

2. Беляев В.В. Минерально – сырьевая база алюминиевой промышленности России: состояние и перспективы. Сыктывкар, 1999. 68 с.

3. Rodel J. and. Glaeser A.M. Anisotropy of Grain Growth in Alumina // J. Am. Ceram. Soc. 1990. Vol. 11, N 73. P. 3292-301.

## УТИЛИЗАЦИЯ ТОКСИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ БОКСИТОВЫХ РУД

*Копейкин В.А.*

Ухтинский государственный технический университет, Ухта, zav\_miggg@ugtu.net

Проблема утилизации глинозёмного шлама и его хранение всегда была актуальна. Сам шлам является сырьём на содержащиеся в нём металлы.

4 октября 2010 г. на глинозёмном заводе в Венгрии произошел прорыв шламохранилища, приведшей к человеческим жертвам и к затоплению очень больших территорий. На западе Венгрии был введён режим чрезвычайного положения. Из шламохранилища выброшено более миллиона кубометров отходов. Шламовые воды имеют щелочной характер – рН = 12. Сам шлам содержит много различных тяжелых металлов - Th, Hg, Pb, Cd, Cr, As.

Бокситы, являющиеся продуктами латеритного выветривания, могут образоваться практически по любым, содержащим алюминий, породам, в которых всегда присутствуют малые и редкие токсичные элементы.

К “малым” элементам относят те химические элементы, содержание которых оценивается сотыми и тысячными долями процентов – Ni, Co, Cu, V и лантаноиды. Иногда в эту группу включают Y и Sc. Применяются эти элементы в качестве различных присадок к чугуно, стали, сплавам магния, алюминия. Используются как катализаторы. К “редким” элементам относят такие, которые имеют низкий кларк, весьма рассеяны, и их трудно выделить в качестве чистых продуктов. Сюда относят, к примеру, Li, Ce, V, Zr, Rb и многие другие [1].

После переработки бокситов методом Байера, в процессе которой молотый боксит проваривается в щелочном растворе в автоклаве, образуется отход - шлам, который идёт в отвал. Объём этого шлама практически составляет половину объёма исходного боксита. Шлам представляет тонкодисперсную массу, содержащую окислы железа, кремния, титана, алюминия, кальция и натрия.

Шлам складывается в специальном хранилище, расположенном на дневной поверхности. На практике это не глубокая выемка на поверхности земли. Дно выемки выстилается глинистым экраном, который сверху покрывается защитным слоем полиэтилена. Этот выгружаемый шлам не имеет никаких крупных остроугольных комков, которые могут пробить этот защитный экран. Однако в зимний период шлам будет смерзаться и тогда возникает опасность повреждения полиэтиленового защитного экрана этими остроугольными твёрдыми кусками, состоящими из шлама и льда.

Следует иметь несколько мест для выгрузки шлама, куда шлам периодически выгружается для высыхания. Сверху должно быть защитное покрытие из того же полиэтилена для предотвращения воздушного подъёма тонкой шламовой пыли. Однако на практике всегда возможно механическое повреждение защитных экранов и вымывание дождевыми и талыми водами растворимых компонентов шлама.

С целью оценки выноса возможных растворимых продуктов из шламохранилища, нами проведено физико-химическое моделирование на ЭВМ процесса поведения как главных (Al, Si, Fe, Ti), так и ряда малых и редких химических элементов в процессах выветривания.

Процесс выветривания нами изучался методом физико-химического моделирования на ЭВМ по программе «Selector» [2]. В основу расчетов положены термодинамические свойства всех возможных компонентов физико-химической среды, которая является средой самого процесса образования бокситов.

На рис. 1 представлена растворимость бёмита при 25<sup>0</sup>С при разном рН среды, на рис. 2 – влияние различных кислот на растворимость того же минерала при тех же условиях.

Практически бёмит нерастворим - порядка 10<sup>-8</sup> мол/л при рН, который имеют дождевые воды (5,7).

Это же можно сказать и о растворимости гиббсита - 10<sup>-8</sup> мол/л при 25<sup>0</sup>С и 10<sup>-7</sup> мол/л при 75<sup>0</sup>С (рис. 3, 4).

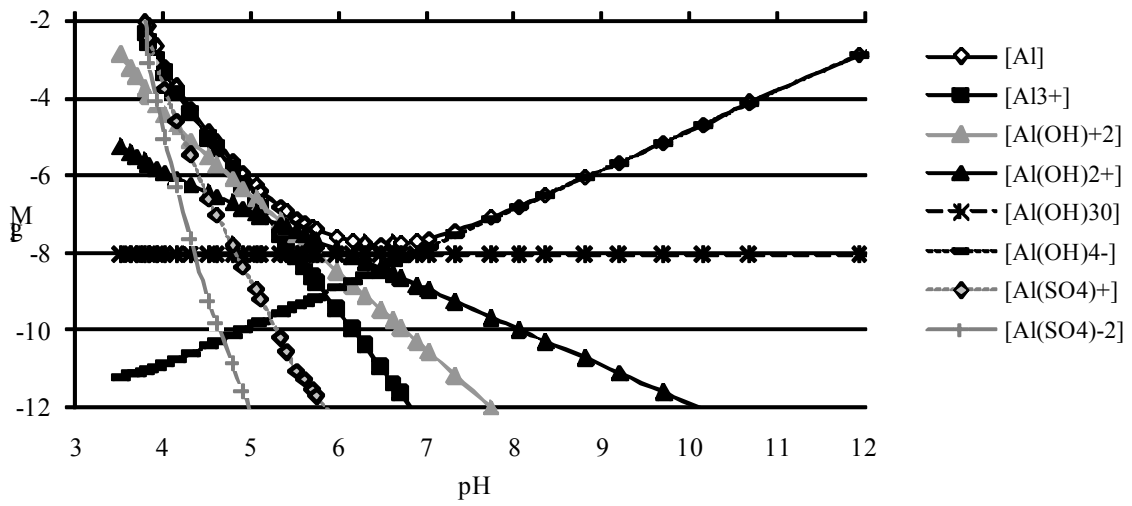


Рис. 1. Растворимость бемита при 25<sup>0</sup>С

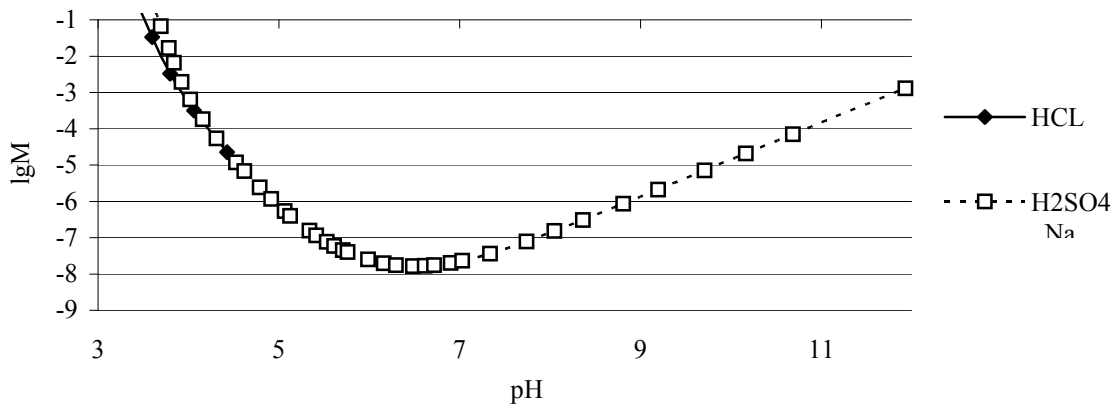


Рис. 2. Растворимость бёмита при 25<sup>0</sup>С в HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH

