



ISSN 2949-1185

Российская Академия Наук

ТРУДЫ

Кольского научного центра РАН

2/2022(1)

**СЕРИЯ: ЕСТЕСТВЕННЫЕ
И ГУМАНИТАРНЫЕ НАУКИ**

0+

Российская Академия Наук

ТРУДЫ

2/2022(1)

Научно-информационный журнал
Основан в 2022 году
Выходит 4 раза в год

Кольского научного центра. Серия: Естественные и гуманитарные науки

Главный редактор
акад. РАН, д. г.-м. н. С.В. Кривовичев

Заместитель главного редактора
к. б. н. Е.А. Боровичев

Редакционный совет:
акад. РАН, д. б. н. Г.Г. Матишов,
чл.-корр. РАН д. б. н. В.К. Жиров,
чл.-корр. РАН д. т. н. А.И. Николаев,
чл.-корр. РАН, д. х. н. И.Г. Тананаев,
д. э. н. Ф.Д. Ларичкин,
д. ф.-м. н. Е.Д. Терещенко,
к. т. н. А.С. Карпов (отв. секретарь)

Редколлегия серии:
акад. РАН, д. г.-м. н. С.В. Кривовичев,
акад. РАН, д. б. н. Г.Г. Матишов,
чл.-корр. РАН, д. б. н. В.К. Жиров,
д. г.-м. н. В.В. Балаганский,
д. г.-м. н. Т.Б. Баянова,
д. и. н. С.Г. Веригин,
д. и. н. И.Ю. Винокурова,
д. ф.-м. н. В.Г. Воробьев,
д. г. н. В.А. Даувальтер,
д. и. н. В.В. Ефимова,
д. и. н. И.Л. Жеребцов,
д. ф.-м. н. В.Е. Иванов,
д. б. н. Л.А. Иванова,
д. ф.-м. н. Б.В. Козелов,
д. г.-м. н. Н.Е. Козлов,
д. б. н. Н.А. Константинова,
д. б. н. П.Р. Макаревич,
д. т. н. Д.В. Макаров,
д. и. н. Е.П. Мартынова,
д. т. н. В.А. Маслобоев,
д. ф.-м. н. И.В. Мингалев,
д. и. н. С.А. Никонов,
д. и. н. И.А. Разумова,
д. и. н. А.А. Селин,
д. и. н. Ю.П. Шабаетов,
д. б. н. Н.Ю. Шмакова,
к. ф.-м. н. Ю.В. Балабин,
к. ф.-м. н. В.Б. Белаховский,
к. б. н. Е.А. Боровичев,
к. б. н. Д.А. Давыдов,
к. б. н. Д.Б. Денисов,
к. б. н. И.В. Зенкова,
к. и. н. К.С. Казакова,
к. б. н. Н.Е. Королева,
к. ф.-м. н. О.В. Мингалев,
к. г. н. Д.В. Моисеев,
к. г.-м. н. С.В. Мудрук,
к. ф.-м. н. К.Г. Орлов,
к. и. н. Е.А. Пивнева,
к. ф.-м. н. Ю.В. Федоренко

Ответственные редакторы:
д. т. н. Д.В. Макаров,
к. б. н. Е.А. Боровичев

Учредитель — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской
академии наук»» (ФИЦ КНЦ РАН)

Свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-83502 от 30 июня 2022 г.
выдано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных
технологий и массовых коммуникаций.

Научное издание

Технический редактор В. Ю. Жиганов
Редактор С. А. Шарам
Подписано к печати 26.12.2022.
Дата выхода в свет 29.12.2022.
Формат бумаги 60×84 1/8.
Усл. печ. л. 15,16. Заказ № 62. Тираж 500 экз.
Свободная цена.

Адрес учредителя, издателя и типографии: Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр
«Кольский научный центр Российской академии наук»» (ФИЦ КНЦ РАН)
184209, г. Апатиты, Мурманская область, ул. Ферсмана, 14
Тел.: (81555) 7-53-50; 79-5-95, факс: (81555) 7-64-25
E-mail: ksc@ksc.ru. www.ksc.ru

СОДЕРЖАНИЕ

Макаров Д. В.	К 85-летнему юбилею Виктора Николаевича Макарова.....	5
Чантурия В. А., Маслобоев В. А., Суворова О. В., Васильева Т. Н., Макаров Д. В., Миненко В. Г.	Обоснование технологий переработки и снижения экологической опасности отходов горных предприятий: основные результаты и перспективы научного сотрудничества.....	9
Суворова О. В., Манакова Н. К.	Теплоизоляционные материалы из минерального и техногенного сырья Кольского полуострова.....	20
Белогурова О. А., Саварина М. А., Шарай Т. В.	Техногенные отходы Ковдорского ГОКа — сырье для неформованных материалов.....	30
Герасимова Л. Г., Щукина Е. С., Кузьмич Ю. В., Киселев Ю. Г.	Получение наполнителей для строительных материалов из черного сфенового концентрата.....	41
Калинкина Е. В., Калинкин А. М., Иванова А. Г., Кругляк Е. А., Гуревич Б. И.	Композиционные механоактивированные вяжущие на основе золы тепловой станции, кальцита и двуводного гипса.....	50
Бастрыгина С. В., Конохов Р. В.	Влияние кремнеземсодержащих добавок на прочностные свойства легкого бетона на пористом заполнителе.....	58
Майоров Д. В., Копкова Е. К.	Исследование процессов термического разложения и регидратации Mg-Al СДГ, полученных методом твердофазного синтеза.....	67
Тюкавкина В. В., Цырятьева А. В.	Аспекты использования нанодисперсных титаносиликатных добавок в составе цементной композиции.....	75
Майоров Д. В.	Структурно-поверхностные и сорбционные свойства композиционных Zr-Ti-SiO ₂ сорбентов на основе минерального сырья Кольского полуострова для извлечения цветных металлов и радионуклидов из водных растворов.....	83
Кременецкая И. П., Мазухина С. И., Дрогобужская С. В., Иванова Т. К.	Физико-химическое моделирование системы ZnSO ₄ -CaO(MgO)-SiO ₂ -H ₂ O.....	93
Исаева Л. Г.	Сотрудничество по использованию отходов горно-обогатительной промышленности для получения мелиорантов и применения их при восстановлении нарушенных лесных территорий.....	100
Калашник А. И.	Модельные закономерности изменения гидромеханического состояния ограждающей дамбы хранилища горнопромышленных отходов.....	107
Банщикова Л. С., Калюжный И. Л.	Исследование болот в логистических целях с применением беспилотных летательных аппаратов.....	113
Артемкина Н. А.	Фенольные соединения и лигнин в растениях еловых и сосновых лесов в условиях промышленного воздушного загрязнения.....	120
Данилова А. Д., Королева Н. Е., Новаковский А. Б.	Отличия флоры и растительности гольцово-пустынного и горно-тундрового поясов на примере Хибинских и Ловозерских гор (Кольский полуостров).....	129

Russian Academy of Sciences

TRANSACTIONS

2/2022(1)

Kola Science Centre. Series: Natural Sciences and Humanities

Editor-in-Chief

S.V. Krivovichev, Academician of RAS,
Dr. Sc. (Geology & Mineralogy)

Deputy Editor-in-Chief

E.A. Borovichev, PhD (Biology)

Editorial Council:

G.G. Matishov, Academician of RAS, Dr. Sc. (Biology),
V.K. Zhiron, Cor. Member of RAS, Dr. Sc. (Biology),
A. I. Nikolaev, Cor. Member of RAS, Dr. Sc. (Engineering),
I.G. Tananaev, Cor. Member of RAS, Dr. Sc. (Chemistry),
F.D. Larichkin, Dr. Sc. (Economics),
E.D. Tereshchenko, Dr. Sc. (Physics and Mathematics),
A.S. Karpov, PhD (Engineering) — Executive Secretary

Editorial Board:

S.V. Krivovichev, Academician of RAS,
Dr. Sc. (Geology & Mineralogy),
G.G. Matishov, Academician of RAS, Dr. Sc. (Biology),
V.K. Zhiron, Cor. Member of RAS, Dr. Sc. (Biology),
V.V. Balaganskiy, Dr. Sc. (Geology & Mineralogy),
T.B. Bayanova, Dr. Sc. (Geology & Mineralogy),
S.G. Verigin, Dr. Sc. (History),
I.Yu. Vinokurova, Dr. Sc. (History),
V.G. Vorobjov, Dr. Sc. (Physics & Mathematics),
V.A. Dauvalter, Dr. Sc. (Geography),
V.V. Efimova, Dr. Sc. (History),
I.L. Zherebtsov, Dr. Sc. (History),
V.E. Ivanov, Dr. Sc. (Physics & Mathematics),
L.A. Ivanova, Dr. Sc. (Biology),
B.V. Kozelov, Dr. Sc. (Physics & Mathematics),
N.E. Kozlov, Dr. Sc. (Geology & Mineralogy),
N.A. Konstantinova, Dr. Sc. (Biology),
P.R. Makarevich, Dr. Sc. (Biology),
D.V. Makarov, Dr. Sc. (Engineering),
E.P. Martynova, Dr. Sc. (History),
V.A. Masloboev, Dr. Sc. (Engineering),
I.V. Mingalev, Dr. Sc. (Physics & Mathematics),
S.A. Nikonov, Dr. Sc. (History),
I.A. Razumova, Dr. Sc. (History),
A.A. Selin, Dr. Sc. (History),
Yu.P. Shabaev, Dr. Sc. (History),
N.Yu. Shmakova, Dr. Sc. (Biology),
Yu.V. Balabin, PhD (Physics & Mathematics),
V.B. Belakhovskiy, PhD (Physics & Mathematics),
E.A. Borovichev, PhD (Biology),
D.A. Davidov, PhD (Biology),
D.B. Denisov, PhD (Biology),
I.V. Zenkova, PhD (Biology),
K.S. Kazakova, PhD (History),
N.E. Koroleva, PhD (Biology),
O.V. Mingalev, PhD (Physics & Mathematics),
D.V. Moiseev, PhD (Geography),
S.V. Mudruk, PhD (Geology & Mineralogy),
K.G. Orlov, PhD (Physics & Mathematics),
E.A. Pivneva, PhD (History),
Yu.V. Fedorenko, PhD (Physics & Mathematics)

Executive Editors:

D.V. Makarov, Dr. Sc. (Engineering),
E.A. Borovichev, PhD (Biology)

14, Fersman str., Apatity, Murmansk region, 184209, Russia
Tel.: (81555) 79380. Fax: (81555) 76425
E-mail: ksc@ksc.ru. www.ksc.ru

CONTENTS

Makarov D. V.	On the 85-th anniversary since birthday of Viktor Nikolaevich Makarov.....	5
Chanturiya V. A., Masloboev V. A., Suvorova O. V., Vasileva T. N., Makarov D. V., Minenko V. G.	Justification of technologies for processing and reducing the environmental danger of waste from mining enterprises: the main results and prospects of scientific cooperation.....	9
Suvorova O. V., Manakova N. K.	Heat-insulating materials from mineral and man-made raw materials of the Kola Peninsula.....	20
Belogurova O. A., Savarina M. A., Sharai T. V.	Technogenic wastes of Kovdor GOK — raw resources for unshaped materials.....	30
Gerasimova L. G., Shchukina E. S., Kuzmich Y. V., Kiselev Y. G.	Obtaining fillers for building materials from raw sphene concentrate.....	41
Kalinkina E. V., Kalinkin A. M., Ivanova A. G., Kruglyak E. A., Gurevich B. I.	Composite mechanically activated binders based on power plant fly ash, calcite and two-water gypsum.....	50
Bastrygina S. V., Konokhov R. V.	Influence of silica-containing additives on strength properties of lightweight concrete on porous aggregate.....	58
Mayorov D. V., Kopkova E. K.	Investigation of the processes of thermal decomposition and rehydration of Mg-Al LDH obtained by solid-phase synthesis.....	67
Tyukavkina V. V., Tsyryatyeva A. V.	Aspects of the use of nanodispersed titanosilicate additives in the composition of the cement composition.....	75
Mayorov D. V.	Structural-surface and sorption properties of composite Zr-Ti-SiO ₂ sorbents based on mineral raw materials of the Kola peninsula for the extraction of non-ferrous metals and radionuclides from aqueous solutions.....	83
Kremenetskaya I. P., Mazukhinal S. I., Drogobuzhskaya S. V., Ivanova T. K.	Physical and chemical modeling of the ZnSO ₄ -CaO(MgO)-SiO ₂ -H ₂ O system.....	93
Isaeva L. G.	Cooperation in the use of waste from the mining and processing industry for the production of ameliorants and their use in the restoration of disturbed forest areas.....	100
Kalashnik A. I.	Model patterns of changes in hydrogeomechanical state of the mining waste storage barrier.....	107
Banshchikova L. S., Kalyuzhny I. L.	Research of swamps in logistic purposes using the unmanned aerial vehicles (UAVS).....	113
Artemkina N. A.	Phenolics and lignin in plants of spruce and pine forests under industrial air pollution.....	120
Danilova A. D., Koroleva, N. E. Novakovskiy A. B.	Differentiation of flora and vegetation of the tundra and fjell field in Khibiny and Lovozero massif (Kola Peninsula).....	129

Научная статья
УДК 666.952:691.327.32:666.9.017
doi:10.37614/2949-1185.2022.1.2.001

К 85-ЛЕТНЕМУ ЮБИЛЕЮ ВИКТОРА НИКОЛАЕВИЧА МАКАРОВА

Дмитрий Викторович Макаров

*Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра
Российской академии наук, Апатиты, Россия, Апатиты, Россия,
mdv_2008@mail.ru*

Аннотация

Статья посвящена 85-летию профессора Виктора Николаевича Макарова. Приведен краткий обзор его жизни и научной деятельности в области геологии, геоэкологии и строительного материаловедения.

Ключевые слова:

В. Н. Макаров, геология, геоэкология, материаловедение, история науки

Original article

ON THE 85TH ANNIVERSARY SINCE BIRTHDAY OF VIKTOR NIKOLAEVICH MAKAROV

Dmitry V. Makarov

*Institute of North Industrial Ecology Problems of the Kola Science Centre of the Russian Academy
of Sciences, Apatity, Russia, mdv_2008@mail.ru*

Abstract

The article is devoted to the 85th anniversary since birthday of Prof. Viktor Makarov. A brief review of the stages of his life and scientific activity in the fields of geology, geocology and building materials science is given.

Keywords:

V. N. Makarov, geology, geocology, materials science, history of science

5 сентября 2022 г. исполнилось 85 лет со дня рождения доктора технических наук, профессора Виктора Николаевича Макарова (5.09.1937 — 27.08.2004), известного ученого — геолога, специалиста в области строительного материаловедения и геоэкологии.

В Минске в семье Макаровых родился мальчик. Его отец, Николай Григорьевич, участник Великой Отечественной войны с первого дня, начальник хирургического отделения полевого подвижного госпиталя (военврач 2-го ранга, майор), награжден орденами Великой Отечественной войны II степени, Красной Звезды, медалью «За боевые заслуги», мама, Любовь Петровна (Бекаревич), учительница.

Во время войны в 1941–1944 гг. Виктор вместе с мамой и старшей сестрой Ниной находился в оккупации на занятой немцами территории Белорусской ССР в селе Дорогокупово Бешенковичского района Витебской области. После освобождения Белоруссии они вернулись в Минск.

В 1948 г. семья переехала на Украину, в Винницу, к новому месту службы отца. В 1954 г. Виктор с серебряной медалью окончил Винницкую мужскую русскую школу № 9. В том же году он поступил и в 1959-м с отличием окончил Криворожский горнорудный институт по специальности «Геология и разведка месторождений полезных ископаемых» (рис. 1).

По окончании вуза был оставлен в аспирантуре и работал в НИСе института, а уже в 1965 г. Виктор Николаевич успешно защитил диссертацию «Минералогия осадочных руд Яковлевского месторождения и особенности их хлоритизации» на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук.

В период с 1965 по 1975 гг. В. Н. Макаров работал в Геологическом институте Кольского филиала АН СССР сначала младшим, а затем старшим научным сотрудником, где занимался изучением структуры и минералогии ряда месторождений Печенгского рудного поля, разработкой методов оценки потенциальной рудоносности интрузивных тел с целью выбора первоочередных объектов поисковых работ и критериев на богатые разности медно-никелевых руд, исследованиями

по обоснованию возможностей повышения полноты и комплексности использования руд (рис. 2). Виктор Николаевич был участником открытия и освоения одного из месторождений Печенгского рудного поля. Предложил типизацию медно-никелевых месторождений мира, минералогическую классификацию медно-никелевых руд по обогатимости. В эти годы выходят в свет монографии «Хлориты из железисто-кремнистых и некоторых других рудных формаций» и «Оптимизация планирования работы медно-никелевых горно-обогатительных предприятий» в соавторстве с Р. М. Гамбергом, Э. И. Макаровой и Ю. А. Траубе.



Рис. 1. Виктор Николаевич Макаров — выпускник школы (слева) и вуза

Рис. 2. Во время полевых исследований на месторождениях медно-никелевых руд Печенги, начало 1970-х гг.

С 1975 по 1981 гг. В. Н. Макаров работал доцентом, а затем заведующим кафедрой в Ивановском энергетическом институте. Был в числе основных организаторов и с 1981 по 1987 гг. первым ректором Ивановского инженерно-строительного института (ныне — Институт архитектуры, строительства и транспорта в составе Ивановского государственного политехнического университета) (рис. 3).



Рис. 3. Встреча первых выпускников-строителей (курс 1980 года) с преподавателями, Иваново, 2000 г. Второй слева в нижнем ряду В. Н. Макаров

В 1981 г. опубликована монография «Геология, магматизм и оруденение Печенгского рудного поля», в состав авторского коллектива которой входил Виктор Николаевич.

С 1987 г. и до конца жизни В. Н. Макаров работал в Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра АН СССР (РАН) ведущим научным сотрудником, заведующим Отделом технологии строительных материалов, заместителем директора по научной работе, входил в состав Президиума Кольского научного центра РАН (рис. 4).



Рис. 4. Виктор Николаевич с сотрудницами лаборатории минерального сырья и силикатного синтеза Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья, Апатиты, конец 1990-х гг.

В 1994 г. Виктор Николаевич защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора технических наук «Оценка и управление качеством горнопромышленных отходов при переработке их в строительные материалы» в диссертационном совете Института проблем комплексного освоения недр РАН. В этой работе на основе детального анализа основных закономерностей формирования физико-химических свойств отходов горнопромышленного комплекса, их природной и техногенной неоднородности были разработаны принципы определения областей возможного применения, технические требования и технологические решения по рациональному использованию горнопромышленных отходов и управлению их качеством в процессе добычи и переработки основного полезного ископаемого.

Итоги исследований и перспективы дальнейшей работы отражены в двухтомнике «Экологические проблемы хранения и утилизации горнопромышленных отходов». В 1999 г. В. Н. Макарову было присвоено ученое звание профессора.

Из последних лет разработок В. Н. Макарова следует отметить классификацию горнопромышленных отходов по степени их экологической опасности с выделением первоочередных объектов для утилизации. Под его руководством созданы технологии переработки силикатных компонентов техногенных месторождений в строительные и технические материалы: стекла, стеклокристаллические и керамические материалы, минеральное волокно, теплоизоляционные материалы, конструкционные материалы и изделия из них. Разработаны методы получения из техногенных отходов материалов экологического назначения — мелиорантов для восстановления поврежденных кислотными дождями лесных экосистем. Предложен метод геотехнологической переработки некондиционного сульфидного рудного материала, содержащего тяжелые металлы. Научно обосновано использование искусственных геохимических барьеров для очистки стоков и осаждения тяжелых металлов, разработаны методы очистки воды природных водоемов.

Полученные результаты опубликованы в целом ряде значимых работ, среди которых можно выделить монографии «Математическое описание некоторых свойств расплавов базальтового состава»

и «Экологические и технологические проблемы переработки техногенного сульфидсодержащего сырья» в соавторстве с академиками Российской академии наук В. Т. Калининским и В. А. Чантурия.

Отличительной чертой стиля работы Виктора Николаевича было стремление к творческому сотрудничеству с исследователями и производственниками. Достаточно отметить многолетние совместные работы с Институтом проблем комплексного освоения недр РАН, Институтом проблем промышленной экологии Севера, Горным и Геологическим институтами КНЦ РАН, комбинатами «Печенганикель» и «Североникель», «Апатит» и Ковдорским ГОКом.

Виктор Николаевич Макаров основал геоэкологическое направление в исследованиях Института химии КНЦ РАН. Он автор более 400 научных трудов, в том числе 17 монографий и 40 изобретений. Активно участвовал в подготовке научных кадров, был заместителем председателя диссертационного совета ИХТРЭМС КНЦ РАН по присуждению ученой степени доктора наук. Под его руководством защищено 11 кандидатских диссертаций.

Научная деятельность Виктора Николаевича получила высокую оценку: он награжден орденом «Дружбы» и медалью «Ветеран труда». Кроме того, Постановлением Президиума РАН от 21 октября 2008 г. В. Т. Калининскому, В. А. Чантурия и В. Н. Макарову (посмертно) за цикл работ «Научные основы снижения экологической опасности горнопромышленных отходов и разработка эффективных технологий их утилизации» была присуждена Премия им. В. А. Коптюга.

Информация об авторе

Д. В. Макаров — доктор технических наук, директор, <https://orcid.org/0000-0003-0097-6583>.

Information about the author

D. V. Makarov — Dr. Sci. (Engineering), Director, <https://orcid.org/0000-0003-0097-6583>.

Статья поступила в редакцию 10.09.2022; одобрена после рецензирования 15.09.2022; принята к публикации 15.09.2022.
The article was submitted 10.09.2022; approved after reviewing 15.09.2022; accepted for publication 15.09.2022.

Научная статья
УДК 666.952:691.327.32:666.9.017
doi:10.37614/2949-1185.2022.1.2.002

ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ И СНИЖЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ ОТХОДОВ ГОРНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ: ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ НАУЧНОГО СОТРУДНИЧЕСТВА

**В. А. Чантурия¹, В. А. Маслобоев², О. В. Суворова³, Т. Н. Васильева⁴, Д. В. Макаров^{5✉},
В. Г. Миненко⁶**

^{1.} *Институт проблем комплексного освоения недр Российской академии наук, Москва, Россия*

^{2.} *Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра
Российской академии наук, Апатиты, Россия*

^{3.} *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*
Автор, ответственный за переписку: Дмитрий Викторович Макаров, mdv_2008@mail.ru

Аннотация

Представлены результаты многолетнего научного сотрудничества двух институтов Кольского научного центра РАН — Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева (ИХТРЭМС КНЦ РАН) и Института проблем промышленной экологии Севера (ИППЭС КНЦ РАН) с Институтом проблем комплексного освоения недр РАН (ИПКОН РАН). Совместные работы начались 25 лет назад под руководством д. т. н. Виктора Николаевича Макарова (ИХТРЭМС КНЦ РАН) и академика Валентина Алексеевича Чантурия (ИПКОН РАН), позднее в них стали принимать участие сотрудники ИППЭС КНЦ РАН под руководством д. т. н. Владимира Алексеевича Маслобоева. В результате совместной деятельности созданы научные основы снижения экологической опасности горнопромышленных отходов и ряд технологий их утилизации. В настоящее время исследования продолжаются.

