Рис. 1. Схема извлечения ценных металлов из водных растворов с использованием цеолитов. Me (aq) – растворённая водная форма ценного металла; NH_4-Z – аммонийная форма цеолита; Me-Z – форма цеолита, насыщенная ценным металлом: I этап – получение цеолитовой формы Me-Z, насыщенной ценным компонентом (Me), из предварительно подготовленной аммонийной формы цеолита NH_4-Z; II этап – вытеснение из цеолита Me-Z ценного компонента под действием неметаллического хорошо испаряемого элюента; III этап – получение металла (Me) в виде оксидных или других форм после испарения или разложения элюента.

Таблица 1

Свойства потенциальных элюентов из класса солей аммония

Элюент	Растворимость в воде (г/100 мл), 20°C	Температура разложения (кипения), °C	Реакции разложения
NH_4F (фторид аммония)	82.6	I. 167 II. >238	I. $NH_4F \rightarrow NH_4(HF_2) + NH_3\uparrow$ II.$NH_4(HF_2) \rightarrow NH_3\uparrow+2HF$.
NH_4Cl (хлорид аммония)	37.2	338	$NH_4Cl \rightarrow NH_3\uparrow+HCl$
NH_4Br (бромид аммония)	74.2	394	$NH_4Br \rightarrow NH_3\uparrow+HBr$
NH_4I (иодид аммония)	172.3	405	$NH_4I \rightarrow NH_3\uparrow+HI$
NH_4NO_3 (нитрат аммония)	212 (при 25ºC)	<200 >200	$NH_4NO_3 \rightarrow NO_2\uparrow + H_2O$ $NH_4NO_3 \rightarrow 2N_2\uparrow+O_2\uparrow+4H_2O$ (или детонация)
NH_4NO_2 (нитрит аммония)	180,1	~70	$NH_4NO_2 \rightarrow N_2\uparrow + 2H_2O$ (при резком нагревании взрыв)
$(NH_4)_2HPO_4$ (гидроортофосфат аммония)	69	I. 70, II. далее при нагревании	I. $(NH_4)_2HPO_4 \rightarrow NH_3\uparrow+NH_4H_2PO_4$ II. $NH_4H_2PO_4 \rightarrow NH_3\uparrow+H_3PO_4$
NH_4ClO_4 (перхлорат аммония)	19	270	$NH_4ClO_4 \rightarrow N_2 + Cl_2 + O_2$ (взрывается при ударах и трениях)
NH_4HSO_4 (гидросульфат аммония)	100.0	500	$NH_4HSO_4 \rightarrow NH_3\uparrow+SO_2\uparrow+H_2O$
$(NH_4)_2SO_4$ (сульфат аммония)	75,4	147	$(NH_4)_2SO_4 \rightarrow NH_4HSO_4+NH_3\uparrow$
$(NH_4)_2CO_3$ (карбонат аммония)	100,1 (при 15ºC)	60-100	$(NH_4)_2CO_3 \rightarrow NH_3\uparrow+CO_2\uparrow+H_2O$
NH_4HCO_3 (гидрокарбонат аммония)	21,7	36-70	$NH_4HCO_3 \rightarrow NH_3\uparrow+CO_2\uparrow+H_2O$
NH_4Ac (ацетат аммония)	148	I. 112 II. перегретый пар Тпл=221.5 (ацетамид)	I. $NH_4C_2H_3O_2 \rightarrow CH_3CONH_2$(ацетамид)$+H_2O$; II.$CH_3CONH_2+H_2O(t) \rightarrow CH_3COOH+NH_3\uparrow$.

Многие цеолиты хорошо обменивают внекаркасные катионы своей структуры на аммоний. Существует множество методик получения аммонийных форм цеолитов с применением различных реагентов [1, 5, 7], в том числе из приведённых в табл. 1. В методе [7] при автоклавировании нитратных растворов достигается полная замена аммонием каркасных катионов в клиноптилолите.

Нами были опробованы различные методы получения аммонийных форм клиноптилолитовых пород с использованием нитрата [5], ацетата [9], хлорида и карбоната аммония.