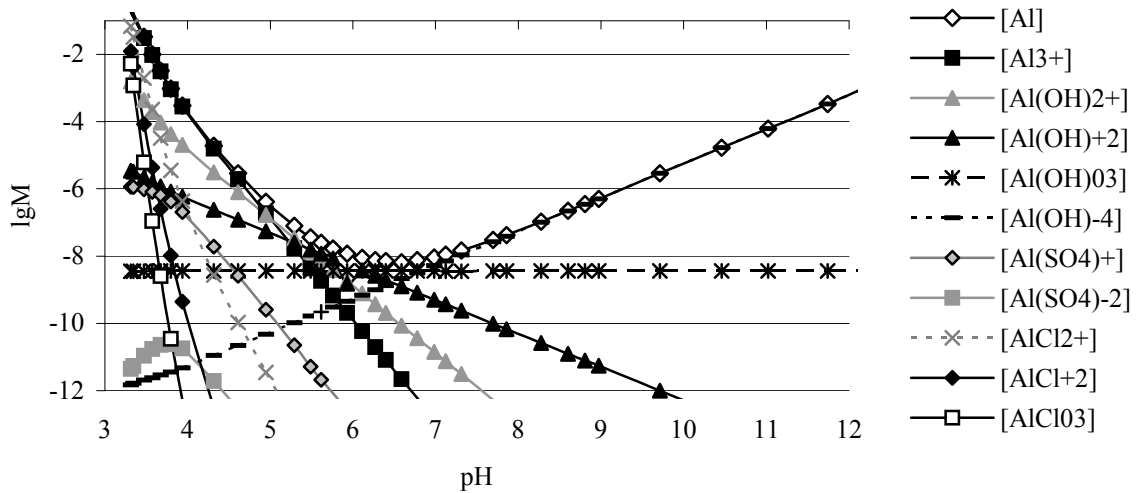


Рис. 3. Растворимость гиббсита при 25<sup>0</sup>С

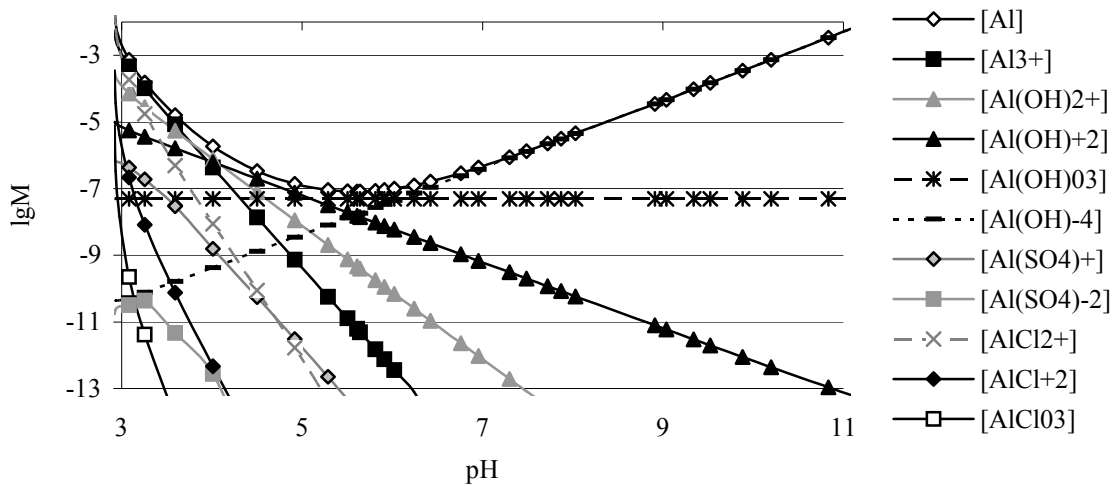


Рис. 4. Растворимость гиббсита при 75<sup>0</sup>С

Растворимость кремнезёма (опал и кварц при тех же температурах) представлена на рис. 5-8.

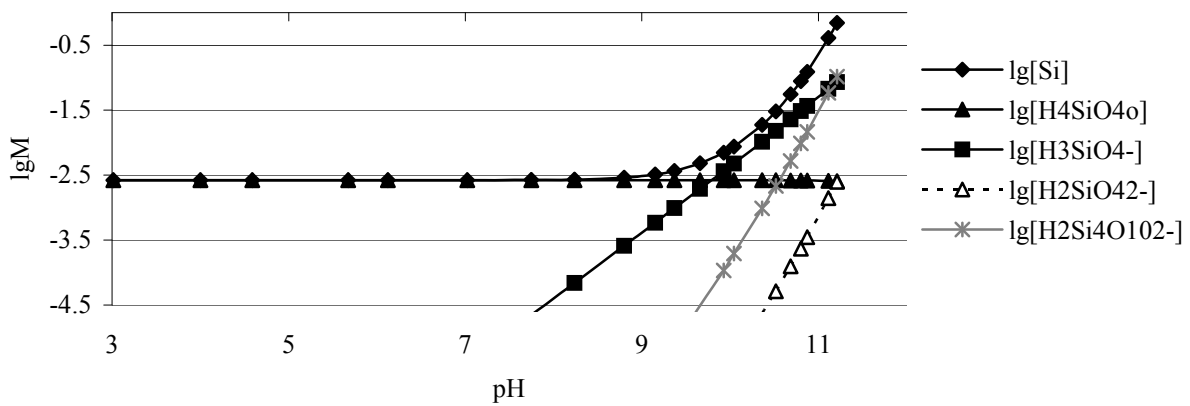


Рис. 5. Растворимость опала при 25<sup>0</sup>С

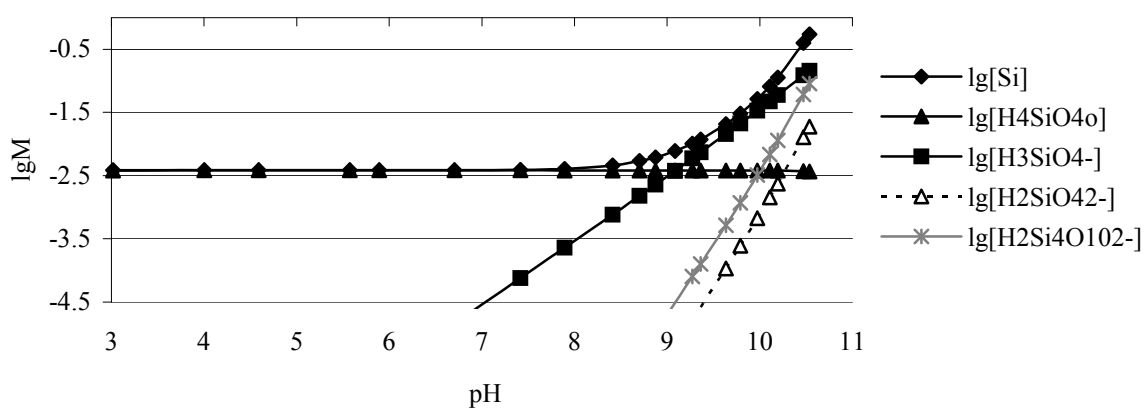


Рис. 6. Растворимость опала при 75<sup>0</sup>С.