Ключевые слова:

сульфидсодержащие горнопромышленные отходы, электрохимические свойства сульфидов, извлечение цветных металлов, искусственные геохимические барьеры, очистка сточных вод, получение строительных материалов

Original article

JUSTIFICATION OF TECHNOLOGIES FOR PROCESSING AND REDUCING THE ENVIRONMENTAL DANGER OF WASTE FROM MINING ENTERPRISES: THE MAIN RESULTS AND PROSPECTS OF SCIENTIFIC COOPERATION

V. A. Chanturiya¹, V. A. Masloboev², O. V. Suvorova³, T. N. Vasileva⁴, D. V. Makarov^{5✉}, V. G. Minenko⁶

^{1.} *Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

^{2.} *Institute of North Industrial Ecology Problems of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

^{3.} *I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*
Corresponding author: Dmitry V. Makarov, mdv_2008@mail.ru

Abstract

The results of long-term scientific cooperation between two institutes of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences — I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials (ICTREMR KSC RAS) and Institute of North Industrial Ecology Problems (INEP KSC RAS) with Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources Russian Academy of Sciences (ICEMR RAS). Joint work began 25 years ago under the leadership of Dr. Sci. Tech. Victor Nikolaevich Makarov (ICTREMR KSC RAS) and Academician Valentin Alekseevich Chanturiya (ICEMR RAS), later employees of the INEPS KSC RAS under the guidance of Dr. Sci. Tech. Vladimir Alekseevich Masloboev began to take part in these works. As a result, scientific bases have been developed for reducing the environmental hazard of mining waste and a number of technologies for its disposal. Research is currently ongoing.

Keywords:

sulfide-containing mining waste, electrochemical properties of sulfides, non-ferrous metals recovery, artificial geochemical barriers, wastewater treatment, obtaining building materials

Введение

Научное сотрудничество коллектива Отдела технологии строительных материалов ИХТРЭМС КНЦ РАН под руководством д. т. н. Виктора Николаевича Макарова с учеными-обогапителями ИПКОН РАН под руководством академика Валентина Алексеевича Чантурия началось в 1997 г., 25 лет назад. Несколько позднее к исследованиям подключились сотрудники ИППЭС КНЦ РАН под руководством д. т. н. Владимира Алексеевича Маслобоева. Совместная деятельность продолжается и в настоящее время.

За этот период достигнут ряд значимых научных результатов:

разработана классификация сульфидсодержащих отходов горнопромышленного комплекса по типу минеральных ассоциаций;

- исследованы электрохимические свойства сульфидов, изучено влияние процессов окисления минералов при хранении отходов на их технологические свойства и, как техногенных месторождений, на окружающую среду;

- разработаны способы извлечения цветных металлов из бедных медно-никелевых руд и отходов горнопромышленного комплекса;

- предложена классификация искусственных геохимических барьеров и разработаны методы очистки сточных вод горных предприятий с их использованием;

- получены высококачественные керамические строительные материалы и эффективные сорбенты тяжелых металлов из электрохимически модифицированного сапонита — продукта обесшламливания оборотных вод АО «Севералмаз».

Признанием вклада ученых в решение геоэкологических проблем стало присуждение в 2006 г. академиком В. Т. Калининскому, В. А. Чантурия и д. т. н. В. Н. Макарову премии РАН им. В. А. Коптюга за цикл работ «Научные основы снижения экологической опасности горнопромышленных отходов и разработка технологий их утилизации».

В данной статье представлены результаты совместных исследований сотрудников ИПКОН РАН, ИХТРЭМС и ИППЭС КНЦ РАН в области снижения экологической опасности отходов горных предприятий и разработки методов их переработки.

Классификация сульфидсодержащих отходов горнопромышленного комплекса и изучение электрохимических свойств сульфидных минералов

На основе анализа 143 литературных источников и результатов собственных исследований предложена классификация сульфидсодержащих техногенных отходов по типу возможных минеральных ассоциаций [Чантурия и др., 2000б]. Проанализированы составы руд 454 месторождений России, Украины, Казахстана, США, Канады, ЮАР, Австралии и др., в том числе 410 сульфидных (98 медных, 95 полиметаллических, 72 месторождения серебра, 69 сульфидных медно-никелевых и никелевых, 29 ртутных, 19 молибденовых и медно-молибденовых, 18 месторождений золота, 8 платины, а также сурьмы и висмута). Установлено, что по соотношению сульфидов и нерудных минералов в составе горнопромышленных отходов все месторождения подразделяются на две неравные группы. Первая группа (около 10 % от общего числа) — месторождения, в составе руд которых преобладают сульфиды железа (пирит). Хвосты обогащения таких руд характеризуются высоким содержанием сульфидов. К этой группе относятся колчеданные руды (медные, медно-цинковые, полиметаллические). Высокое содержание сульфидов в хвостах приводит к формированию кислого дренажа и интенсивной миграции тяжелых, токсичных металлов. Эти факторы определяют экологическую опасность первой группы отходов. Вторую группу образуют месторождения, в хвостах обогащения руд которых содержания сульфидов не превышают доли процента или нескольких процентов. В этом случае возможность и интенсивность кислого дренажа, соотношение сульфат- и гидрокарбонат-ионов в поровых растворах хвостов будут определяться составом нерудных минералов.

Кроме типа минеральной ассоциации механизм и кинетика окисления сульфидов определяются гидрологическими условиями хранения горнопромышленных отходов, типом климата, геохимическим ландшафтом территории, структурой руды или породы, степенью дисперсности продукта [Чантурия и др., 1999, 2005].

Сульфидные минералы цветных металлов относятся к полупроводникам, что обуславливает их окисление по механизму гальванической коррозии. На минеральной поверхности существуют как анодные, так и катодные участки.

При флотационном обогащении руд данные об электрохимических свойствах сульфидов позволяют оптимизировать режимы электрохимической обработки минеральных суспензий для управления процессами адсорбции собирателей [Чантурия, 1985; Чантурия, Вигдергауз, 2008].

Исследования особенностей электрохимического поведения сульфидов в различных электролитах дают возможность установить лимитирующие стадии процессов окисления и растворения и, как следствие, за счет управления процессом окисления пульпы добиться искомого технологического результата — интенсификации выщелачивания сульфидных руд и концентратов цветных металлов.

Электрохимическое поведение сульфидов необходимо учитывать для прогноза генерации кислого дренажа и миграции цветных металлов при хранении отвалов вскрышных пород, хвостов обогащения и шлаков цветной металлургии.

Последовательность окисления сульфидных минералов будет определяться их электродными потенциалами [Особенности процессов..., 1998; Калинин и др., 2001]. В наших исследованиях моделировали насыщенные кислородом растворы в зоне аэрации хвостохранилища. Растворы с недостатком кислорода моделировали зону хвостохранилища ниже уровня оборотных вод. Использованы растворы H_2SO_4 , $FeSO_4$ и $FeCl_3$, а также K_2CO_3 . Сульфатные и карбонатные растворы моделируют техногенные продукты первой и второй групп отходов. Раствор хлорида железа (III) выбран вследствие его широкого применения в процессах выщелачивания сульфидных концентратов.

Последовательность окисления сульфидных минералов в кислых средах, определенная исходя из ряда электродных потенциалов, сохраняется независимо от концентрации кислорода в растворе, но изменяется при переходе от раствора серной кислоты к раствору $FeCl_3$. В растворе H_2SO_4 образуются: железистый сфалерит, галенит, пентландит, пирротин, пирит; в растворе $FeCl_3$ — галенит, пентландит, железистый сфалерит, пирит, халькопирит, пирротин. В растворе K_2CO_3 получен следующий ряд минералов: галенит, пирротин, пентландит, халькопирит, пирит.

Таким образом, в кислых средах в первую очередь будут подвержены окислению сфалерит и галенит, а в щелочных — галенит и пирротин.

Насыщение раствора кислородом приводит к смещению стационарных потенциалов (потенциалов коррозии) сульфидов в анодную область. Величина сдвига потенциала, скорость окисления минералов и состав образующихся продуктов окисления будут определяться различиями в гидродинамических условиях и концентрацией окислителя. На выведенных из эксплуатации и действующих хвостохранилищах создаются принципиально разные условия электрохимического окисления сульфидов [Калинин и др., 2001]. В условиях хвостохранилищ, выведенных из эксплуатации, из-за лучшей аэрации и насыщения кислородом поровых растворов происходит сдвиг потенциалов коррозии минералов в анодную область, увеличение скорости окисления сульфидов и, как следствие, интенсивности загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами. Нахождение сростков сульфидов в растворе электролита приводит к тому, что скорость окисления электроположительного минерала замедляется, а электроотрицательного ускоряется. Эти закономерности подтверждены микро- и спектроскопическими методами [Чантурия и др., 1999а; Калинин и др., 2001; Surface oxidation..., 2000].

Изучение электрохимического окисления сульфидов в карбонатных растворах методами циклической вольтамперометрии и потенциостатического электролиза позволило диагностировать поверхностные фазы, определить потенциалы окисления минералов с образованием элементарной серы, тиосульфат-, сульфит- и сульфат-ионов [Чантурия и др., 1999б; Макаров и др., 1999, 2004].

Исследования сульфидсодержащих хвостов обогащения медно-никелевых руд

Проведено подробное исследование инженерно-геологического состояния и гипергенных преобразований сульфидсодержащих хвостохранилищ Мурманской области с оценкой их потенциальной экологической опасности и свойств хвостов как техногенного сырья [Чантурия и др., 1999; Изменение содержания..., 2004, Потенциальная экологическая..., 2005, Содержания..., 2006;

Формы нахождения..., 2004; Исследование гипергенных..., 2005]. Показано, что в процессе гипергенеза при длительном хранении хвостов происходит изменение соотношений силикатной и сульфидной форм никеля за счет выщелачивания сульфидов, миграции никеля в составе сульфатных растворов и осаждения его химически активными гидросиликатами. Несмотря на то, что рН поровых растворов в среднем выше 8, концентрации тяжелых металлов в них достаточно высоки и представляют реальную угрозу окружающей среде более чем через 30 лет после завершения эксплуатации хвостохранилища [Формы нахождения..., 2004].

Наблюдения на техногенных объектах и проведенные специально эксперименты показали, что в случаях, когда нерудные минералы характеризуются низкой химической активностью, наблюдается снижение селективности флотации сульфидных минералов. Пирротин становится наиболее флотоактивным минералом, что обусловлено образованием на его поверхности элементарной серы. Суммарные потери никеля и меди с увеличением времени хранения руды возрастают, в основном за счет образования растворимых сульфатов. При наличии в составе хвостов кальцита и других химически активных минералов после длительного хранения частично депрессируются как сульфиды никеля и меди, так и пирротин, тогда как флотация нерудных минералов несколько повышается и становится сопоставимой с флотацией пирротина [Изменение технологических..., 2000; Влияние условий..., 2002; The effect..., 2004]. Данный факт обусловлен образованием гидроксидов железа на поверхности сульфидных зерен при увеличении рН и окислением элементарной серы до сульфат-ионов. Образующиеся пленки гидроксидов железа на поверхности сульфидов изменяют кинетику сорбции ксантогената. Наблюдается изменение технологических свойств и нерудных минералов, то есть увеличивается их дисперсность, возрастает удельная поверхность, снижается контрастность свойств [Содержания..., 2006].

Таким образом, процессы гипергенеза снижают ценность техногенного сырья. С другой стороны, присутствие сульфидов в хвостах ограничивает возможность утилизации силикатной составляющей в строительные материалы, однако экологическая опасность хвостов сохраняется на протяжении десятков лет.

При вовлечении в переработку техногенных руд часто приходится разрабатывать нетрадиционные технологические подходы с учетом специфики свойств минералов. В частности, были предложены способы переработки техногенного сульфидного сырья методами физико-химической геотехнологии [Патент 2274743; Патент 2338063; Патент 2502869].

Использование природного и техногенного сырья как искусственных геохимических барьеров для технологических и экологических целей

Для очистки сточных вод горных предприятий от загрязнения перспективно использование искусственных геохимических барьеров [Artificial geochemical..., 2011].

В рамках работы по этому направлению на первом этапе были проведены исследования нейтрализующей способности нерудных минералов [Чантурия и др., 2000а; Макаров, Макаров, 2000]. Установлено, что нейтрализующая способность зависит не только от состава минерала, но и от степени дисперсности, относительного объема образующейся при этом твердой фазы и времени взаимодействия [Влияние крупности..., 2003]. На основе полученных результатов были разработаны научные основы создания искусственных геохимических барьеров для очистки сточных и природных вод от загрязнения и осаждения растворенных цветных металлов. Предложена классификация геохимических барьеров по их происхождению, способу получения, применения и направлению использования [Geochemical barriers..., 2014].

Кроме использования химически активных пород и минералов, в ряде случаев эффективно применение их смесей [Artificial geochemical..., 2011]. Так, нами исследована смесь серпентина и карбонатита. В динамических условиях при фильтрации через слой этих минералов сульфатных растворов никеля и меди получены богатые концентраты по никелю и меди (более 10 %). При моделировании возможности использования искусственного геохимического барьера для очистки природных водоемов была взята вода находящегося в зоне влияния комбината «Североникель», АО «Кольская ГМК», оз. Нюдъявр, содержащая, мкг/л: никеля — 389, меди — 53,7, железа — 264,

уровень pH — 6,8. При соотношении Т : Ж, равном 1:200, остаточные концентрации металлов в воде не превышали ПДК для рыбохозяйственных водоемов [Artificial geochemical..., 2011].

Имеются примеры успешного использования продуктов и отходов химико-металлургической переработки руд и концентратов, например, аморфного кремнезема — крупнотоннажного побочного продукта кислотной переработки многих руд и концентратов (нефелинового, эвдиалитового и др.) [Artificial geochemical..., 2011]. В наших экспериментах использована смесь активного кремнезема и карбонатита в соотношении 1 : 1. Применение активного кремнезема в составе барьера обеспечивает образование осадка основных гидросиликатов цветных металлов, в частности, никеля и кобальта. Карбонатит в составе барьера играет роль регулятора среды, нейтрализуя образующуюся при синтезе гидросиликатов серную кислоту и обеспечивая устойчивую щелочную реакцию растворов. Установлено, что использование данного барьера позволяет получать концентраты, содержащие до 25 % никеля и меди. Эффективен данный барьер и в технологиях очистки природных и сточных вод [Патент 2259956].

Перспективным материалом для создания геохимических барьеров являются термоактивированные хвосты обогащения медно-никелевых руд Печенгского рудного поля [Artificial geochemical..., 2011].

Смесь брусита и кальцита, полученных при кислотной переработке хвостов обогащения вермикулитовых или медно-никелевых руд, эффективно применена нами в качестве искусственного геохимического барьера для очистки воды от ионов никеля, меди и железа [Geochemical barriers..., 2014]. Термоактивация сорбента при 500 °С приводит к существенному увеличению показателей извлечения металлов. Данный барьер может быть применен как для их селективного осаждения, так и для полной очистки сточных вод.

Сорбционные геохимические барьеры были использованы для очистки сточных вод от ионов фтора, приоритетного загрязнителя рудника «Карнасурт» ООО «Ловозерский ГОК» [Removal of fluoride..., 2020]. Эксперименты показали, что сорбенты на основе смеси брусита и кальцита снижают концентрацию фтора до ПДК при относительно большом соотношении сорбент : вода. С учетом большого объема сточных вод такие соотношения трудно реализовать на производстве, следовательно, целесообразно использовать эти сорбенты в меньших количествах для предварительной обработки сточных вод. Если избежать вторичного загрязнения поступающих в рудник условно чистых дренажных вод за счет перехвата их до загрязнения в выработках, то можно на 70 % снизить объем сточных вод, подвергаемых процессу очистки. Данная технология позволяет очищать воды с более высокими концентрациями загрязняющих веществ на относительно малых объемах в отработанных пространствах рудника. Двухцикловая схема очистки была опробована с использованием шахтной воды рудника «Карнасурт». Для доочистки можно применять традиционные реагенты, например, хлорид алюминия.

Использование хвостов обогащения и шлаков для получения керамических материалов и сорбентов

Получение строительных материалов на основе отходов горнопромышленного комплекса является актуальным и востребованным. Наиболее традиционное направление — производство дорожного щебня, крупного и мелкого инертных заполнителей бетонов из вскрышных пород, хвостов обогащения и шлаков. В этом случае минералы отходов не претерпевают каких-либо существенных преобразований состава и свойств.

В меньшей степени освоено получение строительных материалов, производство которых сопровождается глубокими физико-химическими преобразованиями слагающих отходы минералов, в частности, керамических стеновых, облицовочных и тротуарных изделий, теплоизоляционных пеностекол и пенокерамики [Мелконян и др., 2016].

Сырье для таких материалов может содержаться и в водах предприятий горнопромышленного комплекса. Так, из электрохимически модифицированного сапонита — продукта обесшламливания оборотных вод предприятий АО «Севералмаз» — получены высококачественные керамические строительные материалы [Electrochemical modification..., 2017].

В ИПКОН РАН был разработан эффективный электрохимический метод обесшламливания оборотных вод предприятий АО «Севералмаз» с извлечением сапонитсодержащего продукта [Миненко, 2014]. Использование электрохимически модифицированного сапонита для получения высококачественных керамических строительных материалов с улучшенными физико-механическими и декоративными характеристиками, в сравнении с материалами из исходного продукта, обеспечивает более высокую прочность на сжатие и изгиб: в 1,4–1,7 и 1,3–3,3 раза соответственно. Прочностные характеристики образцов (прочность на сжатие — от 35 до 80,9 МПа, на изгиб — от 8 до 26,7 МПа) в диапазоне температур обжига от 800 до 1000 °С отвечают показателям высокомарочного керамического кирпича марки М 300 [Electrochemical modification..., 2017; Пат. РФ № 2640437].

Установлено, что сапонитсодержащий продукт, полученный методом электрохимической сепарации техногенных вод, обладает высокой сорбционной емкостью по отношению к ионам тяжелых металлов. Механизм сорбции различных ионов никеля, меди, кобальта, цинка, марганца, стронция, молибдена на модифицированных гранулированных сапонитсодержащих продуктах заключается не только в ионном обмене с замещением щелочных и щелочноземельных металлов, но и в образовании новых металлосодержащих фаз. Термоактивация продукта при 750 °С повышает его сорбционную емкость [Миненко, 2021].

Заключение

Показана высокая эффективность научного сотрудничества академических институтов в области снижения экологической опасности горнопромышленных отходов и разработки технологий их утилизации.

Получены новые научные знания в области взаимосвязи физико-химических свойств и химической активности сульфидных и нерудных минералов с процессами их растворения в природных и техногенных водах, воздействия на фазовый состав и технологические свойства основных минералов медно-никелевых руд, влияния отходов горно-обогатительного производства на состояние окружающей среды и возможность их использования в определенном сочетании с учетом специфических свойств минералов в качестве искусственных геохимических барьеров для очистки природных и техногенных вод и получения из отходов дополнительной продукции высокого качества.

Основные направления дальнейшего научного сотрудничества на ближайшую перспективу:

- разработка комбинированных обогатительно-гидрометаллургических методов переработки хвостов обогащения и шлаков медно-никелевого производства;
- получение конструкционных и теплоизоляционных пеностекол и пенокерамики на основе сапонитсодержащих продуктов;
- разработка комбинированных методов очистки сточных вод предприятий горно-металлургического комплекса.

Список источников

1. Влияние крупности материала на растворимость и нейтрализующую способность карбонатных минералов / В. Н. Макаров [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. 2003. Т. 11, № 4. С. 627–632.
2. Влияние условий хранения на изменение свойств медно-никелевых техногенных продуктов / В. А. Чантурия [и др.] // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2002. № 6. С. 96–102.
3. Изменения содержания Ni, Cu, Co, Fe, Mg в хвостах обогащения медно-никелевых руд в процессе их хранения / В. Н. Макаров [и др.] // Инженерная экология. 2004. № 1. С. 18–28.
4. Изменение технологических свойств техногенного сульфидсодержащего сырья в процессе хранения / В. А. Чантурия [и др.] // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2000. № 3. С. 108–114.
5. Исследование гипергенных процессов в хвостах обогащения сульфидных медно-никелевых руд / В. Т. Калинин [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. № 4. С. 515–519.

6. *Калинников В. Т., Макаров Д. В., Макаров В. Н.* Последовательность окисления сульфидных минералов на действующих и выведенных из эксплуатации хранилищах горнопромышленных отходов // Теоретические основы химической технологии. 2001. Т. 35, № 1. С. 68–72.
7. *Макаров Д. В., Васильева Т. Н., Макаров В. Н.* Электрохимическое окисление халькопирита в щелочных растворах // Журнал прикладной химии. 1999. Т. 72, № 3. С. 406–409.
8. *Макаров Д. В., Макаров В. Н.* Взаимодействие нерудных минералов горнопромышленных отходов с водорастворимыми продуктами окисления сульфидов железа // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. Т. 8, № 6. С. 829–835.
9. *Макаров Д., Форшинг В., Макаров В.* Электрохимическое окисление пентландита в карбонатной среде // Электрохимия. 2004. Т. 40, № 46. С. 462–465.
10. *Мелконян Р. Г., Макаров Д. В., Суворова О. В.* Экологические проблемы использования техногенного сырья в производстве стекла и керамики. Апатиты: КНЦ РАН, 2016. 224 с.
11. *Миненко В. Г.* Исследование сорбционных свойств модифицированного сапонита при очистке техногенных вод от тяжелых металлов // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2021. № 2. С. 132–140.
12. *Миненко В. Г.* Обоснование и разработка электрохимического метода извлечения сапонита из оборотных вод предприятий ОАО «Севералмаз» // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2014. № 3. С. 180–186.
13. Особенности процессов окисления сульфидов меди, никеля и железа в заскладированных горнопромышленных отходах / В. А. Чантурия [и др.] // Цветные металлы. 1998. № 8. С. 14–18.
14. Патент 2259956 Рос. Федерация. Способ очистки воды от ионов тяжелых металлов / В. Н. Макаров, Д. В. Макаров, А. С. Луговская, В. Т. Калинин. Оpubл. 10.09.2005, Бюл. № 25.
15. Патент 2274743 Рос. Федерация. Способ геотехнологической переработки некондиционного сульфидного рудного материала, содержащего тяжелые металлы / В. Н. Макаров, В. А. Чантурия, Д. В. Макаров, Т. Н. Васильева. Оpubл. 20.04.2006, Бюл. № 11.
16. Патент 2338063 Рос. Федерация. Способ геотехнологической переработки некондиционного сульфидного рудного материала, содержащего тяжелые металлы / Д. В. Макаров, В. А. Чантурия, А. А. Нестерова. Оpubл. 10.11.2008, Бюл. № 31.
17. Патент 2502869 Рос. Федерация. Способ геотехнологической переработки некондиционного сульфидного рудного материала, содержащего цветные металлы и железо / В. А. Чантурия, В. А. Маслобоев, Д. В. Макаров, Д. П. Нестеров, С. И. Мазухина, А. В. Светлов. Оpubл. 27.12.2013, Бюл. № 36.
18. Патент 2640437 Рос. Федерация. Способ изготовления керамических стеновых изделий и плитки / В. А. Чантурия, В. А. Маслобоев, В. Г. Миненко, А. Л. Самусев, Д. В. Макаров, О. В. Суворова. Оpubл. 09.01.2018, Бюл. № 1.
19. Потенциальная экологическая опасность выведенных из эксплуатации хранилищ хвостов обогащения медно-никелевых руд / В. Н. Макаров [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13, № 1. С. 85–93.
20. Содержания Ni, Cu, Co, Fe, MgO в поровых растворах хвостов обогащения медно-никелевых руд после их длительного хранения / В. Н. Макаров [и др.] // Геоэкология. 2006. № 2. С. 136–142.
21. *Чантурия В. А., Вигдергауз В. Е.* Электрохимия сульфидов. Теория и практика флотации. М.: Руда и металлы, 2008. 272 с.
22. *Чантурия В. А., Макаров В. Н., Макаров Д. В.* Изменение нерудных минералов горнопромышленных отходов в процессе хранения под воздействием минеральных кислот // Инженерная экология. 2000а. № 1. С. 31–40.
23. *Чантурия В. А., Макаров В. Н., Макаров Д. В.* Классификация горнопромышленных отходов по типу минеральных ассоциаций и характеру процессов окисления сульфидов // Геоэкология. 2000б. № 2. С. 136–143.
24. *Чантурия В. А., Макаров В. Н., Макаров Д. В.* Особенности гипергенных процессов в заскладированных горнопромышленных отходах // Инженерная экология. 1999. № 4. С. 2–9.