Синхронный термический анализ проводился на приборе STA 449 F1 Jupiter фирмы NETZSCH (Германия) в ИПРЭК СО РАН (аналитик Р.А. Филенко). Использовались платиновые тигли с крышкой, имеющей калибровочное отверстие, обеспечивающее давление паров разложение в одну атмосферу. В качестве образца сравнения (эталона) использовался аналогичный пустой тигель. Масса навесок исследуемого вещества составляла 20 мг. Скорость нагрева во всех измерениях равнялась 10˚C/минуту. Температурная программа устанавливалась с учетом нагрева от 30 ºC до 1000 °C. В печи создавалась динамичная газовая атмосфера с применением в качестве продувочных газов сухого аргона. Это обеспечивало отвод продуктов термического разложения минералов из печи тем самым, защищая нагревательные элементы и весы прибора от агрессивных веществ. Кроме того, перед началом нагрева проводилось предварительное вакуумирование печи с последующим заполнением её аргоном. Эта процедура позволяет удалить в процессе вакуумирования большую часть плохо связанной адсорбированной воды из образца и паров воды в печи, влияющих на ход дегидратации при нагревании. При записи и дальнейшем анализе кривых ТГ и ДСК использовали файл коррекции, предварительно снятый с той же температурной программой, чтобы учесть эффект

выталкивающей силы газовой атмосферы на начальном этапе нагрева. Результаты измерения обработаны в программе анализа NETZSCH Proteus v.5.2.1.

Термогравиметрический анализ аммонийных форм клиноптилолитовых пород Холинского и Шивыртуйского месторождений Забайкалья, полученных с использованием различных реагентов, показал, что все аммоний-замещенные цеолиты характеризуются двойными эндотермическими пиками на калориметрических кривых (рис. 2, 3). Первый пик характеризуется выходом сравнительно большого количества цеолитной воды в температурном интервале около 140°С, второй пик соответствует выходу остаточного меньшего количества связанной воды в интервале около 450-500 °С. Можно говорить, что двойной эндотермический пик на калориметрических кривых аммонийных форм клиноптилолитов может использоваться как их диагностический признак. Исследования кристаллической структуры аммонийной формы клиноптилолита [7] показало, что атомы азота находятся в трёх различных позициях алюмосиликатного каркаса и отличаются по количеству и длинам связей с водой и каркасом. Длины водородной связи молекул воды с ионами аммония значительно отличаются – минимальное их значение составляет 2.70 А, максимальное 3.29 А. Вероятно, различие в силах связи воды с ионами аммония и алюмосиликатным каркасом приводит к двухступенчатому проявлению процессов дегидратации из структуры аммонийных форм клиноптилолитов.

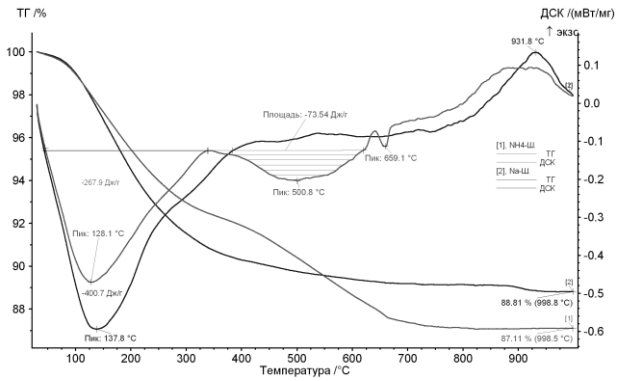


Рис. 2. ТГ и ДСК кривые натриевой (Na-Ш) и аммонийной (NH_4-Ш) форм шивыртуйского клиноптилолитового туфа.

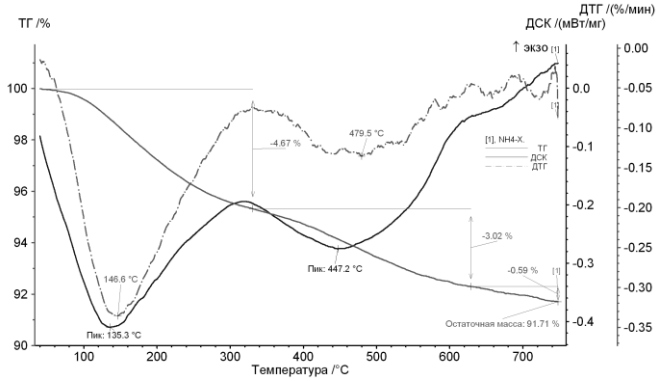


Рис. 3. ТГ и ДСК кривые аммонийной (NH_4-X) формы холинского клиноптилолитового туфа.