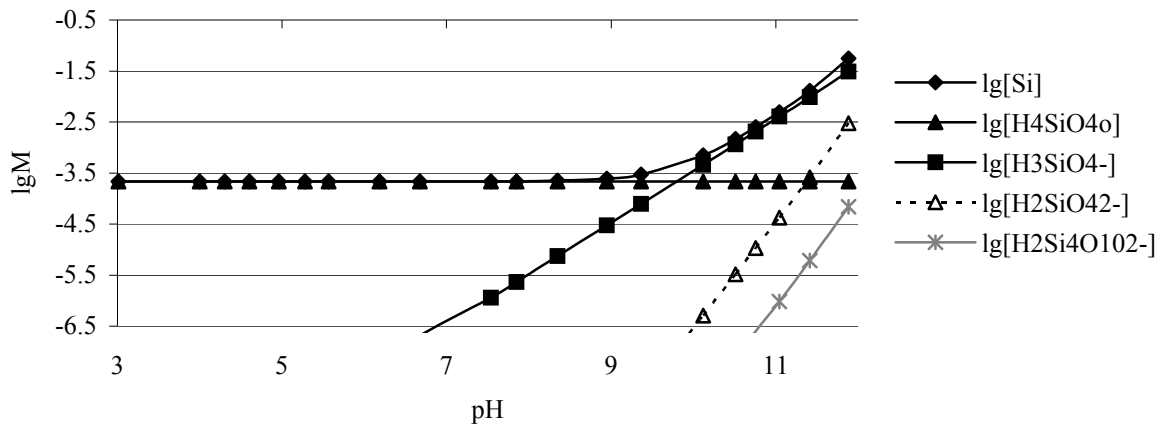


Рис. 7. Растворимость кварца при 25<sup>0</sup>С

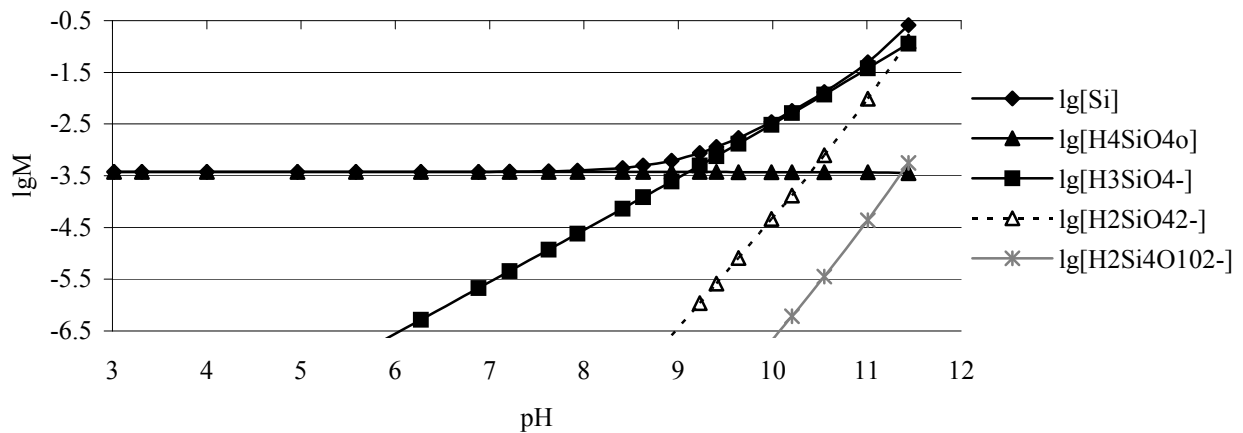


Рис. 8. Растворимость кварца при 75<sup>0</sup>С

Как видно из этих рисунков, растворимость опала более чем на порядок превышает растворимость кварца. Именно поэтому кварц, входящий в состав горной породы в качестве самостоятельного минерала, остаётся в профиле выветривания именно в качестве самостоятельного минерала. Итогом этого является обычный кварцевый песок.

Кремний, входящий в кристаллическую решетку различных алюмосиликатов, при выветривании переходит в раствор и образует ортокремнекислоту,  $H_4SiO_4$ , которая вымывается из профиля выпадающими дождевыми водами.

Почти все латеритные бокситы содержат окислы титана, в основном рутил. Растворимость анатаза и рутила представлена на рис. 9 и 10 и составляет  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  мол/л. Такая малая растворимость и приводит к накоплению титана в профиле выветривания.

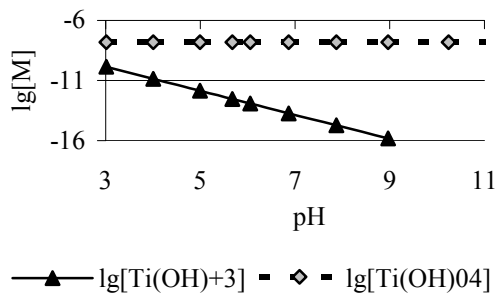


Рис. 9. Растворимость анатаза при 25<sup>0</sup>С

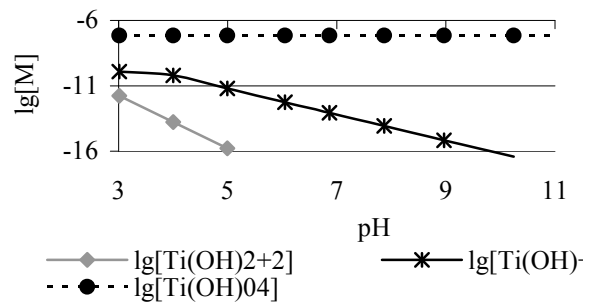


Рис. 10. Растворимость рутила при 25<sup>0</sup>С

Практически всегда латеритные бокситы, образующиеся по железистым породам, имеют тёмную красно-рыжую окраску, что объясняется образованием в процессе выветривания гетита и гематита. Оба этих минерала остаются в окислительной зоне профиля, поскольку оба они фактически нерастворимы (рис. 11-14).

В восстановительных условиях, которые отмечаются в профиле выветривания ниже уровня грунтовых вод, железо присутствует в двухвалентном состоянии и начинает входить уже в состав новообразованных смешаннослойных алюмосиликатов и красная окраска бокситов исчезает.

Более детально в качестве примера поведения редких элементов в процессах выветривания рассмотрим геохимию тория в зоне гипергенеза.