25. Чантурия В. А., Макаров В. Н., Макаров Д. В. Экологические и технологические проблемы переработки техногенного сульфидсодержащего сырья. Апатиты: КНЦ РАН, 2005. 218 с.
26. Чантурия В. А. Научные основы электрохимической технологии процессов обогащения минерального сырья // Вестник АН СССР. 1985. № 9. С. 39–47.
27. Формы нахождения никеля в лежалых хвостах обогащения медно-никелевых руд / В. А. Чантурия [и др.] // Доклады РАН. 2004. Т. 399, № 1. С. 104–106.
28. Электрохимическое окисление пирротина в щелочной среде / В. А. Чантурия [и др.] // Электрохимия. 1999. Т. 35, № 7. С. 852–857.
29. Artificial geochemical barriers for additional recovery of non-ferrous metals and reduction of ecological hazard from the mining industry waste / V. Chanturiya [et al.] // J. Environmental Sci. and Health. Part A. 2011. Vol. 46, No. 13. P. 1579–1587.
30. Electrochemical modification of saponite for manufacture of ceramic building materials / V. Chanturiya [et al.] // Applied Clay Sci. 2017. Vol. 135. P. 199–205.
31. Geochemical barriers for environmental protection and of recovery of nonferrous metals / V. Chanturiya [et al.] // J. Environmental Sci. and Health, Part A. 2014. Vol. 49, No. 12. P. 1409–1415.
32. Removal of fluoride ions from the mine water / E. Krasavtseva [et al.] // J. Polish Mineral Engineering Society (Inzynieria Mineralna). 2020. Vol. 2, No. 1 (45). P. 71–74.
33. Surface oxidation of synthetic pyrrhotite during wetting-drying treatment / A. M. Kalinkin [et al.] // Environmental Engineering Science. 2000. Vol. 17, No. 6. P. 329–335.
34. The effect of crystallochemical peculiarities of nickel sulphide minerals on flotation of copper-nickel ore / V. Chanturiya [et al.] // Intern. J. Mineral Processing. 2004. Vol. 74, No. 1–4. P. 289–301.

References

1. Makarov V. N., Korytnaya O. P., Lugovskaya A. S., Vasil'eva T. N., Makarov D. V. Vliyaniye krupnosti materiala na rastvorimost' i neytralizuyushchuyu sposobnost' karbonatnykh mineralov [The effect of material size on the solubility and neutralizing ability of carbonate minerals]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya* [Chemistry for Sustainable Development], 2003, Vol. 11, No. 4, pp. 627–632 (In Russ.).
2. Chanturiya V. A., Makarov V. N., Makarov D. V., Vasil'eva T. N., Pavlov V. V., Trofimenko T. A. Vliyaniye usloviy khraneniya na izmeneniye svoystv medno-nikelevykh tekhnogennykh produktov [The influence of storage conditions on the change in the properties of copper-nickel technogenic materials]. *Fiziko-tekhnicheskiye problemy razrabotki poleznykh iskopayemykh* [Journal of Mining Science], 2002, No. 6, pp. 96–102 (In Russ.).
3. Makarov D. V., Makarov V. N., Vasil'eva T. N., Farvazova E. R. Izmeneniya sodержaniya Ni, Cu, Co, Fe, Mg v khvostakh obogashcheniya medno-nikelevykh rud v protsesse ikh khraneniya [Changes in the content of Ni, Cu, Co, Fe, Mg in the tailings of the enrichment of copper-nickel ores during their storage]. *Inzhenernaya ekologiya* [Engineering Ecology], 2004, No. 1, pp. 18–28 (In Russ.).
4. Chanturiya V. A., Makarov D. V., Trofimenko T. A., Makarov V. N., Vasil'eva T. N. Izmeneniye tekhnologicheskikh svoystv tekhnogenogo sul'fidsoderzhashchego syr'ya v protsesse khraneniya [Change in technological properties of technogenic sulfide-contained raw material in the storage process]. *Fiziko-tekhnicheskiye problemy razrabotki poleznykh iskopayemykh* [Journal of Mining Science], 2000, No. 3, pp. 108–114 (In Russ.).
5. Kalinnikov V. T., Makarov V. N., Mazukhina S. I., Makarov D. V., Masloboev V. A. Issledovaniye gipergennykh protsessov v khvostakh obogashcheniya sul'fidnykh medno-nikelevykh rud [Study of hypergene processes in tailings of enrichment of sulfide copper-nickel ores] *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya* [Chemistry for Sustainable Development], 2005, No. 4, pp. 515–519 (In Russ.).
6. Kalinnikov V. T., Makarov D. V., Makarov V. N. Posledovatel'nost' okisleniya sul'fidnykh mineralov na deystvuyushchikh i vyvedennykh iz ekspluatatsii khranilishchakh gornopromyshlennykh otkhodov [Oxidation sequence of sulfide minerals in operating and out-of-service mine waste storage]. *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii* [Theoretical Foundations of Chemical Engineering], 2001. Vol. 35, No 1, pp. 68–72 (In Russ.).

7. Makarov D. V., Vasil'eva T. N., Makarov V. N. Elektrokhimicheskoye okisleniye khal'kopirita v shchelochnykh rastvorakh [Electrochemical oxidation of chalcopyrite in alkaline solutions]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 1999, Vol. 72, No. 3, pp. 406–409 (In Russ.).
8. Makarov D. V., Makarov V. N. Vzaimodeystviye nerudnykh mineralov gornopromyshlennykh otkhodov s vodorastvorimymi produktami okisleniya sul'fidov zheleza [Interaction of non-metallic minerals of mining waste with water-soluble products of oxidation of iron sulfides]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya* [Chemistry for Sustainable Development], 2000, Vol. 8, No. 6, pp. 829–835 (In Russ.).
9. Makarov D. V., Forsling V., Makarov V. N. Elektrokhimicheskoye okisleniye pentlandita v karbonatnoy srede [Electrooxidation of pentlandite in a carbonate solution]. *Elektrokhimiya* [Russian Journal of Electrochemistry], 2004, Vol. 40, No. 4, pp. 462–465 (In Russ.).
10. Melkonyan R. G., Makarov D. V., Suvorova O. V. *Ekologicheskiye problemy ispol'zovaniya tekhnogennogo syr'ya v proizvodstve stekla i keramiki* [Environmental aspects of anthropogenic waste conversion to glass and ceramics]. Apatity, Kol'skiy nauchnyy tsentr RAN, 2016, 224 p. (In Russ.).
11. Minenko V. G. Issledovaniye sorbtzionnykh svoystv modifitsirovannogo saponita pri oчитке tekhnogennykh vod ot tyazhelykh metallov [Adsorption properties of modified saponite in removal of heavy metals from process water]. *Fiziko-tekhnicheskiye problemy razrabotki poleznykh iskopayemykh* [Journal of Mining Science], 2021, No. 2, pp. 132–140 (In Russ.).
12. Minenko V. G. Obosnovaniye i razrabotka elektrokhimicheskogo metoda izvlecheniya saponita iz oborotnykh vod predpriyatiy OAO “Severalmaz” [Justification and design of electrochemical recovery of saponite from recycled water of OJSC “Severalmaz”]. *Fiziko-tekhnicheskiye problemy razrabotki poleznykh iskopayemykh* [Journal of Mining Science], 2014, No. 3, pp. 180–186 (In Russ.).
13. Chanturiya V. A., Makarov V. N., Vasil'eva T. N., Makarov D. V., Kremenetskaya I. P. Osobennosti protsessov okisleniya sul'fidov medi, nikelya i zheleza v zaskladirovannykh gornopromyshlennykh otkhodakh [Aspects of the oxidation processes of copper, nickel and iron sulfides in stored mining waste]. *Tsvetnyye metally* [Non-ferrous Metals], 1998, No. 8, pp. 14–18 (In Russ.).
14. Makarov V. N., Makarov D. V., Lugovskaya A. S., Kalinnikov V. T. *Sposob oчитki vody ot ionov tyazhelykh metallov. Patent 2259956 Ros. Federaciya* [Method of cleaning water from ions of heavy metals Patent No. 2259956 Rus. Federation] 2005.
15. Makarov V. N., Chanturiya V. A., Makarov D. V., Vasil'eva T. N. *Sposob geotekhnologicheskoy pererabotki nekonditsionnogo sul'fidnogo rudnogo materiala, sodержashchego tyazhelyye metally. Patent No. 2274743 Ros. Federaciya* [Method for geotechnological substandard heavy metal sulfide containing ore material treatment. Patent No. 2274743 Rus. Federation], 2006.
16. Makarov D. V., Chanturiya V. A., Nesterova A. A. *Sposob geotekhnologicheskoy pererabotki nekonditsionnogo sul'fidnogo rudnogo materiala, sodержashchego tyazhelyye metally. Patent No. 2338063 Ros. Federaciya* [Method of geotechnology treatment for sulphide ore cull, containing heavy metals. Patent No. 2338063 Rus. Federation], 2008.
17. Chanturiya V. A., Masloboev V. A., Makarov D. V., Nesterov D. P., Mazuhina S. I., Svetlov A. V. *Sposob geotekhnologicheskoy pererabotki nekonditsionnogo sul'fidnogo rudnogo materiala, sodержashchego tsvetnyye metally i zhelezo. Patent 2502869 Ros. Federaciya* [Geotechnological processing method of non-conditioned sulphide ore material containing non-ferrous metals and iron. Patent No. 2502869 Rus. Federation], 2013.
18. Chanturiya V. A., Masloboev V. A., Minenko V. G., Samusev A. L., Makarov D. V., Suvorova O. V. *Sposob izgotovleniya keramicheskikh stenovykh izdeliy i plitki. Patent 2640437 Ros. Federaciya* [Method of manufacturing ceramic wall products and tiles. Patent No. 2640437 Rus. Federation], 2018.
19. Makarov V. N., Vasil'eva T. N., Makarov D. V., Alkatseva A. A., Farvazova E. R., Nesterov D. P., Lashchuk V. V. Potentsial'naya ekologicheskaya opasnost' vyvedennykh iz ekspluatatsii khranilishch khvostov obogashcheniya medno-nikelevykh rud [Potential environmental hazard of decommissioned copper-nickel tailings storage facilities]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya* [Chemistry for Sustainable Development], 2005, Vol. 13, No. 1, pp. 85–93 (In Russ.).
20. Makarov D. V., Makarov V. N., Drogobuzhskaya S. V., Alkatseva A. A., Tunina M. V. Soderzhaniya Ni, Cu, Co, Fe, MgO v porovykh rastvorakh khvostov obogashcheniya medno-nikelevykh rud posle ikh

- dlitel'nogo khraneniya [The content of Ni, Cu, Co, Fe and MgO in pore solutions of copper-nickel ore beneficiation tails after their long storage]. *Geoekologiya* [Geoecology], 2006, No. 2, pp. 136–142 (In Russ.).
21. Chanturiya V. A., Vigdergauz V. E. *Elektrokhimiya sul'fidov. Teoriya i praktika flotatsii* [Electrochemistry of sulfides. Theory and practice of flotation]. Moscow, Ruda i Metally, 2008, 272 p.
 22. Chanturiya V. A., Makarov V. N., Makarov D. V. *Izmeneniye nerudnykh mineralov gornopromyshlennykh otkhodov v protsesse khraneniya pod vozdeystviyem mineral'nykh kislot* [Changes in non-metallic minerals of mining waste during storage under the influence of mineral acids]. *Inzhenernaya ekologiya* [Engineering ecology], 2000, No. 1, pp. 31–40 (In Russ.).
 23. Chanturiya V. A., Makarov V. N., Makarov D. V. *Klassifikatsiya gornopromyshlennykh otkhodov po tipu mineral'nykh assotsiatsiy i kharakteru protsessov okisleniya sul'fidov* [Classification of mining wastes according to the type of mineral associations and the nature of sulfide oxidation processes]. *Geoekologiya* [Environmental Geoscience], 2000, No. 2, pp. 136–143 (In Russ.).
 24. Chanturiya V. A., Makarov V. N., Makarov D. V. *Osobennosti gipergennykh protsessov v zaskladirovannykh gornopromyshlennykh otkhodakh* [Features of hypergene processes in stockpiled mining waste]. *Inzhenernaya ekologiya* [Engineering ecology], 1999, No. 4, pp. 2–9 (In Russ.).
 25. Chanturiya V. A., Makarov V. N., Makarov D. V. *Ekologicheskiye i tekhnologicheskiye problemy pererabotki tekhnogenogo sul'fidsoderzhashchego syr'ya* [Ecological and technological challenges in processing of technogenic sulphide-bearing raw materials]. Apatity, Kol'skiy nauchnyy tsentr RAN, 2005, 218 p. (In Russ.).
 26. Chanturiya V. A. *Nauchnyye osnovy elektrokhimicheskoy tekhnologii protsessov obogashcheniya mineral'nogo syr'ya* [Scientific foundations of electrochemical technology of mineral processing processes]. *Vestnik AN SSSR* [Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR], 1985, No. 9, pp. 39–47 (In Russ.).
 27. Chanturiya V. A., Makarov V. N., Makarov D. V., Vasil'eva T. N. *Formy nakhozhdeniya nikelya v lezhalykh khvostakh obogashcheniya medno-nikelevykh rud* [Forms of nickel in storage tailings of copper-nickel ores]. *Doklady akademii nauk* [Proceedings of the Academy of Sciences], 2004, Vol. 399, No. 1, pp. 104–106 (In Russ.).
 28. Chanturiya V. A., Makarov V. N., Makarov D. V., Vasil'eva T. N., Belyaevskiy A. T. *Elektrokhimicheskoye okisleniye pirrotina v shchelochnoy srede* [Electrochemical oxidation of pyrrhotite in an alkaline medium]. *Elektrokhimiya* [Russian Journal of Electrochemistry], 1999, Vol. 35, No. 7, pp. 852–857 (In Russ.).
 29. Chanturiya V., Masloboev V., Makarov D., Mazukhina S., Nesterov D., Men'shikov Yu. *Artificial geochemical barriers for additional recovery of non-ferrous metals and reduction of ecological hazard from the mining industry waste*. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 2011. Vol. 46, No. 13, pp. 1579–1587.
 30. Chanturiya V., Minenko V., Suvorova O., Pletneva V., Makarov D. *Electrochemical modification of saponite for manufacture of ceramic building materials*. *Applied Clay Science*. 2017. Vol. 135, pp. 199–205.
 31. Chanturiya V., Masloboev V., Makarov D., Nesterov D., Bajurova Yu., Svetlov A., Men'shikov Yu. *Geochemical barriers for environmental protection and of recovery of nonferrous metals*. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 2014. Vol. 49, No. 12, pp. 1409–1415.
 32. Krasavtseva E., Svetlov A., Goryachev A., Makarov D., Masloboev V. *Removal of fluoride ions from the mine water*. *Journal of the Polish Mineral Engineering Society (Inzynieria Mineralna)*. 2020. Vol. 2, No. 1 (45), pp. 71–74.
 33. Kalinkin A. M., Forsling W., Makarov D. V., Makarov V. N. *Surface oxidation of synthetic pyrrhotite during wetting-drying treatment*. *Environmental Engineering Science*. 2000. Vol. 17, No. 6, pp. 329–335.
 34. Chanturiya V., Makarov V., Forsling W., Makarov D., Vasil'eva T., Trofimenko T., Kuznetsov V. *The effect of crystallochemical peculiarities of nickel sulphide minerals on flotation of copper-nickel ore*. *International Journal of Mineral Processing*, 2004. Vol. 74, No. 1–4, pp. 289–301.

Информация об авторах

Валентин Алексеевич Чантурия — академик РАН, доктор технических наук, главный научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0002-4410-8182>;

© Чантурия В. А., Маслобоев В. А., Суворова О. В., Васильева Т. Н., Макаров Д. В., Миненко В. Г., 2022

Владимир Алексеевич Маслобоев — доктор технических наук, заведующий лабораторией, <https://orcid.org/0000-0002-1536-921X>;

Ольга Васильевна Суворова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0003-4619-0869>;

Татьяна Николаевна Васильева — кандидат химических наук, ученый секретарь, <https://orcid.org/0000-0003-4946-4861>;

Дмитрий Викторович Макаров — доктор технических наук, директор, <https://orcid.org/0000-0003-0097-6583>;

Владимир Геннадиевич Миненко — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0001-9117-4310>.

Information about the authors

Valentin A. Chanturiya — Academician of RAS, DrSci (Engineering), Main Researcher, <https://orcid.org/0000-0002-4410-8182>;

Vladimir A. Masloboev — Dr. Sci. (Engineering), Head of Laboratory, <https://orcid.org/0000-0002-1536-921X>;

Olga V. Suvorova — PhD (Engineering), Senior Researcher, <https://orcid.org/0000-0003-4619-0869>;

Tatyana N. Vasileva — PhD (Chemistry), Scientific Secretary, <https://orcid.org/0000-0003-4946-4861>;

Dmitry V. Makarov — Dr. Sci. (Engineering), Director, <https://orcid.org/0000-0003-0097-6583>;

Vladimir G. Minenko — PhD (Engineering), Leading Researcher, <https://orcid.org/0000-0001-9117-4310>.

Статья поступила в редакцию 11.08.2022; одобрена после рецензирования 13.09.2022; принята к публикации 27.09.2022.
The article was submitted 11.08.2022; approved after reviewing 13.09.2022; accepted for publication 27.09.2022.

Научная статья
УДК 691
doi:10.37614/2949-1185.2022.1.2.003

ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

Ольга Васильевна Суворова^{1✉}, Надежда Кимовна Манакова²

^{1,2}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*ov.suvorova@ksc.ru[✉]*

²*n.manakova@ksc.ru*

Аннотация

Исследована возможность получения эффективных теплоизоляционных материалов с улучшенными техническими характеристиками на основе промышленных отходов, характерных для регионов Крайнего Севера. Рассмотрено влияние модифицирующих добавок на физико-технические свойства пеносиликатных материалов. Предложены составы и технологические режимы получения пеноматериалов теплоизоляционного назначения.

Ключевые слова:

техногенные отходы, минеральные наполнители, неорганические теплоизоляционные вспененные материалы, модифицирующие добавки, плотность, теплопроводность

Original article

HEAT-INSULATING MATERIALS FROM MINERAL AND MAN-MADE RAW MATERIALS OF THE KOLA PENINSULA

Olga V. Suvorova^{1✉}, Nadezhda K. Manakova²

^{1,2}*V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*ov.suvorova@ksc.ru[✉]*

²*n.manakova@ksc.ru*

Abstract

The possibility of obtaining effective thermal insulation materials with improved technical characteristics based on industrial waste typical of the regions of the Far North is investigated. The influence of modifying additives on the physical and technical properties of foam silicate materials is considered. Compositions and technological modes of obtaining foam materials for thermal insulation purposes are proposed.

Keywords:

technogenic waste, mineral fillers, inorganic thermal insulation foamed materials, modifying additives, density, thermal conductivity

Введение

Настоящая работа является продолжением и развитием исследований в области создания технологий переработки отходов обогащения руд в пеностеклянные материалы, начатых под руководством профессора Виктора Николаевича Макарова. В результате анализа литературных источников, геолого-минералогических и технологических исследований сырья, изучения диаграммы плавкости системы кварц — альбит — пентаоксодисиликат натрия и проведения экспериментальных исследований были разработаны состав и технологические режимы получения пеностеклокристаллического материала на основе отходов обогащения апатит-нефелиновых руд и стеклобоя [Исследование плавкости..., 2003; Патент 2246457]. Научные идеи, заложенные В. Н. Макаровым, нашли воплощение в дальнейших исследованиях по синтезу пеносиликатных материалов с использованием местного минерального и техногенного сырья.

Переработка и утилизация техногенного сырья является актуальной задачей, поставленной перед учеными и специалистами всего мира. Хвосты обогащения, отвальные породы, отходы тепловых электростанций создают серьезные проблемы экономического и экологического характера, особенно в районах с экстремальными климатическими условиями. Поддержание хвостохранилищ (консервация, утилизация отходов) требует внушительных материальных вложений [Чуркин, Гилярова, 2020; Waste

management..., 2022]. Техногенные отходы и побочные продукты, образующиеся при добыче, обогащении и переработке минерального сырья, могут служить основными источниками вторичных ресурсов [Методологические подходы..., 2020]. Использование отходов в производстве строительных и технических материалов может частично решить задачу их утилизации, а также способствовать снижению экологической напряженности в различных регионах нашей страны [Phase evolution..., 2018; Получение..., 2019].

Практический интерес для строительной индустрии представляют эффективные экологически и пожаробезопасные теплоизоляционные материалы с улучшенными эксплуатационными свойствами. Материалы, характеризующиеся одновременным сочетанием конструкционных и эксплуатационных свойств — высокой прочностью при малой плотности, стабильной теплопроводностью, химической и биологической устойчивостью к плесени, пожаробезопасностью, могут использоваться для утепления различных сооружений гражданского и промышленного назначения без каких-либо ограничений. Среди обширного перечня строительных теплоизоляционных материалов особое положение занимают пеностеклянные материалы, сочетающие в себе все обозначенные полезные свойства. Большой интерес представляют неорганические вспененные силикаты, немного уступающие классическому пеностеклу в основном из-за высокого показателя водопоглощения, который можно снизить различными доступными методами. Их изготовление не вызывает затруднений, и они более дешевы, чем пеностекло.

Как известно из литературных источников, с использованием жидкого стекла в комбинациях с различными минеральными наполнителями можно создавать неорганические теплоизоляционные материалы, обладающие вышеперечисленными уникальными свойствами. В частности, авторами работ [Патент 2703032; Перлитовый..., 2016; Абдрахимова, Абдрахимов, 2017; Зин Мин Хтет, Тихомирова, 2019] получены эффективные материалы на основе минеральных вяжущих и наполнителей с низким коэффициентом теплопроводности и достаточной для транспортировки и монтажа прочностью. Растворимое и жидкое стекла являются крупнотоннажными продуктами неорганического синтеза и производятся во многих промышленно развитых странах. Вместе с тем практическое использование жидких стекол связано с их вяжущими свойствами и со способностью к самопроизвольному отверждению с образованием силикатных конгломератов.

Нефелиновый концентрат с содержанием Al_2O_3 не менее 28 % является одним из продуктов обогащения апатит-нефелиновых руд в КФ АО «Апатит». Длительное время он использовался как сырье для получения глинозема способом спекания. В настоящее время объемы его выпуска существенно снизились, однако во многих случаях нефелиновый концентрат является ценным продуктом для использования в промышленности строительных материалов [Жигулевич, 2011; Влияние..., 2013; Алексеев, 2015; Патент 2452704].

Ранее нами получены гранулированные и плитные теплоизоляционные пеносиликаты по низкотемпературной технологии из отходов и побочных кремнеземсодержащих продуктов комплексной переработки эвдиалитовых и апатит-нефелиновых руд, таких как микрокремнезем [Использование..., 2017; Манакова, Суворова, 2017]. Синтезированные пеносиликаты соответствуют нормативным требованиям на материалы и изделия строительные теплоизоляционные.

Улучшения эксплуатационных свойств материалов достигаются различными приемами, например, модифицированием сырьевой смеси или оптимизацией технологических режимов. Улучшение технических характеристик возможно при использовании специальных добавок, которые способствуют формированию высокопористой структуры пеносиликатов. Многие добавки оказывают упорядочивающее действие на макро- и микроструктуру за счет возможного проникновения и распределения в пустотах кристаллической структуры теплоизоляционного материала и повышают физико-механические показатели [Формирование..., 2012; Kazmina et al., 2016; Манакова и др., 2021]. Согласно исследованиям [Давыденко, Бакатович, 2015], значительно повысить водостойкость жидкого стекла позволяет добавка смеси мела и гипса.