Энтальпии гидратации (дегидратации) представляют важные и широко используемые энергетические характеристики цеолитов, которые дают представление об их структурной устойчивости, характере связей и возможных трансформациях [2]. Для сравнительного анализа энтальпий дегидратации были рассмотрены кривые дифференциальной сканирующей калориметрии двух форм шивыртуйской цеолитовой породы: Na-Ш – натрий замещённого клиноптилолита и NH_4-Ш – аммоний замещённого клиноптилолита Шивыртуйского месторождения (рис.2). По результатам химического анализа натриевая форма имеет формулу – $Na_{0.076}K_{0.037}Ca_{0.021}Mg_{0.019}(H_2O)_{0.588}[Al_{0.200}Si_{0.789}O_2]$, аммонийная - $(NH_4)_{0.151}Na_{0.015}K_{0.029}Ca_{0.020}Mg_{0.020}(H_2O)_{0.577}[Al_{0.201}Si_{0.782}O_2]$. Оценку энтальпий дегидратации цеолитов Na-Ш и NH_4-Ш с образованием жидкой воды – ΔH проводили интегрированием пиков по кривым сканирующей калориметрии: ΔH(int) от 30 до 320 (380°С) для первого пика и от 320 до 620 °С для второго пика аммонийной формы с вычитанием энтальпии испарения воды ΔH(vap,T) при температурах минимумов пиков по формуле: ΔH=ΔH(int)-ΔH(vap,T). Для натриевой формы клиноптилолита получено значение ΔH=11.655 (кДж/моль H_2O), для аммонийной формы ΔH=-4.258 (кДж/моль H_2O) для первой ступени дегидратации и ΔH=-15.771 (кДж/моль H_2O) для второй ступени дегидратации.

На рис.4 приведены термограммы аммонийных солей, использованных для получения аммоний-замещённых клиноптилолитов. Использование различных солей аммония в схеме выделения ценных металлов (рис. 1) может иметь свои преимущества и недостатки. Например, карбонат аммония характеризуется наименьшей температурой разложения среди трёх элюентов, представленных на рис. 4. С другой стороны карбонаты многих металлов характеризуются плохой растворимостью в воде или вовсе не растворимы. Выпадение в осадок

карбонатных солей может оказаться нежелательным в процессах извлечения металлов, хотя с другой стороны может оказаться и полезным для удаления мешающих ионов.

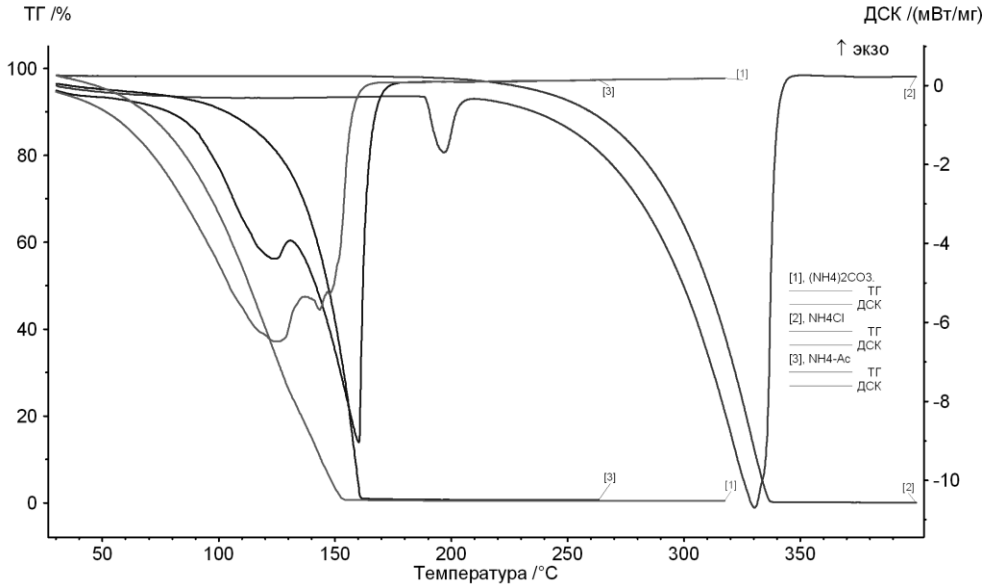


Рис. 4. Термограммы использованных аммонийных солей.

На рис. 2. можно видеть небольшой пик на калориметрической кривой аммонийной формы (NH_4-Ш) при температуре 659 °C. Получение цеолита (NH_4-Ш), термограмма которого изображена на (рис.2), проводилось модификацией натриевой формы при взаимодействии с раствором карбоната аммония. Вероятно, в результате обмена ионов аммония с небольшим количеством кальция из структуры цеолита приводит к образованию нерастворимого карбоната кальция, который при промывании цеолита остаётся в твёрдофазном материале и даёт характерный пик на термограмме. Ацетаты и хлориды многих металлов хорошо растворимы в водных растворах, и подготовка форм NH_4-Z цеолитов с использованием этих аммонийных солей не будет сопровождаться осаждением кальция или магния из структуры цеолитов. Это подтверждается отсутствием пиков карбонатов этих металлов на термограммах аммонийных форм клиноптилолитов, полученных с использованием этих реагентов (рис. 3). С другой стороны, температуры испарения (разложения) ацетата и хлорида аммония более высоки, чем карбоната аммония и как следствие будут приводить к большим энергетическим затратам по удалению этих элюентов в возможной технологической схеме (рис. 1). В процессе получения аммонийных форм клиноптилолитовых пород с использованием ацетата аммония выявлен побочный эффект, проявляющийся в активном росте бактериальной флоры и грибов в системе «цеолит-раствор».