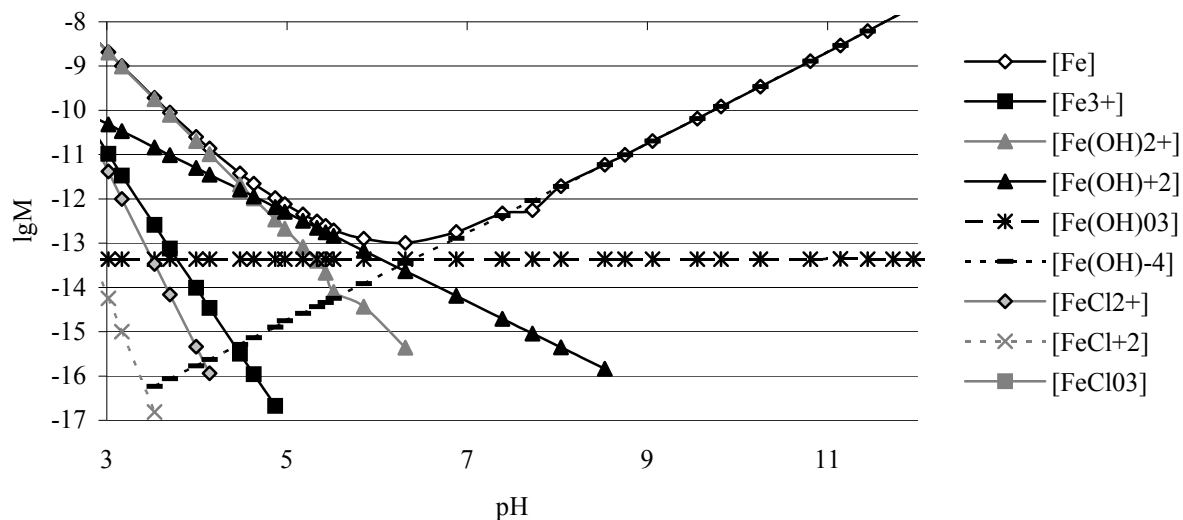


Рис. 11. Растворимость гематита при 25<sup>0</sup>С

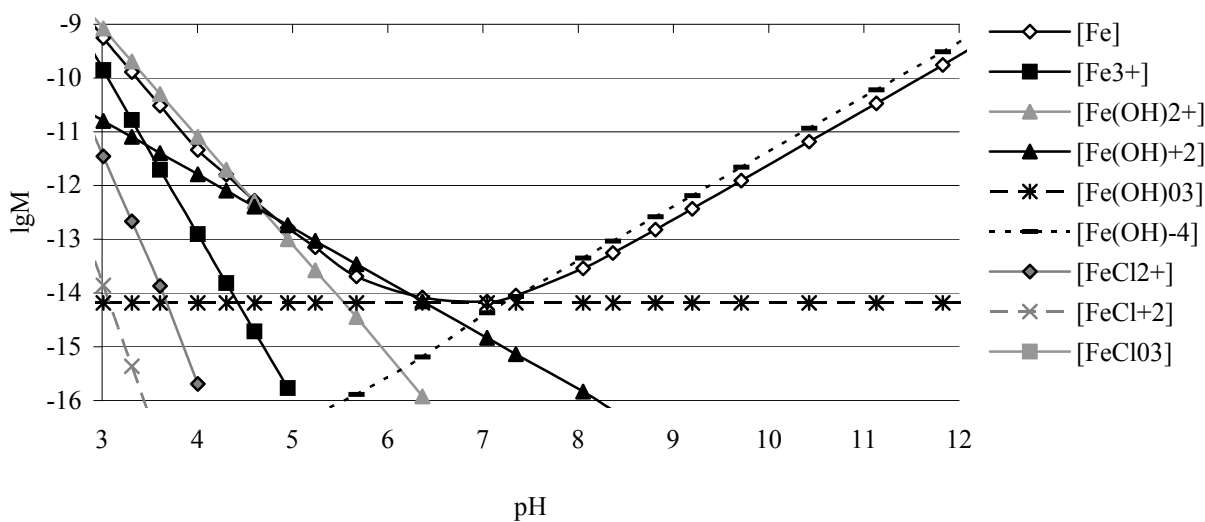


Рис. 12. Растворимость гематита при 75<sup>0</sup>С

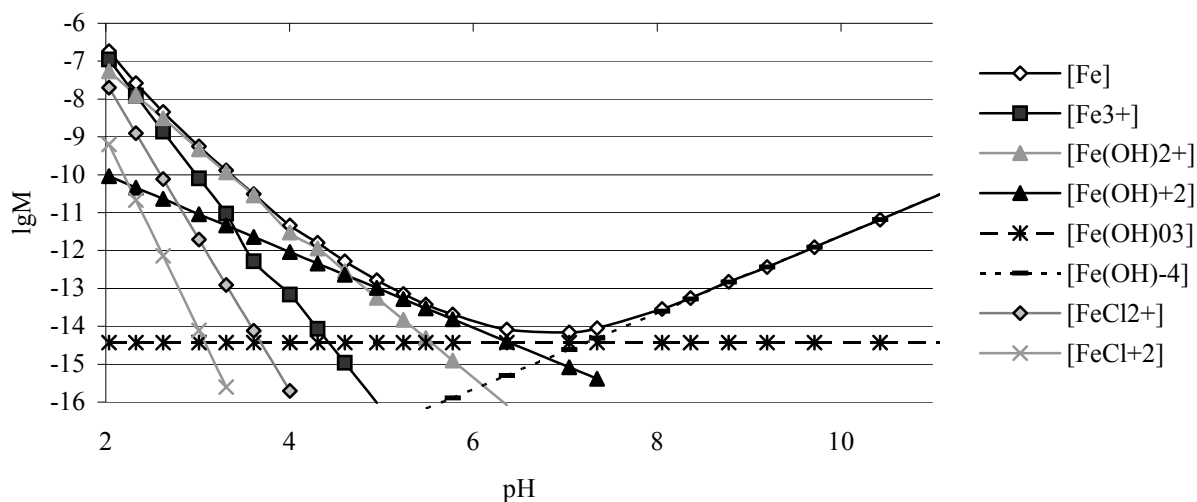


Рис. 13. Растворимость гемата при 25<sup>0</sup>С

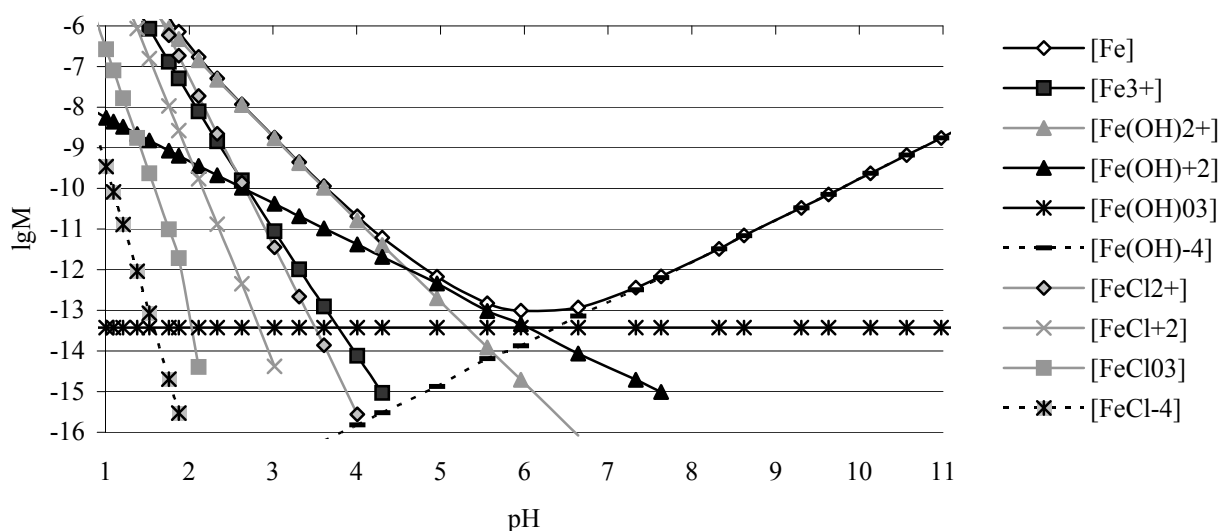


Рис. 14. Растворимость гемата при 75<sup>0</sup>С

Торий, наряду с ураном, один из двух естественных долгоживущих радиоактивных элементов, создающих радиационный фон. Однако геохимическое поведение их различно. Если в окислительной обстановке коры выветривания уран имеет валентность  $U^{+6}$  и поэтому его оксид хорошо растворим, то в восстановительной среде, где валентность его равна  $U^{+4}$ ,  $UO_2$  практически нерастворим. Валентность тория не меняется (всегда  $Th^{+4}$ ) и на него, поэтому, не влияет смена Eh. Поскольку растворимость его возможного оксида практически во всем интервале pH коры выветривания крайне мала [3], то вследствие этого торий из профиля выветривания не выносится и накапливается в латеритном процессе.

По данным [4–9] со всей очевидностью следует, что торий является весьма распространенным элементом в бокситах и по данным [10] коэффициент концентрации Th в них равен 4,2. По данным [8] – 3,4.

Латеритные бокситы отличаются от осадочных и осадочно-элювиальных более высоким содержанием тория (46, 29 и 41 г/т - по данным тех же авторов). Это различие объясняется потерей тяжелых аксессуарных минералов, содержащих торий, на путях переотложения продуктов латеритных кор выветривания при образовании осадочных и осадочно-элювиальных бокситов. По данным о содержании тория можно проводить диагностику исходных для бокситов пород.