Цель настоящего исследования — физико-химическое и экспериментальное обоснование получения теплоизоляционных гранулированных и блочных пеносиликатов с равномерной мелкопористой структурой и улучшенными физико-техническими характеристиками.

Работа направлена на расширение минерально-сырьевой базы промышленности строительных материалов, внедрение экологически чистых, безотходных и энергосберегающих технологий.

Экспериментальная часть

В основе технологического процесса получения пористых теплоизоляционных пеносиликатов лежит способность жидкого стекла или жидкостекольных смесей, образованных при взаимодействии со щелочами микрокремнезема, вспениваться при термообработке от 300 до 850 °С, формируя при этом пористый материал, по свойствам схожий с классическим пеностеклом.

В ходе исследований для определения оптимальных состава жидкостекольной композиции и условий синтеза теплоизоляционных материалов изучали зависимости основных показателей качества пеносиликатов от содержания модифицирующих добавок и технологических параметров их получения.

Для получения гранулированных пеносиликатов (ГПС) определено оптимальное компонентное содержание шихты, мас. %: натриевое жидкое стекло ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ с силикатным модулем 3,18) — 54,5, нефелиновый концентрат — 36,5, зола-унос — 9, двууглекислый аммоний NH_4HCO_3 — 1,8 (сверх 100 %), кремнефтористый натрий $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ — 1,8 (сверх 100 %). Гранулированный пеносиликатный материал синтезировали смешиванием жидкого стекла с золой, нефелиновым концентратом и добавками до получения вязкой суспензии. Кремнефтористый натрий при этом выступает в качестве отвердителя для ускорения процесса коагуляции, двууглекислый аммоний дополнительно выполняет функцию газообразователя. Из полученной тестообразной массы методом пластического формования изготавливали сферические гранулы диаметром 3–5 мм, которые после сушки в воздушно-тепловых условиях в течение 20–24 часов подвергали вспениванию при температуре 800–850 °С с выдержкой от 10 до 30 минут.

Для получения блочного пеносиликатного материала (БПМ) использовалась шихта состава, мас. %: микрокремнезем — 51–53, оксид натрия — 13 (в виде 45 % раствора NaOH), нефелиновый концентрат фракции –0,315 мм — 13, нефелиновый концентрат, дополнительно измельченный до фракции –0,2 мм, — 13, модифицирующие добавки — 8–10. Добавками послужили мел марки МТД-2 и гипс строительный марки Г-4. Компоненты шихты тщательно перемешивали, затем добавляли водный раствор гидроксида натрия. Для ускорения коагуляции смесь подвергали гидротермальной обработке при температуре 90–95 °С в течение 5–7 минут. Методом пластического формования готовили образцы-цилиндры, которые помещали в керамические разъемные формы, затем сушили в воздушно-тепловых условиях. Термическую обработку подготовленных образцов проводили в камерной электропечи ПКЛ-1,2-36. Вспучивание материала происходило при температурах от 650 до 750 °С с интервалом в 25 °С и изотермической выдержкой 20–35 минут. Для стабилизации структуры образцы резко охлаждали на 100–150 °С в течение 5 минут с последующим произвольным охлаждением до комнатной температуры.

Физико-технические и теплофизические свойства пеносиликатных материалов определяли и оценивали с учетом нормативных требований: ГОСТ 17177-94 «Материалы и изделия строительные теплоизоляционные. Методы испытаний»; ГОСТ 9758-2012 «Заполнители пористые неорганические для строительных работ. Методы испытания»; ГОСТ 16381-77 «Материалы и изделия строительные теплоизоляционные. Классификация и общие технические требования». Для определения коэффициента теплопроводности использовали электронный измеритель теплопроводности ИТП-МГ 4. Исследования морфологии поверхности среза вспененных материалов проводили на сканирующем электронном микроскопе SEM LEO 420.

Обсуждение результатов

При разработке гранулированного материала критерием оценки качества были выбраны плотность, прочность при раскалывании (сжати), теплопроводность и структура (размеры и равномерность распределения пор, толщина межпоровых перегородок) образцов, а критерием оптимизации — условия синтеза.

Результаты исследования основных технических характеристик полученного материала в зависимости от температурно-временных условий получения представлены в табл. 1.

Таблица 1

Технические свойства ГПС в зависимости от режимов термообработки

№ п/п	Условия термообработки		Характеристика гранул	
	Температура вспенивания, °С	Время вспенивания, мин	Насыпная плотность, г/см ³	Прочность при раскалывании, МПа
1	800	15	0,71	6,76
2	800	30	0,71	4,56
3	850	10	0,69	3,50
4	850	15	0,71	3,40
5	850	20	0,71	2,55
6	850	30	0,72	2,47

По полученным экспериментальным данным можно сделать вывод, что насыпная плотность гранул в указанных условиях синтеза практически не зависит от температуры и времени обжига и находится в пределах 0,69–0,72 г/см³. Наибольшее влияние эти параметры оказали на прочность при раскалывании образцов. При повышении температуры на 50 °С и увеличении времени вспенивания происходит значительное снижение прочности гранул — в среднем в 1,5–2,8 раза. Максимальное значение прочности при раскалывании гранул наблюдается при температуре обжига 800 °С с выдержкой в 15 мин, а минимальное — при 850 °С в течение 30 мин. Такую зависимость прочности можно объяснить различной морфологией гранул. При меньших температуре и времени обжига образуется более плотная и однородная мелкопористая структура, чем, скорее всего, и обусловлена повышенная прочность гранул. На сколах гранул с увеличением температуры и времени обжига, предположительно в результате снижения вязкости смеси, наблюдается образование мелких пор в приповерхностном слое, а более крупных — в центре.

С точки зрения энергоэффективности синтеза пеноматериалов можно отметить, что лучшим условием их получения на данном этапе работ является вспенивание при температуре 800 °С в течение 15 мин. Но поверхность гранул при этих условиях процесса не остеклована и образцы имеют сквозную открытую пористость, что обуславливает высокое водопоглощение материала, в связи с чем предпочтителен выбор следующего технологического режима: температура вспенивания 850 °С в течение 10–15 мин. Коэффициент теплопроводности полученного материала 0,066–0,068 Вт/м·К.

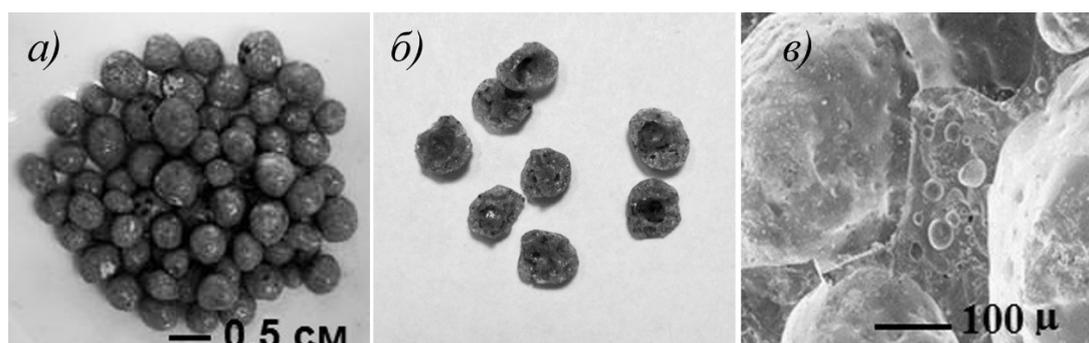


Рис. 1. Внешний вид (а), макро- (б) и микроструктура (в) гранулированных пеносиликатов

По результатам оптической и сканирующей электронной микроскопии образцы ГПС обладают закрыто-ячеистой поровой структурой, размер макропор составляет от 0,6 до 1,5 мм (рис. 1). Наблюдается характерный для стекол блеск, как на поверхности гранул, так и на их сколах. Межпоровая перегородка толщиной в среднем 335 мкм пронизана порами округлой формы с ровно очерченными краями диаметром от 27 до 80 мкм, которые распределены неравномерно. Микроструктура пористой системы ГПС и текстура стенок пор аналогичны пеностеклу. Для получения

высококачественных пеносиликатных материалов с равномерной мелкопористой структурой требуется доработка технологии.

Экспериментальные исследования взаимосвязи состава шихты, температурно-временного режима, макроструктуры и свойств образцов БПМ на основе кремнеземсодержащих продуктов и нефелинового концентрата позволили подобрать оптимальные условия их получения: гидротермальная обработка при 90–95 °С в течение 5 минут и вспенивание при 675–700 °С в течение 25 минут. В результате исследований получен блочный пеносиликат с низкими показателями плотности и теплопроводности, но в то же время и низкой водостойкостью, которая является общим недостатком практически всех щелочно-силикатных вспученных материалов.

Учитывая результаты работ [Леонович и др., 2012; Давыденко, Бакатович, 2015; Kazmina et al., 2016; Манакова и др., 2021], для достижения оптимальной структуры и улучшения характеристик БПМ применили следующие подходы:

- использовали исходные сырьевые материалы различной крупности — нефелиновый концентрат фракций –0,315 и –0,2 мм;
- в состав шихты вводили модифицирующие добавки в виде смеси мела и гипса (соотношение 3 : 1).

Получены БПМ с приемлемыми техническими характеристиками, представленными в табл. 2. Как видно, введение в состав шихты смеси мела и гипса при соотношении 3 : 1 обуславливает увеличение водостойкости в 2–3 раза и прочности до 2 раз по сравнению с образцами без добавок. С увеличением на 2 % содержания двухкомпонентной смеси в шихте на 10 % возрастает значение прочности при сжатии образцов и в 1,5 раза снижается водопоглощение материала при незначительном повышении теплопроводности.

Таблица 2

Характеристика БПМ с добавлением смеси мела и гипса
(температура вспенивания 700 °С)

Содержание компонентов, мас. %			Средняя плотность $\rho_{\text{ср}}$, г/см ³	Прочность при сжатии $R_{\text{сж}}$, МПа	Водопоглощение W , %	Коэффициент теплопроводности λ , Вт/м·К	
Микрокремнезем	Нефелиновый концентрат, фракция, мм						
		–0,315	–0,2				
53	13	13	8	0,49	2,80	18	0,059
52			9	0,51	2,70	14	0,060
51			10	0,52	3,10	12	0,062

Примечание. Na₂O — 13 мас. %.

Таким образом, по комплексу физико-химических свойств: плотности, механической прочности при сжатии, теплопроводности — разработанные БПМ соответствуют требованиям, предъявляемым к материалам аналогичного назначения. Однако особого внимания и дополнительных изысканий требует проведение исследований по улучшению водостойкости пеносиликатов.

Требуемые свойства теплоизоляционных пористых материалов достигаются направленным формированием структуры, что подтверждается фотографиями макроструктуры полученных пеносиликатов (рис. 2), различия которых очевидны.

Для вспученных теплоизоляционных материалов оптимальной считается структура, состоящая из равномерно распределенных пор с глянцевой поверхностью припорового слоя, разделенных тонкими плотными одинаковыми по сечению межпоровыми перегородками. Наличие такой структуры обеспечивает получение высококачественных материалов. Сопоставительный анализ данных (табл. 2, рис. 2) показывает, что у образцов с добавкой в составе, характеризующихся более равномерной мелкопористой структурой, сравнительно лучшие показатели свойств (прочность, водопоглощение).

Варьирование состава введением модифицирующих добавок и технологических параметров позволяет создать условия для улучшения структуры пеностекольных материалов, которая

способствует повышению эксплуатационных характеристик. На рис. 3 представлено полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM LEO 420 изображение микроструктуры блочного пеносиликатного материала с двухкомпонентной добавкой, синтезированного при температуре 700 °С.

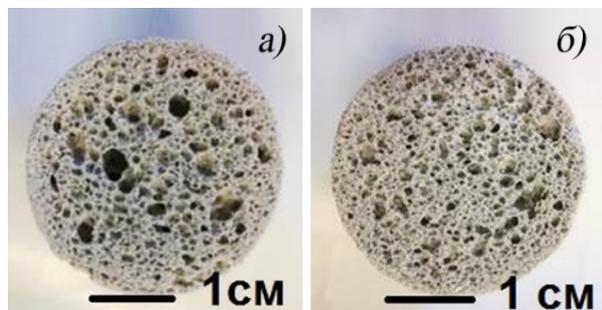


Рис. 2. Макроструктура БПС:
a — без добавок; *б* — с добавкой смеси мел + гипс

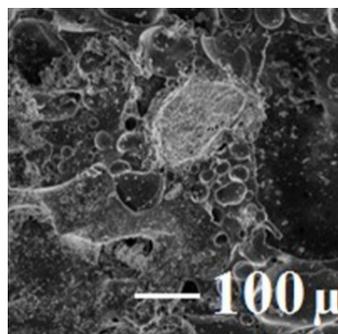


Рис. 3. Микрофотография блочного пеносиликата

Анализ результатов СЭМ структуры образцов показывает, что материал имеет замкнутую пористость в отличие от образцов без добавок, чем можно объяснить снижение показателя водопоглощения. Толщина межпоровых перегородок составляет 81–108 мкм, а размеры микропор, заключенных в перегородках, находятся в пределах 5–20 мкм и имеют преимущественно сферическую форму.

В результате исследований подобраны оптимальные технологические параметры и температурно-временные режимы синтеза ГПС (рис. 4) и БПС (рис. 5), а также предложены принципиальные схемы их получения.

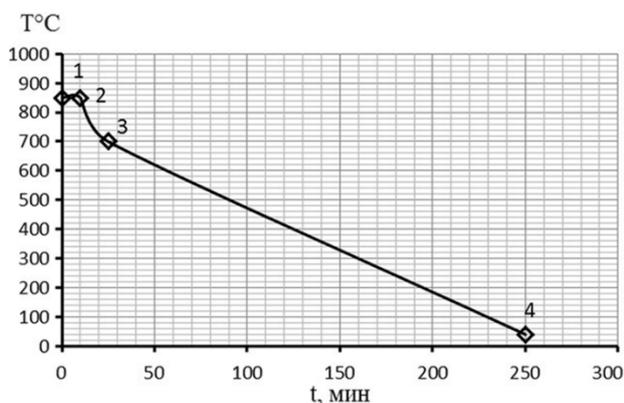


Рис. 4. Режим синтеза вспененного ГПС:
 1 — загрузка; 1–2 — вспенивание; 2–3 — резкое охлаждение; 3–4 — постепенное охлаждение и отжиг; 4 — выгрузка

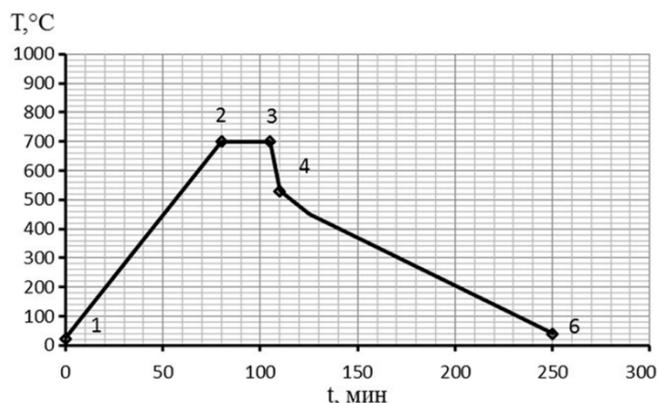


Рис. 5. Режим синтеза БПС:
 1 — загрузка, 1–2 — нагрев; 2–3 — вспенивание; 3–4 — резкое охлаждение; 4–6 — постепенное охлаждение и отжиг; 6 — выгрузка

Заключение

Таким образом, теоретически и экспериментально обоснована возможность применения техногенного сырья предприятий Мурманской области для производства теплоизоляционных неорганических вспененных материалов.

Разработаны составы и способы получения эффективных гранулированных и блочных теплоизоляционных пористых стекломатериалов с относительно равномерной мелкопористой структурой и стабильными улучшенными физико-техническими свойствами.

Полученный ГПС соответствует нормативным требованиям, предъявляемым к материалам и изделиям строительным теплоизоляционным, и может использоваться в качестве теплоизоляционной засыпки в промышленном и гражданском строительстве.

Рассмотрено влияние двухкомпонентной модифицирующей добавки на технические свойства и структуру полученных БПМ. Показано, что использование смеси мела и гипса в соотношении 3 : 1 способствует увеличению прочности образцов в 1,8–2 раза (2,8–3,10 МПа) и снижению водопоглощения — в 2–3 раза (до 12 %) в сравнении со свойствами образцов без добавок. По комплексу физико-технических свойств: плотности, прочности при сжатии, теплопроводности разработанные БПМ соответствуют требованиям, предъявляемым к материалам аналогичного назначения.

Применение разрабатываемых теплоизоляционных материалов позволит снизить толщину стен и других ограждающих конструкций, что повлечет за собой снижение затрат на строительство, будет способствовать обеспечению высокой энергоэффективности зданий и сооружений в холодном климате регионов Арктической зоны РФ.

Список источников

1. *Абдрахимова Е. С., Абдрахимов В. З.* Высокопористый теплоизоляционный материал на основе жидкого стекла // *Физика и химия стекла*. 2017. Т. 43, № 2. С. 222–230.
2. *Алексеев А. И.* Комплексная переработка апатит-нефелиновых руд на основе создания замкнутых технологических схем // *Записки Горного института*. 2015. Т. 215. С. 75–82.
3. Влияние механоактивации нефелинового концентрата на его вяжущие свойства в составе смешанных цементов / Б. И. Гуревич [и др.] // *Журнал прикладной химии*. 2013. Т. 86, № 7. С. 1030–1335.
4. *Давыденко Н. В., Бакатович А. А.* Повышение водостойкости жидкого стекла, применяемого в качестве вяжущего при производстве теплоизоляционных костросоломенных плит // *Вестник Полоцкого государственного университета. Серия А*. 2015. № 8. С. 71–75.
5. *Жигулевич П. А.* Перспективы комплексной переработки нефелинового концентрата // *Известия вузов. Горный журнал*. 2011. № 5. С. 41–44.
6. Зин Мин Хтет, Тихомирова И. Н. Технология получения композиционного теплоизоляционного материала с использованием натриевого жидкого стекла и минеральных наполнителей // *Техника и технология силикатов*. 2019. Т. 26, № 1. С. 14–19.
7. Использование горнопромышленных отходов для получения вспененных теплоизоляционных материалов / О. В. Суворова [и др.] // *Минералогия техногенеза*. 2017. Миасс: ИМин УрО РАН, С. 163–173.
8. Исследование плавкости в системе альбит — эгирин — пентаоксодисиликат натрия — кварц / В. Н. Макаров [и др.] // *Вестник Мурманского государственного технического университета*. 2003. Т. 6, № 1. С. 145–148.
9. *Манакова Н. К., Суворова О. В.* Вспененные теплоизоляционные материалы из техногенного сырья мурманской области // *Наука и образование в арктическом регионе: материалы междунар. науч.-практ. конф. Мурманск, 2017*. С. 158–161.
10. *Манакова Н. К., Суворова О. В., Макаров Д. В.* Влияние минеральных добавок на структуру и свойства теплоизоляционных материалов на основе кремнеземсодержащего сырья // *Стекло и керамика*. 2021. № 8. С. 35–40.
11. Методологические подходы к организации и оценке системы обращения с отходами угледобывающего производства / И. В. Петров [и др.] // *Уголь*. 2020. № 9. С. 59–64. doi: 10.18796/0041-5790-2020-9-59-64.
12. Патент 2246457 Рос. Федерация МПК С 03 С 11/00. Шихта для получения пеностеклового облицовочного материала / Калинин В. Т., Макаров В. Н., Суворова О. В., Макаров Д. В., Кулькова Н. М. № 2003118339/03; заявл. 17.06.2003; опубл. 20.02.2005; Бюл. № 5.
13. Патент 2452704 Рос. Федерация МПК С2 С04В12/04 (2006.01). Способ получения полуфабриката для изготовления строительного материала / Писарев Б. В., Меркин Н. А., Магомедов М. Г. № 2010128772; заявл. 13.07.2010; опубл. 10.06.2012; Бюл. № 16.

14. Патент Рос. Федерация 2703032 МПК C03C 11/00 (2006.01) C03B 19/08 (2006.01) C04B 28/26 (2006.01). Способ получения пеносиликатного материала / Манакова Н. К., Суворова О. В. Опубл. 15.10.2019. Бюл. № 29.
15. Перлитовый теплоизоляционный материал на нанодисперсном полисиликатнатриевом вяжущем / А. Б. Тотурбиев [и др.] // Промышленное и гражданское строительство. 2016. № 3. С. 20–24.
16. Получение пористого теплоизоляционного материала из хвостов обогащения медной руды / О. В. Казьмина [и др.] // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2019. Т. 21, № 1. С. 159–168.
17. Формирование пористой структуры силикатных теплоизоляционных материалов / С. Н. Леонович [и др.] // Строительные материалы. 2012. № 4. С. 84–86.
18. Чуркин О. Е., Гилярова А. А. Освоение отходов горного производства как инвестиционное направление развития горнорудной промышленности Кольского полуострова // Экономика, предпринимательство и право. 2020. Т. 10, № 3. С. 905–916. doi:10.18334/epp.10.3.100742.
19. Kazmina O. V., Tokareva A. Y., Vereshchagin V. I. Using quartzofeldspathic waste to obtain foamed glass material // Resource-Efficient Technologies. 2016. No. 2. P. 23–29.
20. Phase evolution, pore morphology and microstructure of glass ceramic foams derived from tailings wastes / Taoyong Liu [et al.] // Ceramics International. 2018. Vol. 44. P. 14393–14400. doi:10.1016/j.ceramint.2018.05.049.
21. Waste management in the mining industry of metals ores, coal, oil and natural gas — A review / Szymon Kalisz [et al.] // J. Environmental Management. 2022. Vol. 304. P. 114–239. doi:10.1016/j.jenvman.2021.114239.

References

1. Abdrakhimova E. S., Abdrakhimov V. Z. Vysokoporistyj teploizolyacionnyj material na osnove zhidkogo stekla [Highly porous thermal insulation material based on liquid glass]. *Fizika i himiya stekla* [Glass Physics and Chemistry], 2017, Vol. 43, No. 2, pp. 222–230 (In Russ.).
2. Alekseev A. I. Kompleksnaya pererabotka apatit-nefelinovykh rud na osnove sozdaniya zamknytykh tekhnologicheskikh skhem [Complex processing of apatite-nepheline ores on the basis of cycled technological schemes]. *Zapiski Gornogo instituta* [Journal of Mining Institute], 2015, Vol. 215, pp. 75–82.
3. Gurevich B. I., Kalinkin A. M., Kalinkina E. V., Tyukavkina V. V. Vliyaniye mekhanoaktivatsii nefelinovogo kontsentrata na yego vyazhushchiye svoystva v sostave smeshannykh tsementov [Effect of the mechanical activation of nepheline concentrate on its binding properties in mixed cements]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2013, Vol. 86, No. 7, pp. 1030–1335 (In Russ.).
4. Davydenko N. V., Bakatovich A. A. Povysheniye vodostoykosti zhidkogo stekla, primenyayemogo v kachestve vyazhushchego pri proizvodstve teploizolyatsionnykh kostrosolomennykh плит [Improvement of water-resisting properties of liquid glass applied as a binding agent for heat-insulating straw-boom plates manufacturing]. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya A* [Bulletin of Polotsk State University. Series A], 2015, No. 8, pp. 71–75 (In Russ.).
5. Zhigulevich P. A. Perspektivy kompleksnoy pererabotki nefelinovogo kontsentrata [Prospects of integrated processing of nepheline concentrate]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Gornyy zhurnal* [Bulletin of higher educational institutions. Mining journal], 2011, No. 5, pp. 41–44 (In Russ.).
6. Zin Min Htet, Tikhomirova I. N. Tekhnologiya polucheniya kompozitsionnogo teploizolyatsionnogo materiala s ispol'zovaniyem natriyevogo zhidkogo stekla i mineral'nykh napolniteley [Technology of composite thermal insulation material production using sodium liquid glass and mineral fillers]. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov* [Technique and technology of silicates], 2019, Vol. 26, No. 1, pp. 14–19 (In Russ.).
7. Suvorova O. V., Mankova N. K., Makarov D. V., Kul'kova N. M. Ispol'zovanie gornopromyshlennykh othodov dlya polucheniya vspenennykh teploizolyacionnykh materialov [Use of mining wastes in manufacture of heat-insulating foam glass materials]. *Mineralogiya tekhnogeneza* [Mineralogy of technogenesis], 2017, No. 18, pp. 163–173 (In Russ.).