Результаты проведённых исследований позволяют сформулировать следующие выводы. Внедрение катионов аммония в структуру натрий-клиноптилолита происходит в результате ионного обмена с катионами натрия и калия. Температура первой ступени дегидратации аммонийной формы клиноптилолита (NH_4-Ш) смещается в сторону понижения от 138 (для Na-Ш) до 128 °C. При этом дегидратация натриевой формы клиноптилолита является эндотермическим процессом, а выход воды из структуры аммонийной формы происходит в два этапа при температурах 128 и 501 °C и сопровождается выделением тепла соответственно 9.050 и 15.771 (кДж/моль H_2O).

Работа поддержана РФФИ и Правительством Забайкальского края (№ 14-05-98012_ р_сибирь_а).

Список литературы

1. Dziedzicka A, Sulikowski B., Ruggiero-Mikołajczyk M. Catalytic and physicochemical properties of modified natural clinoptilolite//Catalysis Today. 2015. 259. 50-58.

2. Sun H., Wu D., Guo X., Shen B., Navrotsky A. Energetics of sodium-calcium exchanged zeolite A//Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V.17. P. 11198-11203.

3. Xu W., Li L.Y., Grace J.R., Hebrard G. Acid rock drainage treatment by clinoptilolite with slurry bubble column: Sustainable zinc removal with regeneration of clinoptilolite //Applied Clay Science. 2013. № 80–81. P. 31-37.

3. Галстян А.В., Саркисян Ш.Э. Извлечение рения с помощью природных цеолитов Армении/Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. М: ГЕОХИ РАН, 2015. С. 374-377.

4. Дабижа О.Н., Хатькова А.Н. Филенко Р.А., Патеюк Т.П. Разработка эффективной методики приведения природных цеолитов в активированную аммонийную форму // Учёные записки Забайкальского государственного университета. Серия: Естественные науки. 2015. № 1 (60). С. 147-154.

5. Еремин О.В., Эпова Е.С., Русаль О.С., Филенко Р.А., Беломестнова В.А., Федоренко Е.В. Сорбция ионов цинка из водных растворов природным клиноптилолитовым туфом // Успехи современного естествознания. 2015. №10. С. 86-91.

6. Мороз Н.К., Сереткин Ю.В., Афанасьев И.С., Бакакин В.В. Строение и диффузионная подвижность внекаркасной подсистемы в гидратированных аммонийных формах цеолитов клиноптилолита и шабазита // Журнал структурной химии. 2002. Т.43. №4. С.642-648

7. Эпова Е. С., Еремин О. В., Русаль О. С., Филенко Р. А. Процессы активации сорбционных свойств цеолитовых пород Шивыртуйского месторождения (Восточное Забайкалье)//Минералогия техногенеза-2015. Миасс: ИМин УрО РАН, 2015. С. 204-208.

8. Эпова Е.С., Еремин О.В., Филенко Р.А., Русаль О.С., Бычинский В.А. Способ извлечения катионов меди из растворов с использованием природных цеолитов // Минералогия техногенеза-2016. Миасс: ИМин УрО РАН, 2016. С.167-172.

9. Эпова Е.С., Ерёмин О.В., Филенко Р.А., Юргенсон Г. А. Изучение комплексной сорбции в системе геотехногенные растворы – цеолитовые породы // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. № 21. С. 207-210.

THE THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS OF AMMONIUM FORMS OF NATURAL CLINOPTILOLITES

Filenko R.A.[1], Eremin O.V.[1], Epova E.S.[1], Rusal O.S.[1], Buchinskiy V.A.[2]

[1]Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia

[2]Institute of geochemistry SB RAS, Irkutsk, Russia

e-mail: yeroleg@yandex.ru

Abstract: The paper presents the experimental scheme for the extraction of valuable metals from mine solutions with the use of ammonium forms of zeolite rocks. The ammonium forms of the natural clinoptilolite tuffs of Chivyrtuyskoye and Holinskoye deposits of Transbaikalia have been obtained and studied by means of thermogravimetric analysis. The enthalpy of dehydration of the ammonium form of chivyrtuy clinoptilolite have been calculated on the base of calorimetric measurements. It is determined that the process of dehydration of ammonium forms of clinoptilolites pass in two stages and is exothermic.

Keywords: Ammonium forms of clinoptilolite, thermogravimetric analysis, enthalpy of dehydration.