При разведке Тиманских бокситов кора выветривания часто отслеживалась по её повышенной радиоактивности. В ряде скважин эта радиоактивность превышала все допустимые нормы. Так, например, в скважине №8410 она доходила до 3000 мкР/час (при содержании тория в несколько %), во многих скважинах – до 1000 мкР/час. В Тиманском бокситовом карьере это присутствие тория тоже чувствуется, поскольку

радиоактивность в карьере выше, чем вокруг – при первых же замерах радиометр показывает 30–35 мкР/час (при естественном фоне 10 мкР/час).

При добыче руды уран должен остаться в самых нижних горизонтах коры выветривания (зона смены окислительно-восстановительного потенциала) и в боксит не попадает. При переработке бокситов торий останется в шламовых отходах, которые будут, вероятнее всего, слабо радиоактивны. Поэтому на карьере в обязательном порядке должна проводиться регулярная  $\gamma$ -съемка, а саму карту  $\gamma$ -фона следует вывешивать для ознакомления.

По данным [18] доля растворенной формы для тория составляет 2,1%. По данным Ярошевского [19] содержание тория в гидросфере 4,6<sub>10</sub>- 12%. Содержание тория в морской воде всего лишь 0,00005 мг/л.

Главные минералы тория – торит - Th[SiO<sub>4</sub>], (содержит до 67,7% Th), торианит - ThO<sub>2</sub> (содержит от 39,6 до 81% Th), монацит - (Ce,La)[PO<sub>4</sub>], (2,2–10,5%) и лопарит (Ce,Na,Ca)(Nb,Ti)O<sub>3</sub> (до 0,4– 0,5%).

Известно два самостоятельных минерала тория – торит - ThSiO<sub>4</sub>, и торианит - ThO<sub>2</sub>. Как изоморфная примесь торий может входить в кристаллические решетки многих других минералов – в ортит, циркон, монацит. Но в процессе выветривания, если торий перейдет в раствор, главным будет устойчивость его оксида – торианита.

Сегодня споры о генезисе бокситов практически прекратились, поскольку ясно, что боксит – это конечный продукт процесса интенсивного химического выветривания, который может протекать только в условиях тропического климата. Такая климатическая обстановка и существовала в верхнем девоне на Среднем Тимане. Поэтому нами моделирование проводилось для 25°C и 1 атм. За основу взят состав современной атмосферы – в 1 кг воздуха 54.65 молей азота, 14.65 молей кислорода и 0.01 моля углерода (CO<sub>2</sub>).

Потребная для расчетов исходная термодинамическая информация собрана и согласована лично автором по разным источникам.

Рассматриваемая исходная система учитывала 17 независимых компонентов (Th, Fe, Al, Si, Mg, K, Na, Ca, P, F, Cl, S, N, C, H, O и электрон  $\bar{e}$ ) и 217 зависимых компонентов. В число последних включены практически все возможные ионы и молекулы, которые могут теоретически присутствовать в рассматриваемом процессе и для которых на сегодня имеется термодинамическая информация.

Для тория нами учитывалось возможное присутствие 27 ионов и нейтральных молекул и двух его самостоятельных минералов – торита и торианита.

#### **ThO<sub>2</sub> – торианит.**

Значения  $\Delta H_{298,15} \text{ThO}_{2(\text{к})}$ ,  $S_{298,15} \text{ThO}_{2(\text{к})}$  и  $S_{298,15} \text{Th}_{(\text{к})}$  взяты по данным CODATA, уравнение теплоемкости – по справочнику Наумова с соавт. (1971) – НРХ, 1971.

#### **ThSiO<sub>4</sub> – торит.**

В Термических константах веществ [20] рекомендуется величина  $\Delta G_{298,15} \text{ThSiO}_{4(\text{к})}$ , в работе [21] – значение  $S_{298,15} \text{ThSiO}_{4(\text{к})}$ .

В расчетах нами учитывались следующие ионы тория:

$\text{Th}^{4+}_{(\text{p-p})}$ ,  $\Delta H_{298,15} \text{Th}^{4+}_{(\text{p-p})}$  и  $\Delta G_{298,15} \text{Th}^{4+}_{(\text{p-p})}$  – по данным [21], уравнение теплоемкости вычислено по [22].

$\text{Th}(\text{OH})^{3+}_{(\text{p-p})}$ ,  $\text{Th}(\text{OH})^0_{(\text{p-p})}$ .

$\Delta H_{298,15(\text{p-p})}$ ,  $\Delta G_{298,15(\text{p-p})}$  и  $S_{298,15(\text{p-p})}$  – по [21]. Уравнение теплоемкости вычислено по [22].

$\text{Th}(\text{OH})^{2+}_{(\text{p-p})}$ ,  $\text{Th}(\text{OH})^+_{(\text{p-p})}$ .

Термодинамические свойства вычислены по данным тех же авторов.

$\text{Th}(\text{OH})^-_{(\text{p-p})}$ ,  $\text{Th}(\text{OH})^{2-}_{(\text{p-p})}$ .

Использованы данные справочника [22] и [8]. Расчет констант равновесия реакций гидролиза тория в водном растворе при повышенных температурах произведен по уравнению [23]. При этом радиус иона  $\text{Th}^{4+}$  принят равным 1,04 Å [24]. Значения диэлектрической проницаемости воды при разных температурах взято из работы [25].

Термодинамические данные для ионов  $\text{ThF}^{3+}_{(\text{p-p})}$ ,  $\text{ThF}^{2+}_{(\text{p-p})}$ ,  $\text{ThF}^+_{(\text{p-p})}$ ,  $\text{ThF}^0_{(\text{p-p})}$ ,  $\text{ThCl}^{3+}_{(\text{p-p})}$ ,  $\text{ThCl}^{2+}_{(\text{p-p})}$ ,  $\text{ThCl}^+_{(\text{p-p})}$ ,  $\text{ThCl}^0_{(\text{p-p})}$ ,  $\text{Th}(\text{SO}_4)^{2+}_{(\text{p-p})}$ ,  $\text{Th}(\text{SO}_4)^0_{(\text{p-p})}$ ,  $\text{Th}(\text{SO}_4)^{-2}_{(\text{p-p})}$ ,  $\text{Th}(\text{SO}_4)^{-4}_{(\text{p-p})}$ ,  $\text{ThHPO}_4^{2+}_{(\text{p-p})}$ ,  $\text{Th}(\text{HPO}_4)^0_{(\text{p-p})}$  вычислены аналогичным образом по данным тех же источников.

Всего же нами в растворе учитывается 188 возможных ионов и комплексов вышеуказанных независимых компонентов, состав которых и термодинамические свойства приведены в матрице. Также учтена возможность наличия в системе 12 газов и 17 твердых фаз (возможных минералов). Поведение тория в латеритном процессе рассматривалось автором ранее [26].

Физико-химическое моделирование на ЭВМ допускает теоретическую возможность растворения в 1 кг воды (55,51 моль H<sub>2</sub>O) разного количества исходного субстрата, по которому должен протекать процесс химического выветривания. При этом программа «Selectog» находит минимальное значение свободной энергии рассматриваемой мультисистемы (когда вторая производная функции свободной энергии равна 0) и выдает на печать равновесный состав раствора, газовой фазы и твердых минеральных фаз.