8. Makarov V. N., Kul'kova N. M., Makarov D. V., Suvorova O. V. Issledovaniye plavkosti v sisteme al'bit — egrin — pentaoksodisilikat natriya — kvarts [Investigation of fusibility in the system albite — aegirine — sodium pentaoxodisilicate-quartz]. *Vestnik Murmanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Vestnik of MSTU], 2003, Vol. 6, No. 1, pp. 145–148 (In Russ.).
9. Manakova N. K., Suvorova O. V. Vspenennye teploizolyacionnye materialy iz tekhnogennogo syr'ya murmanskoj oblasti [Foamed heat-insulating materials from technogenic raw materials of the Murmansk region]. *Nauka i obrazovanie v arkticheskom regione. Materialy mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii. Murmanskij gosudarstvennyj tekhnicheskij universitet* [Science and education in the Arctic region. Proceedings of the international scientific-practical conference. Murmansk, State Technical University], 2017, pp. 158–161.
10. Manakova N. K., Suvorova O. V., Makarov D. V. Vliyaniye mineral'nykh dobavok na strukturu i svoystva teploizolyatsionnykh materialov na osnove kremnezemsoderzhashchego syr'ya [Influence of mineral additives on the structure and properties of thermal insulating materials based on silica-containing raw materials]. *Steklo i keramika* [Glass and Ceramics], 2021, No. 8, pp. 35–40 (In Russ.).
11. Petrov I. V., Merkulina I. A., Kharitonova T. V., Kolesnik G. V. Metodologicheskiye podkhody k organizatsii i otsenke sistemy obrashcheniya s otkhodami ugledobyvayushchego proizvodstva [Methodological approaches to the organization and evaluation of the coal mining waste management system]. *Ugol'* [Russian coal journal], 2020, No. 9, pp. 59–64 (In Russ.), doi:10.18796/0041-5790-2020-9-59-64.
12. Kalinnikov V. T., Makarov V. N., Suvorova O. V., Makarov D. V., Kul'kova N. M. *Shihta dlya polucheniya penostekol'nogo oblicovochnogo materiala. Patent 2246457 Ros. Federaciya MPK C 03 C 11/00. No. 2003118339/03; zayavl. 17.06.2003; opubl. 20.02.2005; Byul. No. 5* [Charge for obtaining foam glass facing material. Patent 2246457 Rus. Federation IPC C 03 C 11/00. No. 2003118339/03; application 17.06.2003; publ. 20.02.2005; Bul. No. 5] (In Russ.).
13. Pisarev B. V., Merkin N. A., Magomedov M. G. *Sposob polucheniya polufabrikata dlya izgotovleniya stroitel'nogo materiala. Patent 2452704 Ros. Federaciya MPK C2 C04B12/04 (2006.01). No. 2010128772; zayavl. 13.07.2010; opubl. 10.06.2012; Byul. No. 16* [A method for obtaining a semi-finished product for the manufacture of building material. Patent 2452704 Rus. Federation IPC C2 C04B12/04 (2006.01). No. 2010128772; application 13.07.2010; publ. 10.06.2012; Bul. No. 16] (In Russ.).
14. Manakova N. K., Suvorova O. V. *Sposob polucheniya penosilikatnogo materiala. Patent 2703032 Ros. Federaciya MPK C03C 11/00 (2006.01) C03B 19/08 (2006.01) C04B 28/26 (2006.01); opubl. 15.10.2019. Byul. No. 29* [A method for obtaining a foam silicate material. Patent 2703032 Rus. Federation IPC C03C 11/00 (2006.01) C03B 19/08 (2006.01) C04B 28/26 (2006.01); publ. 15.10.2019. Byul. No. 29] (In Russ.).
15. Toturbiev A. B., Cherkashin V. I., Toturbiev B. D., Toturbieva U. D. Perlitovyy teploizolyatsionnyy material na nanodispersnom polisilikatnatriyevom vyazhushchem [Perlite insulating material based on the nano-dispersive polysilicate sodium binder]. *Promyshlennoye i grazhdanskoye stroitel'stvo* [Industrial and civil engineering], 2016, No. 3, pp. 20–24 (In Russ.).
16. Kaz'mina O. V., Semke A. P., Belyaeva I. V., Semukhin B. S. Polucheniye poristogo teploizolyatsionnogo materiala iz khvostov obogashcheniya mednoy rudy [Production of foamed heat insulation materials from copper ore mill tailings] *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta* [Journal of Construction and Architecture], 2019, Vol. 21, No. 1, pp. 159–168 (In Russ.).
17. Leonovich S. N., Shchukin G. L., Belanovich A. L., Savenko V. P., Karpushenkov S. A. Formirovaniye poristoy struktury silikatnykh teploizolyatsionnykh materialov [Formation of the porous structure of silicate heat-insulating materials]. *Stroitel'nye materialy* [Construction materials], 2012, No. 4, pp. 84–86 (In Russ.).
18. Churkin O. E., Gilyarova A. A. Osvoyeniye otkhodov gornogo proizvodstva kak investitsionnoye napravleniye razvitiya gornorudnoy promyshlennosti Kol'skogo poluoostrova [Mining wastes management as an investment direction for the development of the Kola Peninsula mining industry]. *Ekonomika, predprinimatel'stvo i pravo* [Economics, business and law], 2020, Vol. 10, No. 3, pp. 905–916 (In Russ.), doi:10.18334/epp.10.3.100742.
19. Kaz'mina O. V., Tokareva A. Y., Vereshchagin V. I. Using quartzofeldspathic waste to obtain foamed glass material. *Resource-Efficient Technologies*, 2016, No. 2, pp. 23–29.

20. Taoyong Liu, Changwei Lin, Jianlei Liu, Lei Han, Hua Gui, Cui Li, Xin Zhou, Hui Tang, Qifeng Yang, Anxian Lu. Phase evolution, pore morphology and microstructure of glass ceramic foams derived from tailings wastes. *Ceramics International*, 2018, Vol. 44, pp. 14393–14400. doi:10.1016/j.ceramint.2018.05.049.
21. Kalisz S., Kibort K., Mioduska J., Lieder M., Małachowska A. Waste management in the mining industry of metals ores, coal, oil and natural gas — A review. *Journal of Environmental Management*, 2022, Vol. 304, pp. 114–239. doi:10.1016/j.jenvman.2021.114239.

Информация об авторах

О. В. Суворова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0003-4619-0869>;
Н. К. Манакова — кандидат химических наук, научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0002-4583-9526>.

Information about the authors

O. V. Suvorova — PhD (Engineering), Senior Researcher, <https://orcid.org/0000-0003-4619-0869>;
N. K. Manakova — PhD (Chemistry), Researcher, <https://orcid.org/0000-0002-4583-9526>.

Статья поступила в редакцию 01.08.2022; одобрена после рецензирования 20.09.2022; принята к публикации 27.09.2022.
The article was submitted 01.08.2022; approved after reviewing 20.09.2022; accepted for publication 27.09.2022.

Научная статья
УДК 666.974.2: 691.327.3:666.762.34
doi:10.37614/2949-1185.2022.1.2.004

ТЕХНОГЕННЫЕ ОТХОДЫ КОВДОРСКОГО ГОКА — СЫРЬЕ ДЛЯ НЕФОРМОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Ольга Александровна Белогурова^{1✉}, Марина Анатольевна Саварина²,
Татьяна Валентиновна Шарай³**

*^{1–3}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹o.belogurova@ksc.ru

²m.savarina@ksc.ru

³t.sharai@ksc.ru

Аннотация

Статья посвящена разработке неформованных материалов из техногенного сырья. Наибольшей популярностью пользуются огнеупорные бетоны, состоящие из заполнителя, вяжущего и добавок, твердеющие при нормальных условиях и имеющие ограниченную усадку при температуре применения. Они были получены из отходов Ковдорского горно-обогатительного комбината с использованием магнийфосфатного цемента. В результате исследований подобран зерновой состав шихты, установлено соотношение заполнителя и вяжущего для улучшения структурных свойств бетона, определено влияние состава и температуры термической обработки бетонов на физико-технические свойства. Замена традиционных обжиговых огнеупоров безобжиговыми изделиями позволяет ускорить строительство и ремонт тепловых агрегатов, принимать принципиально новые технические решения при разработке конструкций печей и приводит к повышению их эксплуатационных характеристик. Утилизация подобных отходов приведет к качественно новому использованию невозобновляемых природных ресурсов, ликвидации источников загрязнения окружающей среды, рекультивации занимаемых отходами земель.

Ключевые слова:

форстерит, магнийфосфатная связка, огнеупорный бетон, углеродсодержащий легкий бетон

Original article

TECHNOGENIC WASTES OF KOVDOR GOK — RAW RESOURCES FOR UNSHAPED MATERIALS

Olga A. Belogurova^{1✉}, Marina A. Savarina², Tatyana V. Sharai³

*^{1–3}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹o.belogurova@ksc.ru

²m.savarina@ksc.ru

³t.sharai@ksc.ru

Annotation

The article is devoted to the development of unshaped materials from industrial waste. Refractory concrete is the most popular, it consists from filler, binder and additives, which is harden under normal conditions and has limited shrinkage at application temperature. Concretes from the technogenic wastes of the Kovdor GOK using magnesium phosphate cement were obtained. As a result of studies, the grain composition of the charge was selected, the ratio of filler and binder to improve the structural properties of concrete was established, the effect of the composition and temperature of thermal treatment of concrete on the physical and technical properties were determined. The replacement of traditional fired refractories with non-fired concretes makes it possible to speed up the construction and repair of thermal units, to adopt fundamentally new technical solutions in the development of furnace designs and leads to an increase in their operational characteristics.

Utilization of such waste will lead to a qualitatively new use of non-renewable natural resources, the elimination of sources of environmental pollution and the reclamation of lands occupied by waste.

Keywords:

Forsterite, Magnesium Phosphate Cement, Refractory Concrete, Carbon-containing Lightweight Concrete

Введение

Инновационные технологии по освоению техногенного минерального сырья требуют капиталоемких вложений, реконструкции или строительства новых производств, поэтому их с трудом

применяют в крупных промышленных масштабах. На самом деле подобное сырье — источник полезных компонентов, которые ранее не использовали.

Обогащительное производство из комплексных руд Ковдорского месторождения было нацелено на получение магнетитового, апатитового и бадделеитового концентратов. При этом в отходы производства попал форстерит, являющийся сырьем для огнеупоров и бетонов. Разработка технологий, в которых используется форстеритовый концентрат, полученный из отходов обогащительного производства, позволит повысить эффективность добычи вышеприведенных полезных ископаемых и уменьшить негативное воздействие лежалых отходов на окружающую среду.

К неформованным материалам относятся бетонные смеси и готовые к применению массы, мертели, материалы для покрытий (в том числе торкрет-массы), некоторые виды волокнистых огнеупоров.

Следует отметить, что перспективность научного направления исследований в области получения жаростойких материалов на основе серпентиновых пород была показана в работе [Orlov, Chernykh, 2016]. Авторы оценили влияние концентрации ортофосфорной кислоты на прочность, водо- и жаростойкость магнийфосфатных цементов из природных силикатов магния. Выявлены концентрации кислоты, обеспечивающие максимальные пределы прочности при изгибе и сжатии материалов, определен их фазовый состав при воздействии высоких температур.

Магнийфосфатные цементы относят к экологически «чистым» связующим. Они хорошо зарекомендовали себя в технологии огнеупоров, придавая материалу прочность на этапе формирования. Другие необходимые свойства определяются заполнителем и реализуются в тепловых установках, при первичном нагревании.

Цель работы — вовлечение форстеритового концентрата, полученного из отходов обогащительного производства Ковдорского ГОКа, в процесс изготовления магнийфосфатного огнеупорного и углеродсодержащего легкого бетонов.

Материалы и методы

Химический анализ форстеритового концентрата из отходов обогащительного производства, мас. %: MgO — 43–48; SiO₂ — 33–39; FeO — 4,4–5,3; Fe₂O₃ — 0,8–5,9; CaO — 0,6–2,4; п.п.п. — 0,1–1,5. Форстерит Ковдорского железорудного месторождения, как правило, содержит от 3 до 8 молекулярных процентов Fe₂SiO₄.

Гранулометрический состав форстеритового концентрата, мас. %: (> 0,2 мм) 1, (–0,2+0,16 мм) 7, (–0,16+0,1 мм) 48, (–0,1+0,063) 25, (–0,063+0,05 мм) 5, (< 0,05 мм) 14.

Химический состав форстеритового концентрата определяли следующими методами: SiO₂ определяли гравиметрически [ГОСТ 2642.3-2014, 2015]; MgO — по ГОСТ 2642.8-2017 [2017]; Fe₂O₃ определяли по методике [ГОСТ 2642.5-2016, 2016]; оксид кальция — по методике [ГОСТ 2642.7-2017, 2017]. Классификацию зерен концентрата проводили по стандартной методике [ГОСТ 27707-2007, 2008].

Для получения связки использовали магний углекислый основной Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O:



и ортофосфорную кислоту марки 12-3 ОП-4 (осч).

К форстеритовому концентрату, полученному из отходов обогащительного производства Ковдорского ГОКа, для уменьшения влияния примесей и повышения огнеупорных свойств, необходимо добавлять оксид магния. В данной работе использованы отработанные магнезитовые огнеупоры (содержание MgO — до 90 %).

На основании предварительного исследования было показано, что неформованные материалы обладают повышенными свойствами при использовании брикета из форстеритового концентрата. Форстеритовый концентрат измельчали в вибромельнице до фракции < 0,063 мм, отработанные магнезитовые кирпичи — в валковой дробилке до фракции 3–0,2 мм.

Использован брикет следующих составов:

- «1» — 60 % фракции < 0,2 мм и 15 % фракции < 0,063 мм форстерита и 25 % отработанных магнезитовых огнеупоров фракции 3–0,2 мм;

• «2» — 50 % фракции < 0,2 мм и 15 % фракции < 0,063 мм форстерита, 35 % отработанных магнезитовых огнеупоров фракции 3–0,2 мм.

Технологическая схема получения брикета:

- 1) компоненты шихты, взятые в определенном соотношении, перемешивают;
- 2) вводят временную связку (поливиниловый спирт);
- 3) прессуют под давлением 50–70 Мпа;
- 4) высушивают в естественных условиях в течение суток;
- 5) обжигают при температуре 1400 °С.

Полученный брикет измельчают до фракции < 3 мм. Для получения фракции < 0,063 мм используют вибромашину ИВ-1.

Для получения зависимости характеристик магнийфосфатного огнеупорного бетона от количества тонкой составляющей брикета «1» или «2» использовали следующие соотношения фракций в шихте, мас. %: 80 — < 3 мм и 20 — < 0,063 мм; 70 — < 3 мм и 30 — < 0,063 мм; 60 — < 3 мм и 40 — < 0,063 мм; 50 — < 3 мм и 50 — < 0,063 мм.

Основные этапы изготовления: в шихту из брикета вышеперечисленных составов вводили фосфат магния. Смеси тщательно гомогенизировали и помещали в форму. После отверждения образцы в течение 2 суток обжигали при температуре 450–1200 °С. Затем определяли свойства. Прочность на сжатие была рассчитана для кубических образцов из отношения приложенной нагрузки к их площади поперечного сечения [ГОСТ 10180-2012, 2013]. Плотность определяли по соотношению массы образцов к объему [ГОСТ 12730.1-2020, 2021]. Изменение объема выражается как разница между объемами до и после термообработки к исходному объему образцов и рассчитывается в процентах [ГОСТ 5402.1-2000, 2000].

Для получения легких бетонов использовали микрогранулы из смеси электродного графита (до 98 % углерода) с тонкомолотыми порошками форстеритового концентрата.

Состав шихты для гранул, мас. %: 50 — форстеритовый концентрат; 25 — электродный графит; 25 — каустический магнезит.

Технологическая схема получения гранул:

- 1) шихту для гранул подвергают помолу в виброистирателе ИВ 1 (для получения фракции < 0,063 мм);
- 2) добавляют $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (плотность 1,259 г/см³);
- 3) протирают через сито 1 мм;
- 4) опудривают алюминием;
- 5) высушивают и обжигают при температуре 1000 °С в восстановительной среде.

Смесь углеродсодержащих гранул и брикета «2» в определенных соотношениях, а именно 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, тщательно перемешивают, добавляют раствор фосфата магния (МФС) или комбинированное связующее из фосфата магния и лигносульфоната (ЛСТ), помещают в разъемные металлические формы высотой 45 мм. Образцы выдерживают в течение суток, затем формы разбирают, и дальнейшее высыхание происходит на воздухе в течение 7 дней.

Фазовый состав бетонов исследовали методами рентгеновской дифракции на дифрактометре XRD 6000 Shimadzu и сканирующей электронной микроскопии (SEM) на микроскопе SEM LEO 420.

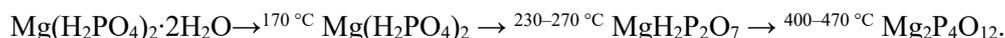
Результаты и обсуждение

Для фосфатных связок схемы превращений цементирующей части неоднозначны, и в композициях присутствуют фазы переменного состава, новообразования по большей части аморфны и лишь при нагревании склонны к кристаллизации и взаимодействию с зернами наполнителя. Микроструктура подвергается значительным изменениям при термообработке. Исследователи дают противоречивую информацию о составе соединений, образующихся в бетонах с магнийфосфатным цементом, и температуре перехода одного соединения в другое.

В работе Л. Б. Хорошавина сказано, что после смешения компонентов на основе оксида магния с фосфатным связующим происходит интенсивное образование гидрофосфата магния в аморфном виде. Химически связанная вода удаляется при температуре 120 и 300–450 °С, кристаллизация

аморфной связки происходит при 600–700 °С с образованием пирофосфата магния $Mg_2P_2O_7$, при 800–1000 °С последний переходит в ортофосфат [Хорошавин, 1990].

В статье И. Е. Илларионова с соавторами, отмечено, что магнийфосфатное связующее при нагреве претерпевает следующие изменения:



Это соединение присутствует при значении температурном режиме 600–1000 °С, при увеличении до 1200–1800 °С идет процесс разложения магнийфосфатного стекла в оксид магния MgO с возгонкой фосфорного ангидрида P_2O_5 . При температуре свыше 1800 °С присутствует только оксид магния MgO [Разработка..., 2018].

В работе А. И. Волкова с соавторами, посвященной дегидратации дигидроортофосфата, показано, что после потери воды $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ превращается в $Mg(H_2PO_4)_2$ [Дегидратация..., 2016]. Полученный продукт устойчив в интервале температур 250–320 °С. Дальнейшая дегидратация приводит к появлению $MgH_2P_2O_7$, конечным продуктом является тетраметафосфат магния $Mg_2P_4O_{12}$. Авторы отмечают, что в процессе удаления воды размеры вновь образовавшихся кристаллов значительно мельче предыдущих. Наиболее мелкие кристаллы характерны для $Mg_2P_4O_{12}$.

Нами были проведены исследования фазового состава бетонов в зависимости от термообработки смеси. Исходя из данных рентгенофазового анализа, ньюберит при температуре 150 °С перешел в моногидрат гидроортофосфата $MgHPO_4 \cdot H_2O$, при температуре 200 °С $MgHPO_4 \cdot H_2O$ преобразовался в дигидропирофосфат $MgH_2P_2O_7$, после границы 400 °С на рентгенограмме отмечены линии тетраметафосфата $Mg_2P_4O_{12}$, от 700 °С и далее — ортофосфата $Mg_3(PO_4)_2$:



Были построены графики изменения показателей плотности, объема и прочности бетонов в зависимости от состава используемого брикета и соотношения фракций в шихте. Прочность образцов при комнатной температуре: из брикета «1» (шихта для бетона с 30 % фракции менее 0,063 мм) — до 35 МПа, из брикета «2» (шихта для бетона с 40 % фракции менее 0,063 мм) — до 50 МПа.

В более ранних исследованиях бетонов с магнийфосфатным цементом было отмечено, что они теряют прочность при термообработке из-за потери химически связанной воды и разрушения конденсационно-кристаллизационной структуры. Показатели механической прочности снижены, особенно для образцов, нагретых до температуры 1000–1100 °С. Степень потери прочности не должна увеличиваться, иначе в процессе эксплуатации произойдет скалывание бетона. При дальнейшем нагревании протекают процессы поликонденсации и полимеризации основных структурообразующих фосфатных соединений, обеспечивающих формирование износостойкой структуры и объемного постоянства бетона. График изменения прочности бетонов из шихты: 60 мас. % брикета фракции менее 3 мм и 40 мас. % фракции менее 0,063 мм приведен на рис. 1.

Отмечено, что более высокую прочность при изменении температуры имеют образцы из брикета «2». Возрастание прочности образцов из брикета «1» при температуре 1200 °С до 50 МПа связано с меньшим количеством отходов магнезитового огнеупора в составе брикета «1», что приводит к более интенсивному спеканию. Как будет показано ниже, при этом происходит резкое снижение объема образца, что усложняет практическое применение материала такого состава.

Показатели предела прочности при сжатии и плотности зависят от изменений объема бетона. При нагревании до температуры 900 °С он уменьшается в той или иной степени в зависимости от гранулометрического состава шихты и состава брикета. В области температур 1000–1100 °С начинается его увеличение и, следовательно, разупрочнение бетона (рис. 2, состав брикета то, что и в рис. 1).

Несмотря на то, что образцы (60 мас. % фракции <3 мм и 40 мас. % фракции <0,063 мм) из брикета «2» имеют несколько более высокие объемные изменения до температуры 1000 °С, но при 1200 °С спекаются не так сильно, как из брикета «1».

В целом можно отметить, что объем образцов из брикета «1» изменяется следующим образом:

- для шихты с 20 мас. % фракции менее 0,063 мм в интервале температур 450–900 °С объем уменьшился на 0,5 %, при 1000 °С — не изменился, а дальнейшее нагревание до 1200 °С приводит к увеличению объемных изменений до 7 %;

- для шихты с 30 мас. % фракции менее 0,063 мм показатель изменения объема в интервале температур 450–900 °С уменьшился от 1 до 2 %, при 1000–1100 °С он вырос с 0,6 до 1,3 % соответственно, при 1200 °С снизился на 10 %;
- для шихты с 40 мас. % фракции менее 0,063 мм при температуре 1200 °С образцы очень сильно спекаются, тем самым объема уменьшается до 22 %, что недопустимо при использовании бетона.