Известно, что самая верхняя часть профиля выветривания должна содержать самые нерастворимые минералы – в нашем случае гетит и гиббсит. Затем в реальном бокситовом профиле наблюдается смена гиббсита на каолинит и глинистые минералы. Мы учитывали в расчетах Fe-глину ( $\text{Fe}_{0,165}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ). На границе уровня грунтовых вод, где наблюдается геохимический барьер смены потенциала Eh (с положительных значений он резко, скачком перескакивает на отрицательные значения) появляется пирит. За первый исходный субстрат, который взят для процесса физико-химического выветривания на ЭВМ, приняты филлитовидные сланцы, аналогичные сланцам в районе Вежаю-Ворыквинского бокситового месторождения. Их состав: мусковит – 45%, хлорит – 20%, кремнезем – 20%, пирит – 5%, гематит – 2%, магнетит – 1%, кальцит – 2% и углерод (для создания восстановительных условий) – 5%. Для содержания тория принято его кларковое количество в филлитовидных сланцах – 0,001%. Для P, F, Cl приняты значения 0,000001 мол.

Профиль выветривания по таким сланцам, полученный в результате физико-химического моделирования на ЭВМ, представлен на рис. 15. По вертикали в логарифмическом масштабе отложено соотношение исходного субстрата и воды. Так, например, при значении  $pV$  равном 6, в 1 кг воды ЭВМ “растворяет”  $10^{-6}$  моля исходного субстрата. При значении  $pV$  равном 3, в 1 кг воды ЭВМ “растворяет”  $10^{-3}$  моля исходного субстрата. По горизонтали в нижней части рисунка отложено молярное количество растворенного вещества (в нашем случае тория). Значение  $pM$ , равное 11, означает, что в растворе содержится  $10^{-11}$  моля растворенного тория. Значение  $pM$ , равное 15, означает, что в растворе содержится  $10^{-15}$  моля растворенного тория (реально это мифическая величина, но точность расчета на ЭВМ позволяет учитывать такие значения).

Как показывает расчет, растворенного тория в водах профиля выветривания практически нет (по всему профилю его содержание меньше  $10^{-13}$  моля/литр), поскольку его содержание определяется растворимостью торианита,  $\text{ThO}_2$ . Из всех возможных ионов тория в растворе практически присутствует только  $\text{H}_4\text{ThO}^{9+}$ . Растворимость ториана,  $\text{ThSiO}_4$ , превышает 0,1 моль/л, поэтому он при выветривании сразу должен растворяться и давать торианит.

В верхней части рисунка 15 отложены параметры pH и Eh (вольт). Видно, что вниз по профилю выветривания кислотность воды постепенно снижается, а параметр Eh положителен, больше 0,8 вольт. Это определяется реальным минеральным парагенезисом. По мере того, как атмосферные воды просачиваются вниз по профилю выветривания, содержание растворенных компонентов в них все более увеличивается. Изменяется и минеральный состав. Если в самой верхней части латеритного профиля реально мы имеем парагенезис только гетита с гиббситом, то затем к ним добавляется торианит, потом появляется каолинит. В нижней части разреза, где свободного глинозема практически уже нет, появляется зона сиалита, сложенная гетитом, торианитом и каолинитом. На практике при эксплуатации бокситового месторождения, эта часть уже разреза не разрабатывается. На границе уровня грунтовых вод происходит резкая смена геохимической обстановки. Окисные минералы сменяются на закисные (гетит сменяется сидеритом и пиритом, в которых железо уже не трех, а двухвалентно). Параметр Eh скачком меняется с положительных значений на отрицательные (с +0,75 вольт на –0,23 вольта).

В нашем случае восстановительные условия создавались путем добавления в исходный субстрат дополнительного количества свободного углерода, поскольку исходный субстрат содержал малое количество соединений в низшей степени окисления. Это делалось на границе соотношения вода : субстрат как 1 : 0,001 при равновесии с 1 кг воздуха. В восстановительной обстановке по-прежнему устойчив торианит, поскольку торий не меняет валентность (всегда  $\text{Th}^{4+}$ ). Практически сразу в восстановительных условиях появляется глинистая составляющая, содержащая  $\text{Fe}^{2+}$  (Fe-clay).

В нижней части профиля выветривания, где исходный субстрат только начинает подвергаться процессу химического выветривания, начальный парагенезис измененных выветриванием пород представлен торианитом, каолинитом, сидеритом, пиритом, Fe-глиной и кальцитом. Кислотность грунтовых вод снижается, и они становятся слабо щелочными, восстановительные условия наблюдаются ниже уровня грунтовых вод. Мы увеличивали исходное количество тория в субстрате на порядок, но это не приводило к смене реального парагенезиса. Только возрастало количество торианита, а содержание тория в растворе не изменялось.

Моделирование растворимости торианита в серной и в соляной кислотах, а также в NaOH, представлено на рис. 16. В кислой среде торианит растворим, но при pH, который бывает в водах профиля выветривания, торианит нерастворим.