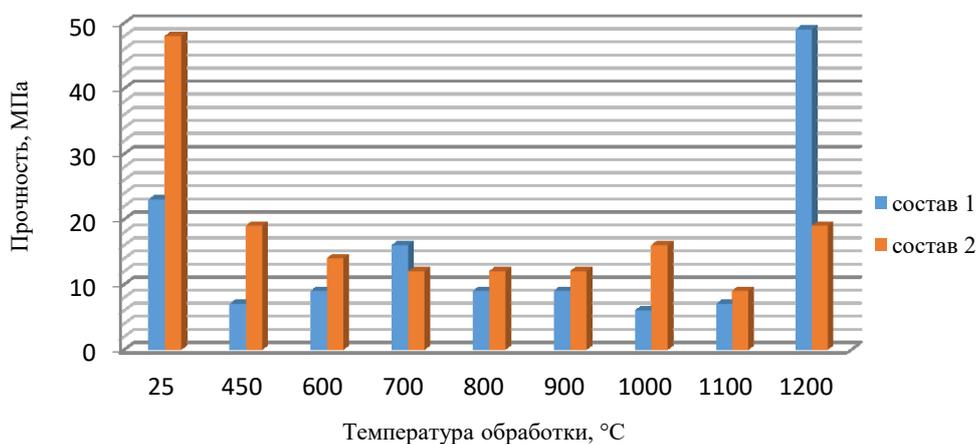


Рис. 1. Зависимость прочности бетона от состава брикета и температуры обработки

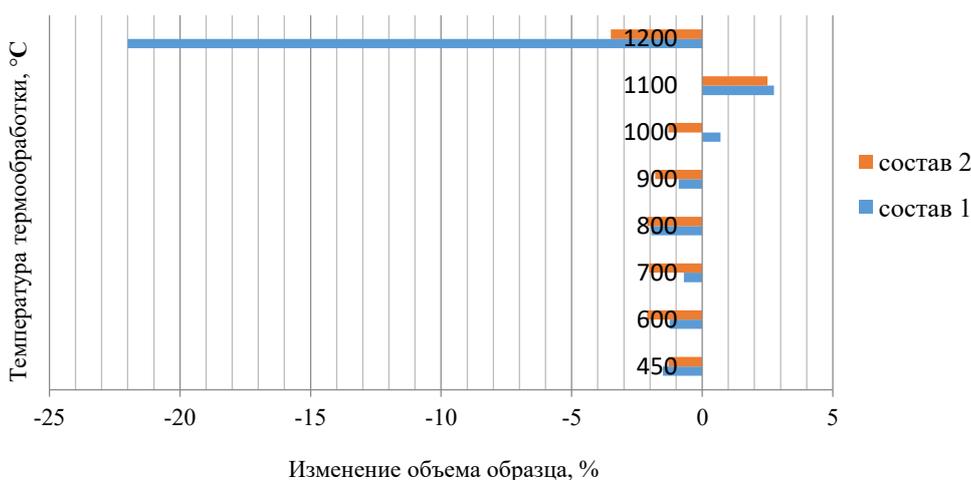


Рис. 2. Зависимость изменения объема бетона от состава брикета и температуры обработки

Объем образцов из брикета «2» изменяется следующим образом:

- для шихты с 30 мас. % фракции менее 0,063 мм при температуре до 900 °С объем уменьшается в интервале от 1,25 до 1,8 %, при нагревании до 1000, 1100 и 1200 °С — увеличивается на 0,4, 3,0 и 0,9 % соответственно;

- для шихты с 40 % тонкой фракции при нагревании до 1000 °С объем уменьшается примерно на 2 %, при 1100 °С — увеличивается на 2,5 %, при 1200 °С объем вновь уменьшается на 3,6 %.

Таким образом, при термообработке до 900 °С для всех составов характерно снижение показателя механической прочности, более плавное для бетонов из брикета «2». Это связано с образованием новых соединений по химическим реакциям, происходящим в системе форстерит — магнийфосфатный цемент. При температуре 1100 °С происходит разупрочнение образцов, показатель механической прочности уменьшается, а объем образца увеличивается.

Предпочтительное количество фракции менее 0,063 мм в составе шихты для бетонов для образцов: из брикета «1» — 30 мас. %, из брикета «2» — 40 мас. %.

Дальнейшая работа была посвящена возможности получения углеродсодержащих легких бетонов на магнийфосфатном цементе.

Легкие жаростойкие бетоны на пористых заполнителях имеют среднюю плотность в пределах 400–1200 кг/м³, предел прочности при сжатии — от 2,5 до 15 МПа, термостойкость — 25–35 воздушных теплосмен, температура применения — 1000–1600 °С. Такие бетоны можно применять в качестве эффективной теплоизоляции тепловых агрегатов взамен штучных дорогостоящих ультралегковесов. Бетоны фосфатного твердения можно использовать как в монолитном варианте, так и в виде отдельных сборных блоков.

Метод рентгеновской дифракции выявил в фазовом составе бетонов из шихты, содержащей 60–70 мас. % углеродсодержащих гранул, на комбинированном связующем из МФС и ЛСТ магнийфосфорнокислый 2-замещенный 3-водный $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ (ньюбериит). На рис. 3 и 4 представлены микрофотографии поверхностной структуры для этих образцов. Ньюбериит присутствует в виде таблитчатых кристаллов, помогающих первоначально скрепить составляющие шихты.

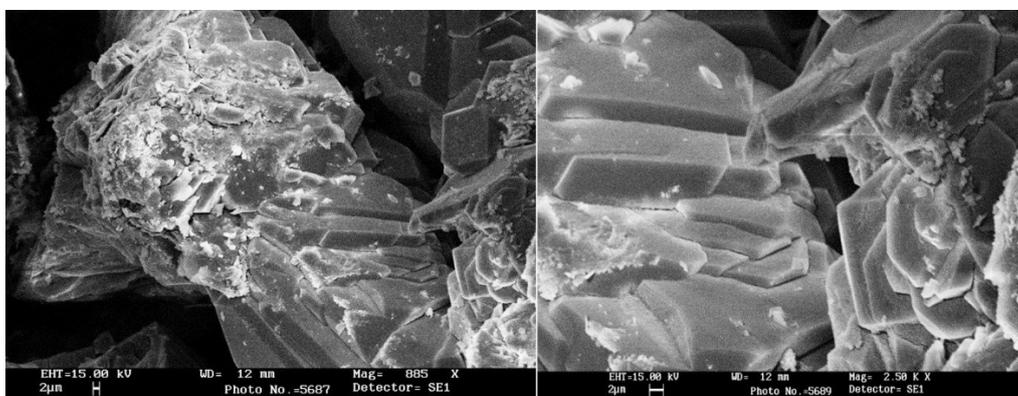


Рис. 3. SEM-микрофотография поверхностной структуры образцов из шихты при различном увеличении (70 % гранулы + 30 % брикет < 0,063 мм) на связке МФС/ЛСТ = 60/40 (аналитик, к. х. н. В. В. Семушин)

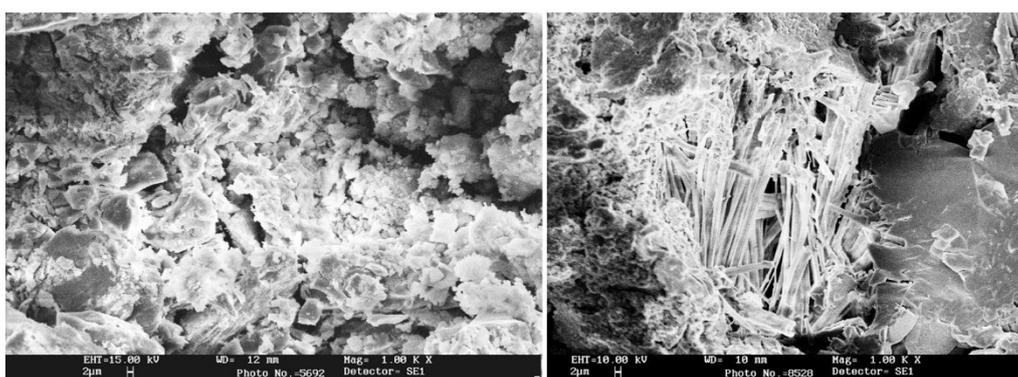


Рис. 4. SEM-микрофотография поверхностной структуры образцов на разных участках (60 % гранулы + 40 % брикет < 0,063 мм) на связке МФС/ЛСТ = 50/50 (аналитик, к. х. н. В. В. Семушин)

Исследование фазового состава образцов в зависимости от температуры обработки бетона методом рентгеновской дифракции показало, что первоначально образовавшийся ньюбериит после высвобождения кристаллизационной воды при температуре 150 °С переходит в моногидрат гидроортофосфата $MgHPO_4 \cdot H_2O$, далее $MgHPO_4$. При дальнейшем нагревании до 450 °С на рентгенограмме появляются линии $Mg_2P_4O_{12}$ и пиррофосфата магния $Mg_2P_2O_7$, после 1100 °С — ортофосфата $Mg_3(PO_4)_2$.

На рентгенограммах бетонов из шихты, содержащей 40–50 мас. % углеродсодержащих гранул, кроме ньюбериита, отмечены линии бобьериита $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, возможно, это связано с увеличенным количеством брикета из форстеритового концентрата в шихте.

Термический анализ бобьериита демонстрирует две стадии процесса дегидратации образца. Он начинает терять массу около 340 К, полное удаление воды заканчивается при 980 К. На первом этапе в интервале 340–510 К потеря воды составляет 31,2 %, на втором — 4,7 %. При прокаливании конечным продуктом является фаррингтонит [Природные..., 2020].

Для углеродсодержащих бетонов получены характеристики прочности на сжатие, плотности, изменения объема до и после температурной обработки [ГОСТ 30771-2001, 2002; ГОСТ 25820-2014, 2019]. Зависимость показателя прочности на сжатие от соотношения гранул и брикета в шихте приведена на рис. 5.

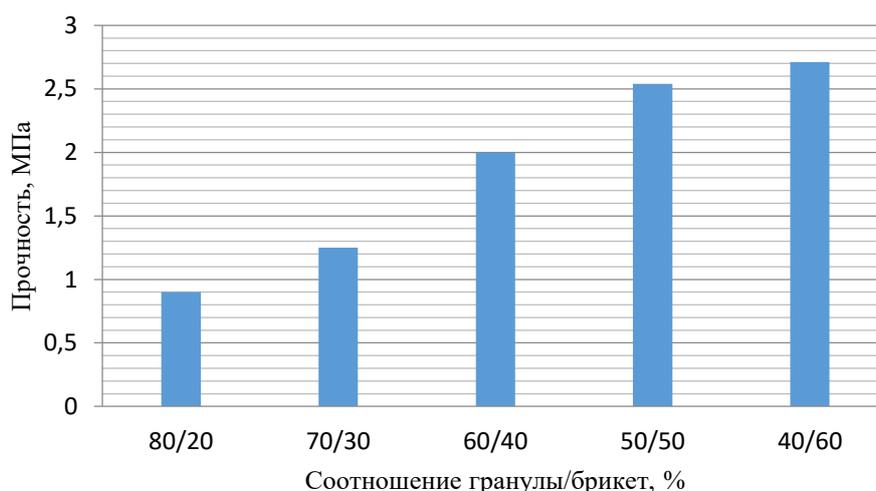


Рис. 5. Влияние соотношений гранулы/брикет на прочность углеродсодержащего бетона на магнийфосфатном связующем (после 28 сут твердения)

Прочность легкого бетона растет с увеличением количества брикета в шихте, наибольший ее показатель у образца из шихты (40 % — гранулы + 60 % — брикет < 0,063 мм). Плотность после обжига при температуре 450 °С уменьшается, и происходит усадка 2,7– 4,1 %.

Реакция с фосфатом магния, получаемым из магния углекислого основного, идет достаточно бурно, поэтому было решено провести испытания с замедлителем, в качестве которого был выбран лигносульфонат. Комбинированное связующее из $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ и лигносульфоната обеспечивает более медленное взаимодействие компонентов при постепенном выделении тепла. Соотношение магнийфосфатного связующего к лигносульфонату было следующим: 80/20, 70/30, 60/40, 50/50. На рис. 6 представлена зависимость показателя прочности легкого бетона от соотношения гранул и брикета в шихте, а также состава комбинированной связки.

Введение лигносульфоната положительно сказалось на свойствах бетонов, их плотность и прочность увеличились. Максимальной прочностью (10 МПа) обладает образец из шихты (40 % гранулы + 60 % брикет < 0,063 мм) при соотношении МФС/ЛСТ, равном 80/20.

Рассмотрим зависимость прочностных характеристик от температуры для всех составов углеродсодержащего бетона. Отметим, что для бетонов из шихты (мас. %: 80 углеродсодержащих гранул и 20 брикета) диапазон значений прочности при термообработке изменяется незначительно — от 0,3 до 0,5 МПа, даже несмотря на усадку при нагревании от 4 до 28 %.

Предел прочности бетонов (шихта 70 мас. % гранул и 30 мас. % брикета) после термической обработки при 1100 °С — 2,3 МПа, при использовании связующего с соотношением МФС/ЛСТ, равным 60/40 (рис. 7).

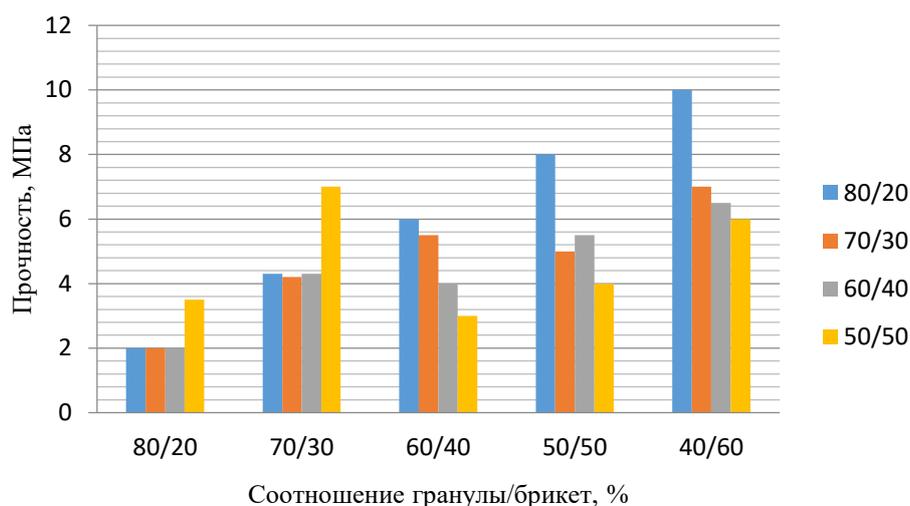


Рис. 6. Влияние соотношения гранулы/брикет и МФС/ЛСТ на прочность легкого бетона на комбинированном связующем. В легенде соотношение МФС/ЛСТ

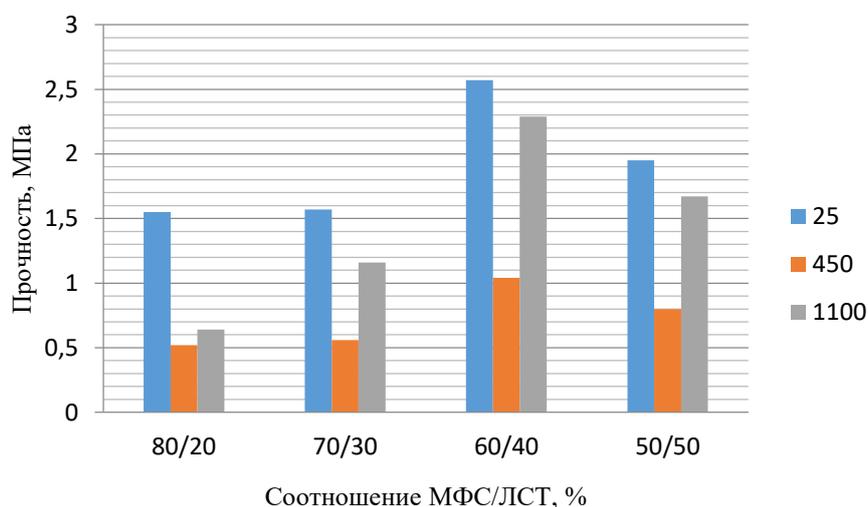


Рис. 7. Зависимость прочности легкого бетона от температуры и композиции связующего. В легенде температура обработки бетона

С уменьшением количества углеродсодержащих гранул до 60 мас. % прочность растет, а после температурной обработки изменяется от 0,4 до 0,7 МПа, исключая образец с соотношением МФС/ЛСТ, равным 80/20 — 4,5 МПа (уменьшение объема образца 41 %) (рис. 8).

Показатель прочности 2,5 МПа для бетонов из шихты, содержащей равное количество гранул и брикета, получен при использовании связующего с соотношением МФС/ЛСТ, равным 60/40. После температурной обработки он изменяется от 0,1 до 0,7 МПа, исключая образец с соотношением МФС/ЛСТ = 70/30 — 4,5 МПа, уменьшение объема образца — 31 %.

Предел прочности бетонов (шихта 40 мас. % гранул и 60 мас. % брикета) после термообработки невелик — от 0,3 до 0,6 МПа для всех соотношений МФС к ЛСТ (рис. 9).

При нагревании образцов начинается процесс размягчения, прилипания и, наконец, спекания зерен, что в целом уменьшает объем. После обжига при температуре 450 °С показатель изменения объема для образцов разных составов — от 1 до 4 %, он зависит в большей степени от состава комбинированного связующего (рис. 10).

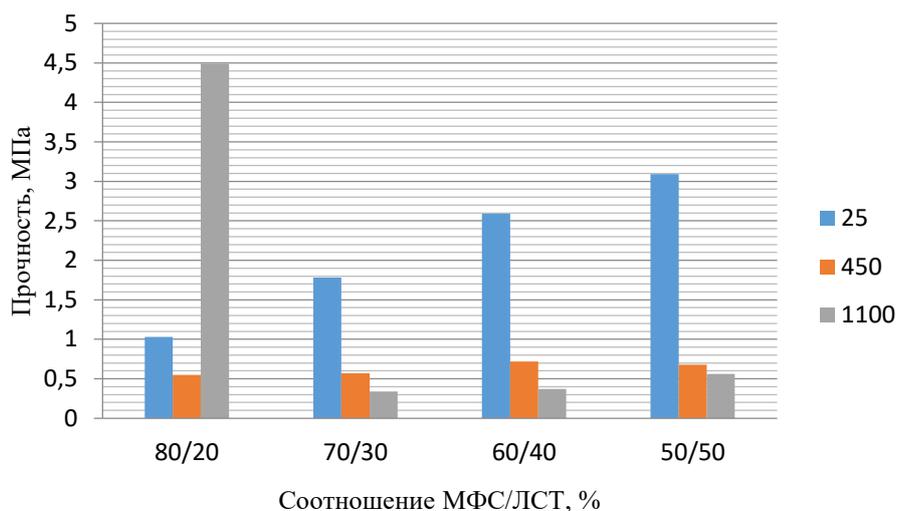


Рис. 8. Зависимость прочности легкого бетона от температуры и композиции связующего. В легенде температура обработки бетона

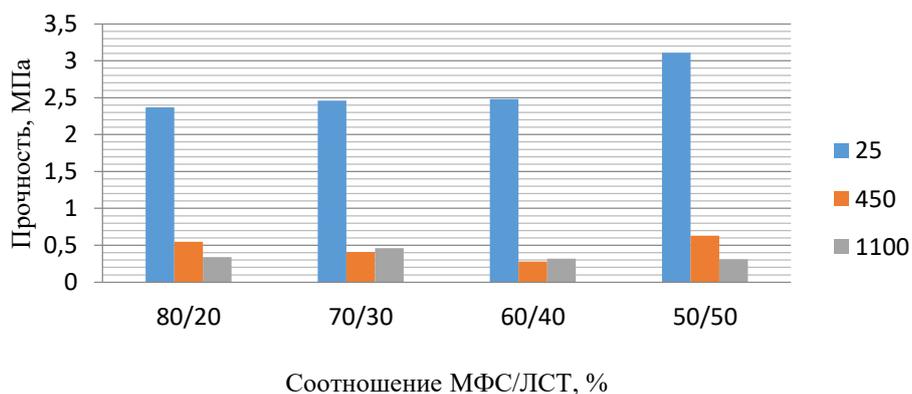


Рис. 9. Зависимость прочности легкого бетона от температуры и композиции связующего. В легенде температура обработки бетона

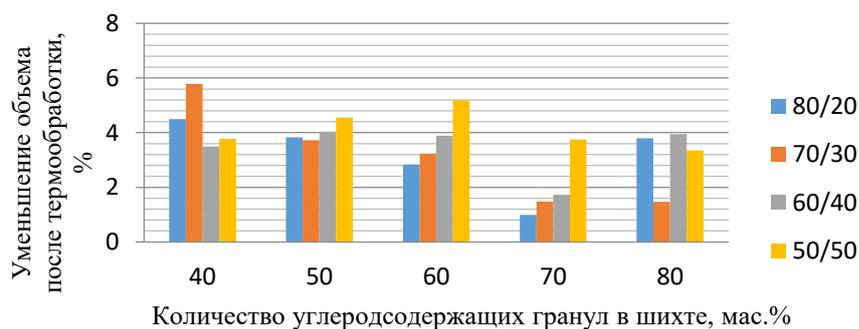


Рис. 10. Зависимость изменения объема легкого бетона после термообработки при 450 °С от количества углеродсодержащих гранул и композиции связки. В легенде соотношение МФС/ЛСТ

После нагревания до 1100 °С показатель изменения объема существенно возрастает для бетонов, содержащих большое количество углеродсодержащих гранул. Увеличение количества брикета в шихте позволяет стабилизировать изменение объема образцов.

Заключение

Из отходов обогащительного производства Ковдорского ГОКа получены:

- бетон с плотностью 2170–2260 кг/м³, прочностью до 50 МПа (при 25 °С), изменение объема после термообработки при 450–1000 °С составило до 2 % (на магнийфосфатном связующем);
- легкий бетон с плотностью 910–1700 кг/м³, прочностью до 10 МПа, изменение объема после термообработки при 450 °С составило до 4 % (на комбинированном связующем из МФС и ЛСТ).

При исследовании фазового состава образцов в зависимости от температуры обработки бетона методом рентгеновской дифракции отмечены следующие преобразования:

1) для огнеупорных бетонов:



2) для легких углеродсодержащих бетонов:



Выявлены экспериментальные зависимости:

- прочности и изменения объема бетона на магнийфосфатном связующем от состава брикета и температуры термообработки;
- прочности легкого бетона от соотношения гранулы/брикет в шихте, вида связки, изменения объема при температуре 450 °С от количества углеродсодержащих гранул и состава комбинированного связующего.

Список источников

1. ГОСТ 10180-2012. Методы определения прочности по контрольным образцам. М., 2013. 30 с.
2. ГОСТ 12730.1-2020. Бетоны. Методы определения плотности. М., 2021. 7 с.
3. ГОСТ 25820-2014. Легкие бетоны. Технические условия. М., 2019. 11 с.
4. ГОСТ 2642.5-2016. Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения оксида железа (III). М., 2016. 15 с.
5. ГОСТ 2642.3-2014. Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения оксида кремния (IV). М., 2015. 17 с.
6. ГОСТ 2642.7-2017. Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения оксида кальция. М., 2017. 14 с.
7. ГОСТ 2642.8-2017. Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения оксида магния. М., 2017. 13 с.
8. ГОСТ 27707-2007. Огнеупоры неформованные. Метод определения зернового состава. М., 2008. 5 с.
9. ГОСТ 30771-2001. Изделия огнеупорные углеродсодержащие. Методы контроля. М., 2002. 9 с.
10. ГОСТ 5402.1-2000. Метод определения остаточных изменений размеров при нагреве. М., 2000. 11 с.
11. Дегидратация дигидроортофосфатов элементов ПА подгруппы / А. И. Волков [и др.]. URL: elib.bestu.by/handle/123456789/32481 (дата обращения: 27.10.2022).
12. Природные водные ортофосфаты магния — бобьерит и ковдорскит: ИК- и КР-спектроскопическое, термическое и термохимическое исследования / Л. П. Огородова [и др.] // Геохимия. 2020. Т. 65, № 2. С. 153–164.
13. Разработка и применение металлофосфатных связующих для получения формовочных, стержневых и теплоизоляционных смесей и покрытий / И. Е. Илларионов [и др.] // Теория и технология металлургического производства. 2018. № 4 (27). С. 4–11.
14. Хорошавин Л. Б. Магнезиальные бетоны. М.: Металлургия, 1990. 167 с.
15. Orlov A., Chernykh T. Research of water resistance and heat resistance of magnesium phosphate cements // Procedia Engineering. 2016. Vol. 150. P. 1623–1636. doi:10.1016/j.proeng.2016.07.140.

References

1. GOST 10180-2012. *Metody opredeleniya prochnosti po kontrol'nym obrazcam* [GOST 10180-2012. Methods for determining strength from control samples]. Moscow, Standartinform, 2013, 30 p.
2. GOST 12730.1-2020. *Betony. Metody opredeleniya plotnosti* [GOST 12730.1-2020. Concrete. Density determination methods]. Moscow, Standartinform, 2021, 7 p.

3. *GOST 25820-2014. Legkie betony. Tekhnicheskie usloviya* [GOST 25820-2014. Lightweight concrete. Technical conditions]. Moscow, Standartinform, 2019, 11 p.
4. *GOST 2642.5-2016. Ogneupory i ogneupornoe syr'e. Metody opredeleniya oksida zheleza (III)* [GOST 2642.5-2016. Refractories and refractory raw materials. Methods for the determination of iron oxide (III)]. Moscow, Standartinform, 2016, 15 p.
5. *GOST 2642.3-2014. Ogneupory i ogneupornoe syr'e. Metody opredeleniya oksida kremniya (IV)* [GOST 2642.3-2014. Refractories and refractory raw materials. Methods for the determination of silicon oxide (IV)]. Moscow, Standartinform, 2015, 17 p.
6. *GOST 2642.7-2017. Ogneupory i ogneupornoe syr'e. Metody opredeleniya oksida kal'ciya* [GOST 2642.7-2017. Refractories and refractory raw materials. Methods for the determination of calcium oxide]. Moscow, Standartinform, 2017, 14 p.
7. *GOST 2642.8-2017. Ogneupory i ogneupornoe syr'e. Metody opredeleniya oksida magniya* [GOST 2642.8-2017. Refractories and refractory raw materials. Methods for the determination of magnesium oxide]. Moscow, Standartinform, 2017, 13 p.
8. *GOST 27707-2007. Ogneupory neformovannyye. Metod opredeleniya zernovogo sostava* [GOST 27707-2007. Refractories are unformed. Method for determining grain composition]. Moscow, Izd-vo Standartov, 2008, 5 p.
9. *GOST 30771-2001. Izdeliya ogneupornyye uglerodsoderzhashchie. Metody kontrolya* [GOST 30771-2001. Refractory carbon-containing products. Control methods]. Moscow, Izd-vo Standartov, 2002, 9 p.
10. *GOST 5402.1-2000. Metod opredeleniya ostatochnyykh izmenenij razmerov pri nagreve* [GOST 5402.1-2000. Method for determining residual size changes during heating]. Moscow, Izd-vo Standartov, 2000, 11 p.
11. Volkov A. I., Komshilova O. N., Novikov G. I., Yaglov V. N. *Degidrataciya digidroortofosfatov elementov IIA podgruppy* [Dehydration of dihydroorthophosphates of subgroup IIA elements]. Available at: elib.bestu.by/handle/123456789/32481 (accessed 27.10.2022).
12. Ogorodova L. P., Gricenko Yu. D., Vigasina M. F., Kosova D. A., Mel'chakova L. V., Fomina A. D. Prirodnyye vodnyye ortofosfaty magniya – bob'yerit i kovdorskite: IK- i KR-spektroskopicheskoye, termicheskoye i termokhimicheskoye issledovaniya [Natural magnesium hydrous orthophosphates bobierite and kovdorkite: FTIR, raman, thermal, and thermochemical study]. *Geokhimiya* [Geochemical International], 2020, Vol. 65, No. 2, pp. 153–164.
13. Ilarionov I. E., Strel'nikov I. A., Gartfel'der V. A., Korolev A. V., Shalunov E. P., Gil'manshina T. R. Razrabotka i primeneniye metallofosfatnykh svyazuyushchikh dlya polucheniya formovochnyykh, sterzhnevyykh i teploizolyatsionnykh smesey i pokrytiy [Development and application of metal-phosphate binders for obtaining forming, rod and thermal insulation mixtures and coatings]. *Teoriya i tekhnologiya metallurgicheskogo proizvodstva* [Theory and Technology of Metallurgical Production], 2018, Vol. 27, No. 4, pp. 4–11 (In Russ.).
14. Khoroshavin L.B. *Magnezial'nye betony* [Magnesia concretes]. Moscow, Metallurgiya, 1990, 167 p.
15. Orlov A., Chernykh T. Research of water resistance and heat resistance of magnesium phosphate cements. *Procedia Engineering*, 2016, Vol. 150, pp. 1623–1636. DOI:10.1016/j.proeng.2016.07.140.

Информация об авторах

О. А. Белогурова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
М. А. Саварина — инженер I категории;
Т. В. Шарай — инженер I категории.

Information about the authors

O. A. Belogurova — PhD (Engineering), Senior Researcher;
M. A. Savarina — Engineer;
T. V. Sharai — Engineer.

Статья поступила в редакцию 15.08.2022; одобрена после рецензирования 25.09.2022; принята к публикации 28.09.2022.
The article was submitted 15.08.2022; approved after reviewing 25.09.2022; accepted for publication 28.09.2022.

Научная статья
УДК 667.622.1
doi:10.37614/2949-1185.2022.1.2.005

ПОЛУЧЕНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ЧЕРНОВОГО СФЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

**Лидия Георгиевна Герасимова^{1✉}, Екатерина Сергеевна Щукина², Юрий Васильевич Кузьмич³,
Юрий Геннадьевич Киселев⁴**

^{1–4}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*l.gerasimova@ksc.ru✉*

²*e.shchukina@ksc.ru*

³*y.kuzmich@ksc.ru*

Аннотация

Привлечение к переработке новых источников титанового сырья в виде техногенных отходов действующих горно-обогатительных производств является важной задачей, решение которой позволит повысить полноту использования природных ресурсов и получить при этом дефицитную продукцию функционального назначения. Проведенные исследования показали возможность использования чернового сфенового концентрата в качестве наполнителя строительных материалов и адсорбента для очистки жидких стоков путем изменения оптических и морфологических свойств измельченного концентрата.

Ключевые слова:

черновой сфеновый концентрат, измельчение, наполнитель, адсорбент

Original article

OBTAINING FILLERS FOR BUILDING MATERIALS FROM RAW SPHENE CONCENTRATE

Lydia G. Gerasimova^{1✉}, Ekaterina S. Shchukina², Yuri V. Kuzmich³, Yuri G. Kiselev⁴

^{1–4}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*l.gerasimova@ksc.ru✉*

²*e.shchukina@ksc.ru*

³*y.kuzmich@ksc.ru*

Abstract

Attraction to processing of new sources of titanium raw materials in the form of technogenic wastes of existing mining and processing industries is an important task, the solution of which will increase the use of natural resources and receive deficit products of a functional purpose. The conducted studies have shown the possibility of using raw sphene concentrate (RSC) as a filler for construction materials and adsorbent for purification of liquid effluents by changing the optical and morphological properties of the crushed concentrate.

Keywords:

raw sphene concentrate, grinding, filler, adsorbent

Введение

В производстве лакокрасочных и строительных материалов широко используются неорганические наполнители [Скороходова и др., 2005; Герасимова, Скороходова, 2010; Калинская, Дринберг, 2013]. Состав наполнителей и их физико-химические и технические свойства играют важную роль в повышении эксплуатационных свойств получаемых материалов. В частности, чем меньше размер частиц наполнителя, тем ниже энергетические затраты и выше степень гомогенизации рецептурного состава продуктов, что положительно сказывается на их эксплуатационных свойствах. У каждого наполнителя свои свойства и соответственно индивидуальные функции, что в совокупности также повышает качество конечной продукции. Наиболее часто в состав рецептур перечисленных выше материалов вводятся диоксид титана рутильной модификации и диоксид кремния. Технология получения таких продуктов включает сложные технологические переделы [Беленький, Рискин, 1976], что приводит к повышению стоимости лакокрасочных и стройматериалов. С этой точки зрения интерес

представляют наполнители, полученные из природных минеральных концентратов [Патент 2197430; Технология..., 2004]. Изначально такие наполнители обладают высокой стойкостью к атмосферным воздействиям, имеют композиционный состав, включающий типичные для наполнителей соединения, и их передел в готовый продукт может быть осуществлен по достаточно простой энергосберегающей технологии.

В статье рассмотрены технологические аспекты получения наполнителей для строительных материалов из некондиционных титансодержащих отходов обогащения апатитнефелиновых руд, в частности, из так называемого черного сфенового концентрата (ЧСК). Сфеновый концентрат получается из пенного продукта нефелиновой флотации. Однако помимо сфена в нем содержатся примеси апатита, нефелина, эгирина, а также полевые шпаты, для получения чистого сфенового концентрата требуется кислотная очистка.

Основной операцией, которая выбрана авторами для изучения и дальнейшего ее применения при проведении запланированных исследований, является измельчение твердого материала и использование достигнутого эффекта для получения композиционного минерального продукта (далее наполнителя) различного назначения. Это обосновывается тем, что дисперсность применяемого в строительной индустрии продукта является главным показателем его технических и эксплуатационных свойств [Курлов, Гусев, 2007].

В случае если полученный наполнитель будет использоваться в строительных материалах, его дисперсность может изменяться в широких пределах, в зависимости от назначения, например, для введения в состав тротуарной плитки или в специальный покрывной материал для детских и спортивных площадок используется наполнитель с размером частиц от 20 до 200 мкм, в составе строительной краски или грунтовки — 2–10 мкм. При использовании наполнителя в процессах очистки жидких стоков и воды требуется продукт с высокой удельной поверхностью.

Изучению процесса измельчения твердых материалов, в том числе минеральных концентратов, посвящено достаточно много работ [Калинкин, 2007; Гидроксид титана..., 2020; Morphological..., 2020]. В них в основном освещаются научные аспекты механохимической активации, имеющей место при интенсивном измельчении [Патент 2613509; Avvakumov et al., 2009]. При измельчении твердых тел происходит поглощение ими подводимой механической энергии и накопление ее в потенциальной форме. При измельчении под действием внешних сил материал сначала претерпевает объемное деформирование и только после этого при определенном механическом усилии он разрушается [Болдырев, 1983].

Практическая сторона вопроса, связанная с использованием эффекта тонкого измельчения в технологии получения новых видов минеральной продукции, обсуждается недостаточно полно. Задача настоящих исследований состояла в изучении влияния различных методов измельчения на морфологию частиц черного сфенового концентрата, на их оптические и химические свойства с целью использования эффекта механоактивации в технологии получения материала для строительных нужд и экологии.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

При изучении изменения поверхностных свойств исходного и диспергированного в измельчителях различного типа (планетарные, шаровые и вибрационные мельницы) использовали ЧСК, содержащий, мас. %: 56–60 — минерала сфена (CaSiTiO_5); 25–26 — эгирина ($\text{NaFe}(\text{Si}_2\text{O}_6)$); 10–12 — нефелина ($\text{KNa}_3(\text{AlSiO}_4)_4$); 6–7 — апатита ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F},\text{OH})_2$), предоставленный ОАО «Апатит» из старых запасов [Маслова, Герасимова, 2004]. Черновой сфеновый концентрат представлен на фото (рис. 1), размер частиц исходного концентрата — 1–1,5 мм.

Основой технологии переработки ЧСК является метод тонкого измельчения (показатель твердости исходного материала примерно равен 6–6,5 по шкале Мооса) на различных мельницах (рис. 2).



Рис. 1. Черновой сфеновый концентрат

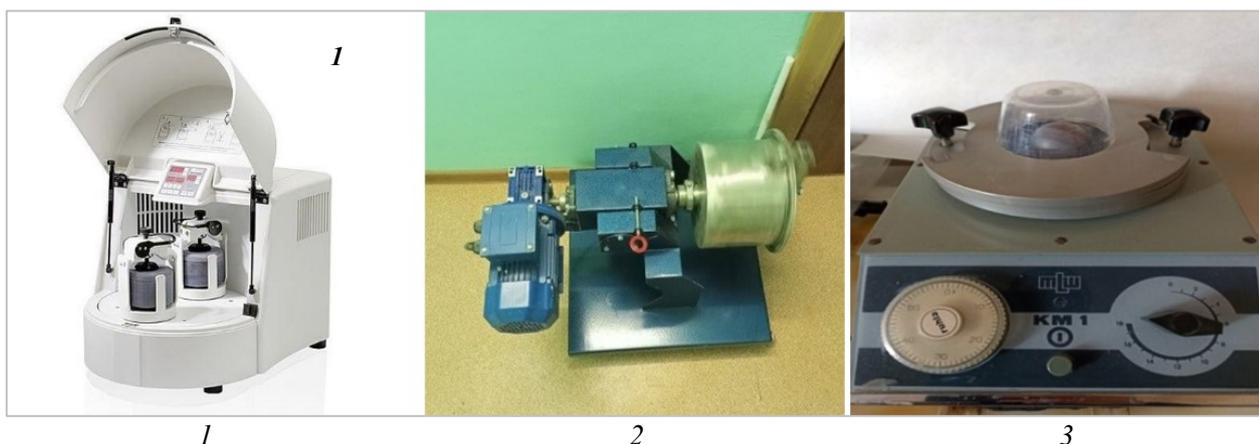


Рис. 2. Измельчители: 1 — планетарная шаровая Pulverisette-7; 2 — шаровая; 3 — вибрационная с агатовой ступкой

Механизм процесса, происходящего при вращении барабана шаровой мельницы, а также шаровой планетарной, заключается в том, что мелющие тела центробежной силой прижимаются к его стенке, поднимаются и, достигнув определенной высоты, падают (планетарная шаровая) или скатываются (шаровая) вниз [Фролов, 1982; Механоактивация..., 2019]. Таким образом, находящийся в барабане мельницы материал измельчается ударом (раздавливанием) и последующим истиранием. Вибрационная мельница относится к ударно-истирающим типам измельчителей. В таких мельницах измельчение достигается вследствие либо удара со скольжением мелящего тела по измельчаемому материалу, либо удара с некоторым поворотом мелящего тела относительно какой-либо оси. Во всех перечисленных измельчителях происходит диспергирование материала с образованием новой поверхности. Нарушение структурного порядка зерен минерала, вызванное механическим воздействием на материал, сопровождается уменьшением размера его частиц и соответственно увеличением удельной поверхности, аккумулярованием на них свободной энергии и повышением химической активности поверхностного слоя. Этот механизм преобразований в той или иной степени характерен для всех типов измельчителей.

При изучении механизма разрушения зерен ЧСК, содержащего минералы апатита и нефелина, установлено, что, поскольку сфен при измельчении разукрупняется с меньшей скоростью, чем более «мягкие» минералы апатита и нефелина, то образование новой поверхности у последних достигается раньше. Микрочастицы апатита и нефелина внедряются в дефекты зерен сфена, что совместно с присутствующей в дефектах газовой фазой (воздух) создает давление, позволяющее снизить расход энергии, необходимой на дальнейшее диспергирование продукта, то есть примеси упомянутых минералов повышают скорость измельчения ЧСК. При этом разрушения более твердых минеральных кристаллов сфена и эгирина, по-видимому, не происходит, разрушаются лишь их зерновые спайки. При проведении измельчения во всех видах мельниц отмечается налипание продукта на стенки, что требует некоторых усилий при разгрузке мельниц и соответственно ведет к потере эффективности их последующего использования и потере конечного продукта. Снизить налипание и слипание частиц ЧСК удалось добавкой ПАВ (олеиновой кислоты) в количестве 0,1–0,12 мас. %. Действие добавки сводится к снятию поверхностного заряда, за счет чего происходит слипание мелких частиц в крупные агломераты, активность которых к «осаждению» на стенках барабана мельницы значительно снижается.

Результаты рентгенофазового анализа проб, выполненного на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с использованием базы данных ICDD-2019, свидетельствуют о том, что полученные дифрактограммы незначительно, но отличаются друг от друга (рис. 3), в частности, интенсивность и уширение характерных пиков усиливается у измельченных образцов, причем в большей степени изменения претерпевают образцы, обработанные с помощью шаровой мельницы.

Исследование поверхности измельченных образцов выполнено энергодисперсионным анализом, для которого использован электронный сканирующий микроскоп SEM-LEO 420 с приставкой (для рентгеновского микронзондового анализа INCA 400) (рис. 4).

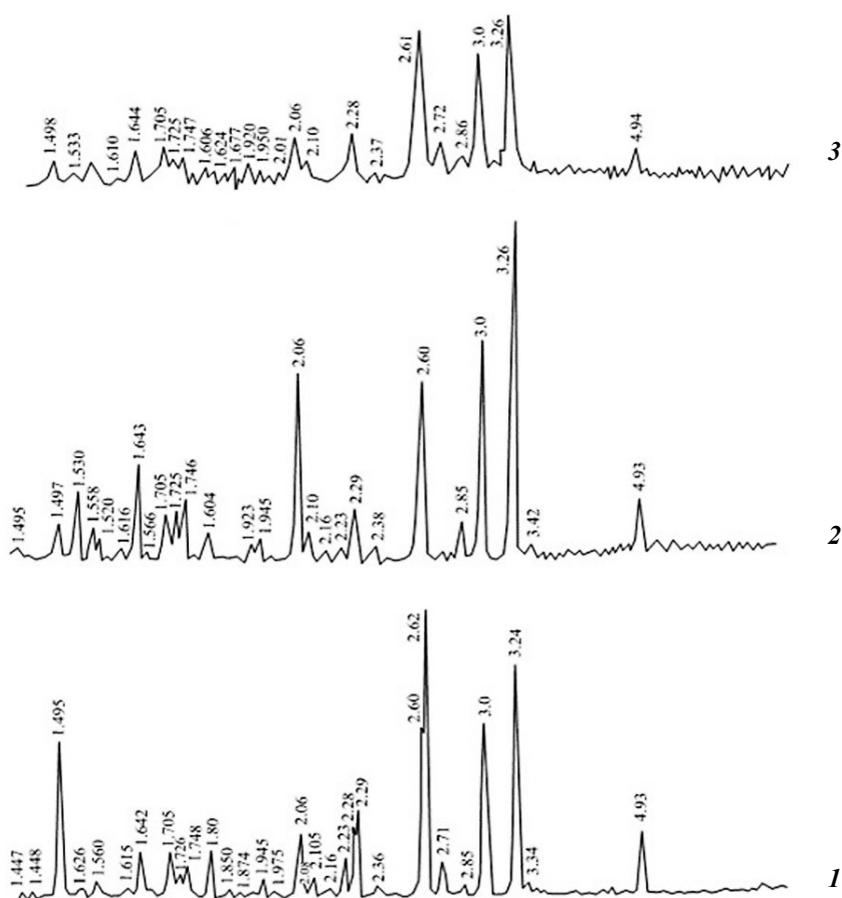


Рис. 3. Рентгенограммы образцов ЧСК: 1 — измельченный в вибрационной мельнице; 2 — измельченный в шаровой мельнице; 3 — неизмельченный

Результаты свидетельствуют о том, что поверхность частиц в процессе измельчения образцов активируется за счет приобретения заряда и аморфного слоя новообразований. Усиливается интенсивность структурообразующих катионов титана, кальция и кремния. Отмечено, что для шаровой мельницы эффекты несколько ниже, чем для планетарной шаровой. Об этом свидетельствуют показатели интенсивности пиков Si — более 9000, Ca — 7000 (рис. 4, а), в то время как у образца, измельченного ударом и раздавливанием (вибрационная мельница), эти показатели снижаются до 110 и 170 соответственно (рис. 4, б). Слабее всего активируется поверхность образца, измельченного в вибрационной мельнице.

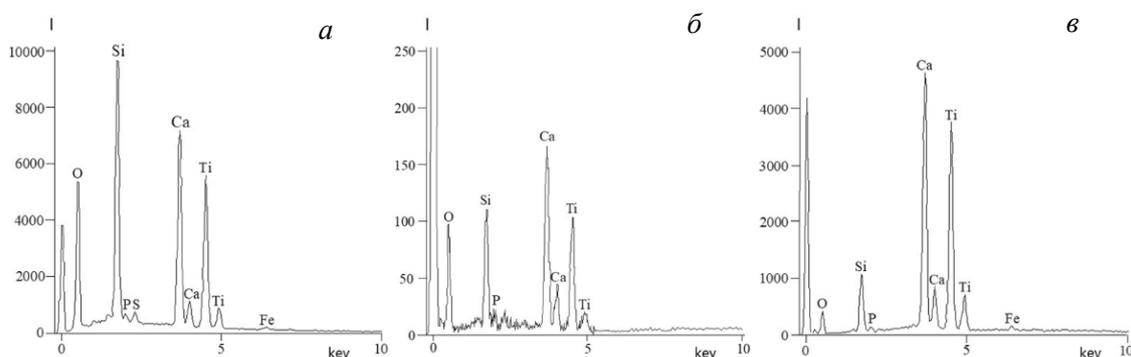


Рис. 4. Энергодисперсионный анализ поверхности частиц ЧСК, измельченных в мельнице: шаровой планетарной (а), вибрационной (б) и шаровой (в)

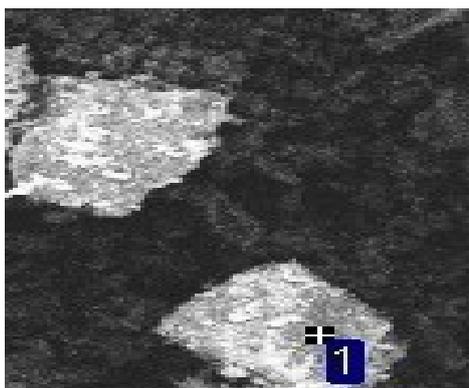


Рис. 5. СЭМ-изображение и элементный состав (мас. %) частицы измельченного ЧСК размером 10 мкм: О — 66,0; Ti — 7,8; Ca — 13,05; Si — 6,33; Al — 1,27; P — 2,31; Fe — 0,71

Судя по приведенной ниже микрофотографии, полученной с помощью электронного сканирующего микроскопа SEM-LEO 420, поверхность индивидуальных частиц ЧСК претерпевает в процессе измельчения заметные морфологические изменения, о чем свидетельствует появление на поверхности частиц «рыхлого» слоя новообразований (рис. 5).

Частицы полученного измельченного порошка, посредством компенсации поверхностного электростатического заряда, наведенного измельчением, образуют агрегаты, активность которых сохраняется как внутри агрегата, так и на его поверхности. Этот факт играет важную роль при использовании порошка в качестве адсорбента.

Сравнительные данные по эффективности измельчения ЧСК в течение 1–20 часов в мельницах различного типа приведены ниже. Фракционный состав определяли с помощью лазерного дифракционного анализатора размера частиц SHIMADZU SALD-201V (табл. 1). Данные по изменению

оптических свойств (определялись с помощью спектрофотометра X-Rtte SP-62) измельченного ЧСК в зависимости от фракционного состава образцов приведены в табл. 2. У исходного ЧСК размер частиц, как было сказано выше, колеблется от 1,0 до 1,5 мм.