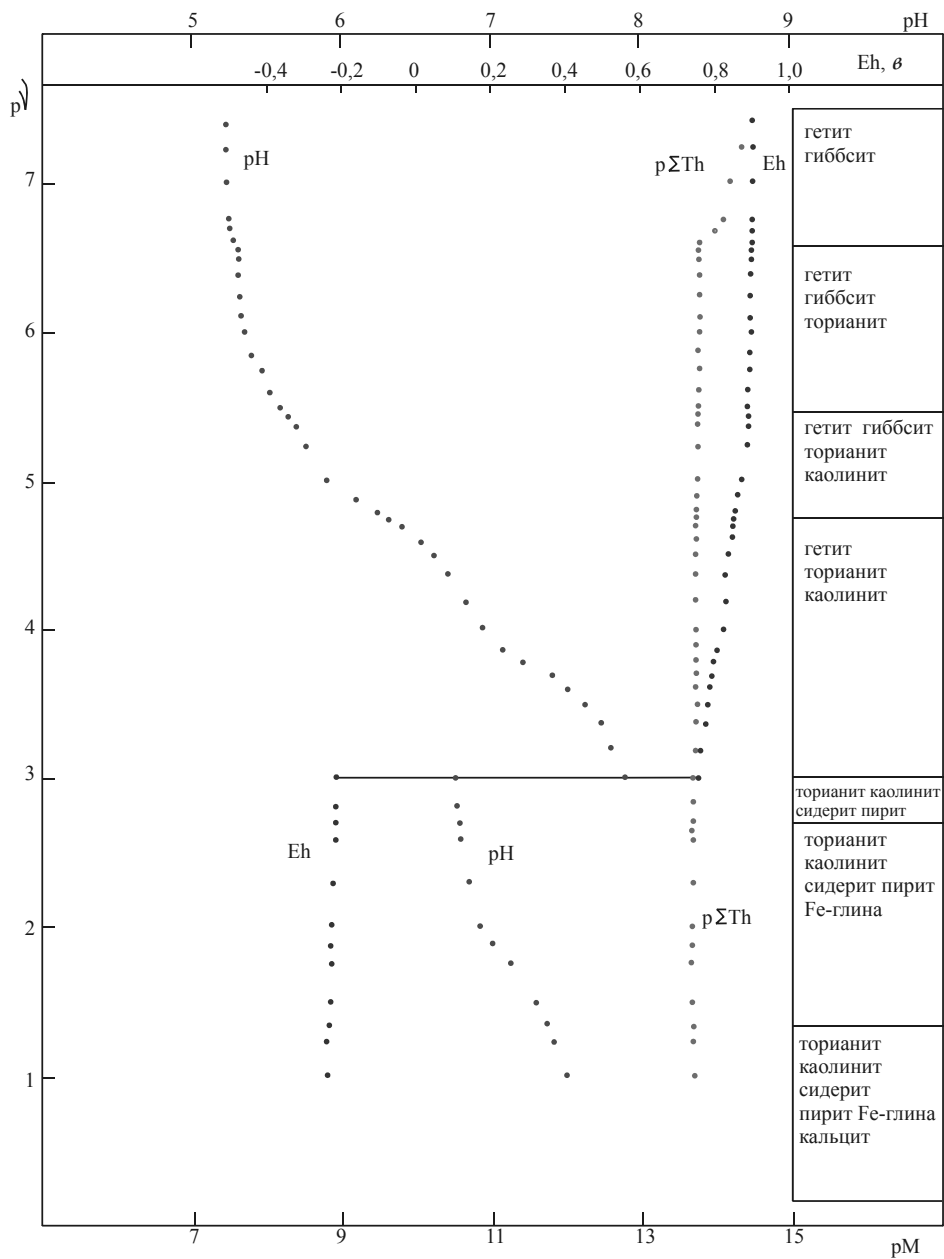


Рис. 15. Профиль выветривания по филлитовидным сланцам

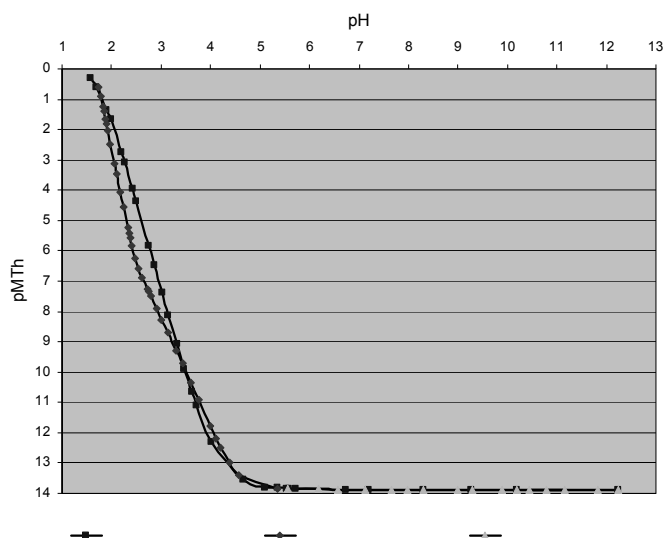
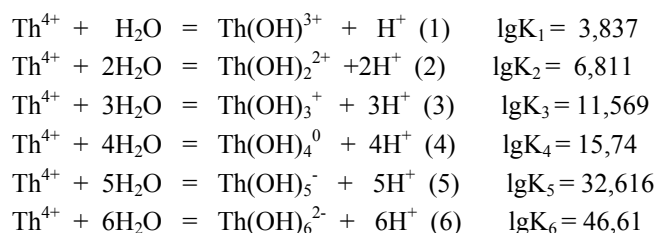


Рис. 16. Растворимость  $\text{ThO}_2$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{NaOH}$

В табл. 1 приведено % соотношение гидроксокомплексов тория в водном растворе при нормальных условиях. Эти данные получены, исходя из констант равновесия следующих реакций:



Практически во всем интервале pH, который имеется в профиле выветривания, торий в растворе существует только в виде нейтрального комплекса  $\text{H}_4\text{ThO}_4$ .

Таблица 1. Процентное содержание ионов тория в водном растворе в зависимости от pH

pH	$\text{Th}(\text{OH})^{3+}$	$\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$	$\text{Th}(\text{OH})_3^+$	$\text{Th}(\text{OH})_4^0$
5	0,06	6,88	12,01	81,04
5,25	0,01	2,42	7,51	90,06
5,5	0	0,81	4,44	94,75
5,75	0	0,26	2,56	97,18
6	0	0,08	1,46	98,46
6,25	0	0,03	0,83	99,14
6,5	0	0,01	0,47	99,52
6,75	0	0	0,26	99,74
7	0	0	0,15	99,85
7,25	0	0	0,08	99,92
7,5	0	0	0,05	99,95
7,75	0	0	0,03	99,97
8	0	0	0,01	99,99
8,25	0	0	0	100
8,5	0	0	0	100
8,75	0	0	0	100
9	0	0	0	100
9,5	0	0	0	100
10	0	0	0	100
10,5	0	0	0	100
11	0	0	0	100

Профиль выветривания по глинистым известнякам и доломитам, полученный в результате физико-химического моделирования на ЭВМ, представлен на рисунке 17.

Состав исходного субстрата – мусковит 15%, кальцит – и доломит по 35% каждый, пирит, опал и хлорит по 5%.

Таким образом, результаты физико-химического моделирования на ЭВМ поведения тория в профиле выветривания показывают, что торий практически должен отсутствовать в водном растворе вод профиля, поскольку его возможное количество в растворе определяется растворимостью торианита,  $\text{ThO}_2$ , а она ничтожна.

Отсюда ясно, что в аллитной части профиля выветривания, там, где присутствуют минералы свободного глинозема (зона самого боксита), количество тория определяется только его содержанием в исходном субстрате. Он не может накапливаться на геохимическом барьере смены окислительных условий на восстановительные, поскольку не меняет валентность. И лишь при сокращении объема самого субстрата, которое происходит за счет выноса легко растворимых элементов из профиля выветривания (K, Na, Ca, Mg, S, Cl), происходит накопление в верхней, бокситовой зоне профиля, трудно растворимых минералов, таких как гетит, гиббсит и торианит.

Поэтому сам боксит должен содержать больше тория, чем его есть в исходном субстрате, и, как следствие этого, боксит должен быть более радиоактивным, чем сам исходный субстрат.

Если в исходном субстрате присутствует также и уран, то из-за легкой подвижности уранил-иона,  $\text{UO}_2^{+2}$ , который должен появляться в верхней, окислительной зоне профиля выветривания, где параметр Eh положителен, уран будет выноситься в нижнюю часть профиля выветривания и переотлагаться на геохимическом барьере смены положительных значений Eh на отрицательные.

То есть уран, если он и присутствует в исходном субстрате, по которому развивается процесс химического выветривания, в самом боксите быть не должно.

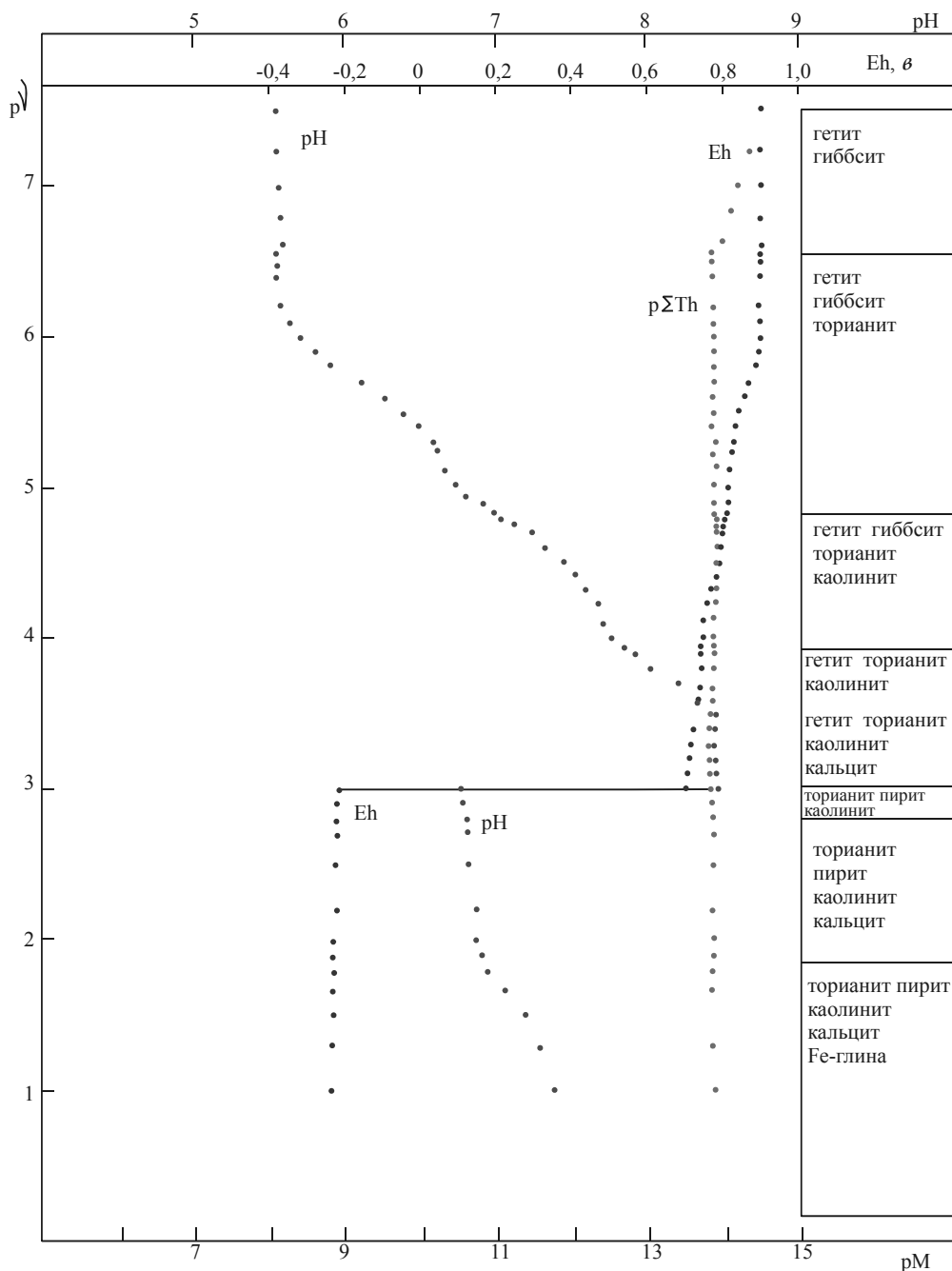


Рис. 17. Профиль выветривания по глинистым известнякам и доломитам

### Выводы и рекомендации

Торий из профиля выветривания практически не выносится. Его возможной минеральной формой является торианит, поэтому на бокситом карьере необходимо проведение регулярной  $\gamma$ -съемки.

Добытый боксит на шихтовальном дворе следует обязательно оценивать на радиоактивность и при обнаружении пробы с повышенной радиоактивностью необходимо проводить разубоживание пробы путем перемешивания её с нормальным бокситом. Каждую пробу отправляемого потребителю боксита нужно сопровождать сведениями о её радиоактивности, которую надо контролировать стандартными радиометрами (СРП-68 или СРП-88). Радиометры обязательно должны проходить ежегодную проверку в специализированных лабораториях, которые имеют право на эти работы и могут выдавать соответствующий сертификат.

Обязателен также и регулярный внешний контроль проводимых радиационных работ. Сухой глинозёмный шлам может быть подвержен ветровому подъёму и разносу на окружающие территории.

С учетом аварии на Венгерском глинозёмном заводе методом физико-химического моделирования на ЭВМ следует проанализировать поведение в процессах выветривания и ряда других малых и редких элементов

(Ga, In, Ag, Be, Au), а также разработать возможные составы геохимических барьеров на токсичные металлы – Pb, Zn, Cd, Cu, Hg, Tl.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коган Б.И. Редкие металлы. М.: Наука, 1978. 348 с.
2. Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981. 247 с.
3. Копейкин В.А. Поведение тория в латеритном процессе // Атомная энергия. 1984, Т. 56. № 4. С. 221-223.
4. Гурвич М.Ю., Паршаков Н.С., Скосырева Н.Н. Распределение тория и урана в бокситах некоторых месторождений Красноярского края // Изв. ВУЗов. Геол. и разв. 1974. № 10. С. 38-43.
5. Особенности распределения радиоактивных элементов в бокситовых отложениях / Паршаков Н.С., Лаубенбах А.И., Славягина И.И. и др. // Изв. ВУЗов. Геол. и разв. 1977. № 6. С. 25-36.
6. Теняков В.А. Проблема источника и способа формирования вещества бокситов (геохимический аспект) // Проблема генезиса бокситов. М., 1975. С. 18-31.
7. Теняков В.А. О генетическом единстве бокситов платформ и геосинклиналей (геохимический аспект) // Проблемы современной литологии и осадочных полезных ископаемых. Новосибирск, 1977. С. 146-150.
8. Теняков В.А., Копейкин В.А. Торий в бокситах: распространение, причина попадания, генетическая интерпретация // Бокситы. М., 1980. С. 199-213.
9. Adams J.A.S., Richardson K.A. Thorium, uranium and zirconium concentrations in bauxite // Econ. Geol. 1960. V. 55. № 8. P. 1653-1675.
10. Бушинский Г.И. Геология бокситов. М.: Недра, 1975. 416 с.
11. Ярошевский А.А. Проблемы современной геохимии: Конспект лекций. Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т, 2004. 194 с.
12. Гордеев В.В. Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука, 1983. 159 с.
13. Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых / Соловов А.П., Архипов А.Я., Бугров В.А. и др. М.: Недра, 1990. 335 с.
14. Термические константы веществ (ред. В.П. Глушко). М.: Наука, 1965-1981.
15. Langmuir D. The mobility of thorium in natural waters at low temperatures // Geochim. Cosmochim. Acta. 1980. V. 44. N 11. P. 1753-1766.
16. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
17. Брызгалин О.В., Рафальский Р.П. Приближенная оценка констант нестойкости комплексов рудных элементов при повышенных температурах // Геохимия. 1982. № 6. С. 839-849.
18. Справочник химика. М.: Химия, 1965. Т.3. 1065 с.; Л.: Химия, 1971. Т. 1, 1072 с.
19. Ходаковский И.Л., Дорофеева В.А. Диэлектрическая постоянная воды и значения ее производных по температуре и давлению в интервалах 0-300°C и 1-5000 бар // Геохимия. 1981. № 8. С. 1174-1185

## КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД

*Назарова Л.Ю., Голдин Б.А., Надуткин А.В.*

Учреждение Российской академии наук Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; nazarova-lu@chemi.komisc.ru

Шунгитовые породы по вещественному составу весьма разнообразны. Углеродистое вещество, содержащееся в руде, образует матрицу, в которой равномерно распределены зерна кварца, реже – зерна слюды, хлорита, альбита, кальцита и доломита, а также микроэлементы (Cu, Zn, Ni, Zr, Cr и др.), связанные с аксессуориями. В виде аксессуарных минералов могут присутствовать ярозит ( $KFe_3(OH)_6[SO_4]_2$ ), биотит ( $K(Mg,Fe)_3[(O,F)_2(Al,Fe)Si_3O_{10}]$ ), парагонит Al-Si-Na, неидентифицированные Al-Si-Mg-Fe-K-V-алюмосиликаты, а также металлы (в частности, Fe, Ti) в виде примесей. Исследования по высокотемпературной обработке шунгитовых пород Карелии проводились с целью получения карбидных соединений для дальнейшего их использования в керамических материалах. В такой ситуации представляется необходимым по возможности скорейшее полное выявление сферы практического применения шунгитов. В дальнейшем полученные данные могут быть использованы при создании технологии получения керамических материалов на основе природных углеродистых пород [1].

Переработка шунгитовых пород проводилась в два этапа. На первом этапе при температуре 1450°C с целью получения карбида кремния из шунгита было проведено карботермическое восстановление (рис. 1) оксидов шунгитовой породы с содержанием углерода 62 масс.% (табл. 1) в вакуумной печи в течение 1 часа.