Таблица 1

Фракционный состав образцов ЧСК в зависимости от продолжительности измельчения (измельчение при массовом соотношении ЧСК:шары, равном 1:5)

Тип мельницы	Шаровая планетарная, через			Шаровая, через		Вибрационная, через	
	1 ч	3 ч	5 ч	10 ч	20 ч	10 ч	20 ч
Фракция, мкм	8–30,0	2–20,0	0,3–7,0	0,5–10	0,3–8,5	0,6–17	0,5–15

Таблица 2

Оптические свойства порошков неизмельченного ЧСК (по показателю «белизна») в зависимости от его крупности

Тип мельницы	Белизна («осветление») различных фракций порошка, %						
	0,5–10,0	0,3–8,5	0,6–17,0	0,5–15,0	8,0–30,0	2,0–20,0	0,3–7,0
Шаровая	65,1	68,0	–	–	–	–	–
Вибрационная	–	–	55,9	59,0	–	–	–
Шаровая планетарная	–	–	–	–	43,0	47,0	79,5

Удельную поверхность и общий объем пор определяли методом БЭТ по изотермам сорбции-десорбции азота. Распределение пор по размерам устанавливали на приборе Tristar-300 методом термодесорбции азота (ВН-метод), микропористость структуры определяли по зависимости объема адсорбированного азота от толщины пленки адсорбата (t-plot метод) (табл. 3).

Согласно приведенным данным, удельная поверхность частиц ЧСК, полученных методом удара и последующего истирания (шаровая планетарная мельница), имеет самый высокий показатель. Уменьшение значения суммарной поверхности по сравнению с удельной поверхностью обусловлено невысокой поверхностной энергией образца по отношению к N₂.

Благодаря разрыхлению поверхностного слоя, вызванного ионизацией и аморфизацией, микрочастицы ЧСК могут необратимо адсорбировать неорганические и органические вещества, в частности красители, а также катионы, например, токсичных металлов. Механизм сорбции имеет

физико-химическую природу — заполнение веществом дефектов структуры и поверхностное комплексообразование. При сорбции преобразуется поверхностный слой, он модифицируется. Эта операция является одной из наиболее важных в технологии пигментов и наполнителей, поскольку позволяет путем подбора модификаторов и условий их нанесения в широких пределах варьировать свойства конечных продуктов и соответственно расширять области их применения.

Таблица 3

Поверхностные свойства частиц ЧСК с оптимальной дисперсностью

Характеристики поверхности	Тип мельницы (фракция, мкм)		
	шаровая (0,3–8,5)	вибрационная (–0,5–15)	шаровая планетарная (0,3–7,0)
$S_{уд}$, м ² /г	2,82	2,33	3,80
$S_{сум}$, м ² /г	2,45	1,91	3,44
$V_{пор}$, см ³ /г	0,0069	0,0053	0,0089
$V_{микропор}$, см ³ /г	0,00013	0,00012	0,00033
$R_{ср}$, нм	19,70	15,68	17,07

Для проведения экспериментов были выбраны следующие ингредиенты:

- жидкофазный процесс (адсорбция) — растворы хлоридов двухвалентных кобальта, никеля и железа;

- твердофазный процесс — промышленные минеральные пигменты (железоокисный красный марки R130 Fe₂O₃ — 98 мас. % и триоксид хрома Cr₂O₃ — 98 мас. %). Расход цветных пигментов по отношению к измельченному ЧСК — 2–6 %.

Обладая рыхлым поверхностным слоем аморфных новообразований и электростатическим зарядом, наведенным истиранием, частицы ЧСК могут адсорбировать некоторые катионы, в частности, кобальта, никеля и железа. Методика сорбции состоит в следующем. Навеска порошка ЧСК после шаровой мельницы (по 5 г каждая) помещается в три стакана с растворами хлоридов Co²⁺, Ni²⁺ и Fe²⁺ (200 мл). Концентрация растворов по двухзарядным катионам составляет соответственно, г/л: 0,84, 0,91, и 1,02. Суспензия перемешивается в течение 24 часов без принудительного нагревания, после чего фильтруется через стеклянный фильтр и фильтрат анализируется с определением остаточного содержания исследуемых катионов. Осадок после сорбции сушили при 70 °С. Сорбционную емкость сорбента, мг·г⁻¹ рассчитывали по формуле

$$E_{ст} = (C_{исх} - C_{равн}) \cdot V/m,$$

где $C_{исх}$ и $C_{равн}$ — исходная и равновесная концентрации металла в растворе, г·л⁻¹; V — объем раствора, мл; m — навеска сорбента, г.



Рис. 6. Цветовые оттенки ЧСК после сорбции цветных металлов с Fe (1), Co (2), Ni (3) и ЧСК, измельченный (0,3–7,0 мкм) на шаровой мельнице (4)

Содержание катионов в растворах до и после сорбции определялось на масс-спектрометре ELAN 9000 DRC. Основываясь на полученных результатах, можем констатировать, что статическая сорбционная емкость $E_{ст}$ у всех образцов при pH 7–7,2 низкая и не превышает 1,5–2 мг/г. После их прокаливания при температуре 800 °С в течение 3 часов были получены образцы минерального наполнителя, цветовые оттенки которого приведены на рис. 6.

При модифицировании порошков ЧСК в твердофазном режиме навески порошка и красителя смешивали и помещали в вибрационную лабораторную мельницу (К-1) для получения гомогенизированной смеси. Продолжительность приготовления смеси — 1 час, после чего смесь сушили при температуре 110 °С в течение 2 часов. Цветовые характеристики приведены на рис. 7, технические свойства полученных смесей представлены в табл. 4.

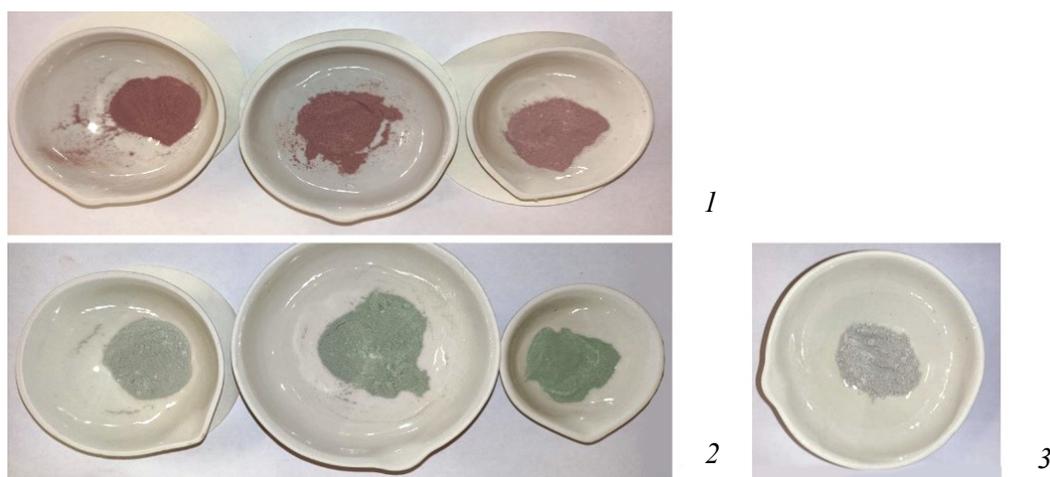


Рис. 7. Цветовые оттенки ЧСК после окрашивания пигментами. Изменение цвета прокаленных образцов в зависимости от количества цветного пигмента соответственно 2, 4 и 6 мас. %: 1 — железооксидный пигмент; 2 — триоксид хрома; 3 — ЧСК измельчен на шаровой мельнице (0,3–7,0 мкм)

Таблица 4

Модифицирование измельченных порошков ЧСК (твердофазный процесс) и их технические свойства

№ п/п	Пигмент, мас. % к ЧСК		Показатели			
	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	pH	ВРС, %	Укрывистость, г/м ²	Маслоемкость, г/100 г
1	2	—	7,5	1,2	97,1	18,5
2	4	—	7,9	0,6	95,0	19,0
3	6	—	7,7	0,6	90,9	20,3
4	—	2	7,65	1	88,0	22,1
5	—	4	7,3	1,2	85,5	23,0
6	—	6	7,5	0	82,4	25,6

Примечание. ВРС — водорастворимые соли.

Заключение

Таким образом, показана возможность использования черного сфенового концентрата — техногенного отхода обогащения апатитнефелиновой руды для получения наполнителей строительных материалов, в том числе и цветных, а также адсорбентов для очистки жидких стоков на стадии доочистки. Основной операцией технологического передела является измельчение ЧСК, которое сопровождается изменением оптических, морфологических свойств частиц тонкодисперсных порошков, обеспечивающих их эффективное использование по вышесказанному назначению.

Список литературы

1. *Беленький Е. Ф., Рискин И. В.* Химия и технология пигментов. Л.: Химия, 1976. 685 с.
2. *Болдырев В. В.* Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. Новосибирск: Наука, 1983. 65 с.
3. *Герасимова Л. Г., Скороходова О. Н.* Наполнители в лакокрасочной промышленности. М.: ЛКМ-Пресс, 2010. 224 с.
4. Гидроксид титана как прекурсор для получения функциональных материалов / Л. Г. Герасимова [и др.] // Перспективные материалы. 2020. № 7. С. 1–10.
5. *Калинкин А. М.* Физико-химические процессы, протекающие при механической активации титана и кальцийсодержащих минералов // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80, № 10. С. 1585–1591.
6. *Калинская Т. В., Дринберг А. С.* Цветные пигменты. М.: ЛКМ-Пресс, 2013. 360 с.
7. *Курлов А. С., Гусев А. И.* Размер частиц нанокристаллических порошков как функция параметров механического размола // Письма в ЖТФ. Вып. 19. 2007. Т. 33. С. 46–54.
8. *Маслова М. В., Герасимова Л. Г.* Утилизация минеральных отходов горнопромышленного комплекса // Горно-информационный бюллетень. Вып. 6. 2004. С. 253–255.
9. Механоактивация — эффективный прием для усовершенствования технологии перовскита / Л. Г. Герасимова [и др.] // Комплексное использование минерального сырья. 2019. № 1. С. 12–19.
10. Патент 2197430 Рос. Федерация, МПК7 С 01 G 23/00, С 22 В 3/08. Способ переработки отходов апатито-нефелиновой флотации / Федоров С. Г., Брыляков Ю. Е., Алексеев А. И. [и др.]; ОАО «Апатит». № 2000115502/12; заявл. 14.06.00; опубл. 27.01.03, Бюл. № 3.
11. Патент 2613509 Рос. Федерация. Способ получения диоксида титана / Герасимова Л. Г., Кузьмич Ю. В., Николаев А. И., Щукина Е. С., Киселев Ю. Г.; Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук. Заявл. 03.12.15; опубл. 16.03.17, Бюл. № 8.
12. *Скороходова О. Н., Казакова Е. Е.* Неорганические пигменты и их применение. М.: Пайнт-Медиа, 2005. 168 с.
13. Технология комплексного обогащения апатит-нефелиновых руд / Ю. В. Плешаков [и др.] // Обогащение руд. 2004. № 2. С. 15–17.
14. *Фролов Ф. Г.* Курс коллоидной химии. М.: Высш. шк., 1982. 400 с.
15. *Аввакумов Е. Г., Kalinkin A. M., Kalinkina E. V.* Experience of using of continuous action centrifugal mill for mechanical activation of titanite // III International Conference <Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies> (<FBMT 2009>). Новосибирск, 2009. С. 228.
16. Morphological and Structural Changes in Titanium Dioxide during the Fragmentation Process / Yu. V. Kuz'mich [et al.] // Fizikokhimiya Poverkhnosti i Zashchita Materialov. 2020. Vol. 56, No. 4. P. 428–434.

References

1. Belen'kiy Ye. F., Riskin I. V. *Khimiya i tekhnologiya pigmentov* [Chemistry and technology of pigments]. Leningrad, Khimiya, 1976, 685 p.
2. Boldyrev V. V. *Ekspperimental'nyye metody v mekhanokhimiі tverdykh neorganicheskikh veshchestv* [Experimental methods in the mechanochemistry of solid inorganic substances]. Novosibirsk, Nauka, 1983, 65 p.
3. Gerasimova L. G., Skorokhodova O. N. *Napolniteli v lakokrasochnoy promyshlennosti* [Fillers in the paint industry]. Moscow, LKM-Press, 2010, 224 p.
4. Gerasimova L. G., Kuz'mich Yu. V., Shchukina Ye. S., Maslova M. V. Gidroksid titana kak prekursор dlya polucheniya funktsional'nykh materialov [Titanium hydroxide as precursor for obtaining functional materials]. *Perspektivnyye materialy* [Inorganic Materials: Applied Research], 2020, No. 7, pp. 1–10 (In Russ.).
5. Kalinkin A. M. Fiziko-khimicheskiye protsessy, protekayushchiye pri mekhanicheskoy aktivatsii titana i kal'tsiysoderzhashchikh mineralov [Physicochemical processes in mechanical activation of titanium

- and calcium-containing minerals]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2007, Vol. 80, No. 10, pp. 1585–1591 (In Russ.).
6. Kalinskaya T. V., Drinberg A. S. *Tsvetnyye pigmenty* [Color pigments]. Moscow, LKM-Press, 2013, 360 p.
 7. Kurlov A. S., Gusev A. I. Razmer chastits nanokristallicheskikh poroshkov kak funktsiya parametrov mekhanicheskogo razmola [Particle size of nanocrystalline powders as a function of mechanical milling parameters]. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoy fiziki* [Letters to the Journal of Technical Physics], 2007, Vol. 33, No. 19, pp. 46–54 (In Russ.)
 8. Maslova M. V., Gerasimova L. G. Utilizatsiya mineral'nykh otkhodov gornopromyshlennogo kompleksa [Utilization of mineral waste of the mining industry]. *Gorno-informatsionnyy analiticheskiy byulleten'* [Mining informational and analytical bulletin], 2004, No. 6, pp. 253–255 (In Russ.).
 9. Gerasimova L. G. Kuz'mich Yu. V., Shchukina Ye. S., Maslova M. V., Kiselev Yu. G. Mekhanoaktivatsiya — effektivnyy priyem dlya usovershenstvovaniya tekhnologii perovskita [The mechanical activation as an efficient method for the improvement of perovskite technology]. *Kompleksnoye ispol'zovaniye mineral'nogo syr'ya* [Integrated Use of Mineral Resources], 2019, No. 1, pp. 12–19 (In Russ.).
 10. Fedorov S. G., Brylyakov Yu. Ye., Alekseyev A. I. i dr. *Sposob pererabotki otkhodov apatit-nefelinovoy flotatsii. Patent 2197430 Rossiyskaya Federatsiya, MPK7 S 01 G 23/00, C 22 B 3/08. No. 2000115502/12* [Method for processing waste of apatite-nepheline flotation. Patent 2197430 Rus. Federation, IPC7 C 01 G 23/00, C 22 B 3/08. No. 2000115502/12], zayavl. 14.06.00; opubl. 27.01.03, Byul. No. 3.
 11. Gerasimova L. G., Kuz'mich Yu. V., Nikolayev A. I., Shchukina Ye. S., Kiselev Yu. G. *Sposob polucheniya dioksida titana. Patent 2613509 Rossiyskaya Federatsiya* [Method for producing titanium dioxide. Patent 2613509 Rus. Federation], zayavl. 03.12.15; opubl. 16.03.17, Byul. No. 8.
 12. Skorokhodova O. N., Kazakova Ye. Ye. *Neorganicheskiye pigmenty i ikh primeneniye* [Inorganic pigments and its applications]. Moscow, Paynt-Media, 2005, 168 p.
 13. Pleshakov Yu. V., Alekseyev A. I., Brylyakov Yu. Ye., Nikolayev A. I. Tekhnologiya kompleksnogo obogashcheniya apatit-nefelinovykh rud [A combined processing technology for apatite-nepheline ores]. *Obogashcheniye rud* [Mineral Processing Journal], 2004, No. 2, pp. 15–17 (In Russ.).
 14. Frolov F. G. *Kurs kolloidnoy khimii* [Colloid chemistry course]. Moscow, Vysshaya shkola, 1982, 400 p.
 15. Avvakumov E. G., Kalinkin A. M., Kalinkina E. V. Experience of using of continuous action centrifugal mill for mechanical activation of titanite III International Conference Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies (<FBMT 2009>). Novosibirsk, 2009, pp. 228.
 16. Kuz'mich Yu. V., Gerasimova L. G., Maslova M. V., Shchukina E. S. Morphological and Structural Changes in Titanium Dioxide during the Fragmentation Process. *Fizikokhimiya Poverkhnosti i Zashchita Materialov*, 2020, Vol. 56, No. 4, pp. 428–434.

Информация об авторах

Л. Г. Герасимова — доктор технических наук, главный научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0002-7609-4651>;
Е. С. Щукина — кандидат технических наук, научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0002-1018-0012>;
Ю. В. Кузьмич — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0002-6973-9116>;
Ю. Г. Киселев — инженер.

Information about the authors

L. G. Gerasimova — Dr. Sci. (Engineering), Main Researcher, <https://orcid.org/0000-0002-7609-4651>;
E. S. Shchukina — PhD (Engineering), Researcher, <https://orcid.org/0000-0002-1018-0012>;
Y. V. Kuzmich — PhD (Chemistry), Leading Researcher, <https://orcid.org/0000-0002-6973-9116>;
Y. G. Kiselev — Engineer.

Статья поступила в редакцию 11.08.2022; одобрена после рецензирования 13.09.2022; принята к публикации 27.09.2022.
The article was submitted 11.08.2022; approved after reviewing 13.09.2022; accepted for publication 27.09.2022.

Научная статья

УДК 666.9+662.613.13+549.742.11+691.263.5+53.091

doi:10.37614/2949-1185.2022.1.2.006

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫЕ ВЯЖУЩИЕ НА ОСНОВЕ ЗОЛЫ ТЕПЛОВОЙ СТАНЦИИ, КАЛЬЦИТА И ДВУВОДНОГО ГИПСА

Е. В. Калинин¹, А. М. Калинин², А. Г. Иванова³, Е. А. Кругляк⁴, Б. И. Гуревич⁵

^{1–5}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

Автор, ответственный за переписку: Елена Владимировна Калинин, e.kalinkina@ksc.ru

Аннотация

Приведены результаты изучения вяжущих свойств механоактивированной композиции, включающей золу Апатитской ТЭЦ с повышенным содержанием кальция, кальцитовый концентрат, полученный из апатит-карбонатитовых руд Ковдорского месторождения, и природный гипсовый камень. Установлено, что данная композиция, в зависимости от соотношения компонентов и условий твердения, проявляет свойства как гидравлического вяжущего, подобного известково-зольному, так и вяжущего воздушного твердения, сходного с гипсовым.

Ключевые слова:

композиционные вяжущие, зола ТЭЦ, кальцит, гипс, механоактивация

Original article

COMPOSITE MECHANICALLY ACTIVATED BINDERS BASED ON POWER PLANT FLY ASH, CALCITE AND TWO-WATER GYPSUM

E. V. Kalinkina¹, A. M. Kalinkin², A. G. Ivanova³, E. A. Kruglyak⁴, B. I. Gurevich⁵

^{1–5}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

Corresponding author: Elena V. Kalinkina, e.kalinkina@ksc.ru

Abstract

The paper presents the results of studying the binding properties of a mechanically activated composition including fly ash from the Apatity Thermal Power Plant with increased calcium content, calcite concentrate produced from apatite-carbonatite ores of the Kovdorsky deposit and natural gypsum stone. It was found that the composition, depending on the mixing ratio and curing conditions, displays characteristics of both hydraulic binder similar to lime-ash one and air binder similar to gypsum.

Keywords:

composite binders, fly ash, calcite, gypsum, mechanical activation

Введение

В данной статье представлены результаты исследований по получению новых вяжущих композиций на основе золы сжигания угля ТЭЦ, кальцитового концентрата и природного гипса. Выбор состава композиции обусловлен поиском путей эффективного использования отходов производств и минерального сырья Мурманской области для нужд строительной индустрии региона.

Для повышения реакционной способности сырья проводили его механоактивацию (МА). Изучена зависимость прочности при сжатии ($R_{сж}$) композиции «зола — кальцит — двухводный гипс» при затворении водой от соотношения компонентов в смеси, продолжительности их совместной МА и условий твердения. При выборе составов смесей и режимов твердения экспериментально были проверены два предположения:

1. Композиция является гидравлическим вяжущим, в которой главные активные компоненты — тонкоизмельченные зола и карбонат кальция, а небольшие добавки природного гипса (1–7 мас. %) могут служить для регулировки сроков схватывания этой композиции, подобно известково-зольной.

2. Композиция в большей степени является воздушным вяжущим наподобие гипсового, в которой содержание природного гипса составляет 20–30 %, а тонкоизмельченные зола и карбонат кальция являются ее активными минеральными компонентами.

Материалы и методы

В качестве исходных сырьевых материалов использовали золу Апатитской ТЭЦ, отобранную «всухую» (без применения гидроудаления), кальцитовый концентрат, полученный из апатит-карбонатитовых руд Ковдорского месторождения (Мурманская область) и гипсовый камень месторождения «Глубокое» (Архангельская область). Основу золы составляет стеклофаза, ее кристаллическими компонентами являются α -кварц, муллит, магнетит и гематит. Зола характеризуется повышенным содержанием кальция (~6 % CaO). Содержание кальцита в кальцитовом концентрате — 93–95 %, в качестве примесей присутствует доломит и глинистые минералы. Гипсовый камень представлен двухводным гипсом. Химические составы компонентов вяжущих приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав компонентов вяжущих, мас. %

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	п.п.п.	Прочие
Зола	55,3	22,45	8,68	6,02	2,14	0,85	1,28	0,98	–	0,47	3,02	–
Кальцитовый концентрат	0,09	0,02	0,4	52,22	1,25	0,54	0,12	0,01	0,97	0,02	42,3	1,90
Гипс	–	–	–	35,96	–	–	–	–	–	43,4	–	1,24

Примечание. Для гипса, помимо компонентов, указано содержание H₂O — 18,9 %.

Механоактивацию исходного сырья проводили в лабораторной центробежно-планетарной мельнице АГО-2 [Аввакумов, Гусев, 2009] в воздушной среде при центробежном факторе 40 g с применением стальных барабанов и шаров диаметром 8 мм. Соотношение масса шаров и масса загрузки 6:1. Измерение удельной поверхности производили методом воздухопроницаемости на приборе Т-1. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 (CuK α -излучение) при скорости съемки 2°(2 θ)/мин. ИК-спектры снимались на Фурье ИК-спектрометре Nicolet 6700 FTIR в таблетках бромида калия.

Для определения вяжущих свойств механоактивированных композиций изготавливались образцы размером 1,41×1,41×1,41 см из теста пластичной консистенции. Затворителем являлась вода. Для композиционных вяжущих применяли два режима твердения при температуре 20 ± 2 °С:

- влажные — при относительной влажности воздуха 95–100 %;
- воздушно-сухие — при относительной влажности 60–70%.

Испытания образцов на сжатие проводились на гидравлическом прессе ПГМ-100МГ4-А (СКБ «Стройприбор», г. Челябинск).

Результаты и обсуждение

Композиция «зола — кальцит — двухводный гипс» с содержанием гипса до 7 мас. %, условия твердения — влажные. На рис. 1 приведены рентгенограммы исходной золы и золы после 270 с МА. В результате механической обработки в планетарной мельнице происходит заметное снижение интенсивности и уширение пиков минералов, обусловленное структурными нарушениями и/или уменьшением размеров кристаллитов. Отмечается также уменьшение аморфного фона, связанного с присутствием в золе стеклофазы, в области углов 2 θ 12–32°.

По данным ИК-спектроскопии МА золы в течение 270 с приводит к росту интенсивности основной полосы поглощения в области 1300–800 см⁻¹, относящейся к антисимметричным валентным колебаниям Si(Al)-O-Si (рис. 2). Подобные изменения в ИК-спектрах механоактивированной золы, отмеченные ранее [Kumar et al., 2007, 2011] и связанные, вероятно, со снижением аморфного фона в рентгенограммах (рис. 1), могут быть обусловлены перегруппировками в ближнем окружении атомов.

В составе композиции «зола — кальцит — двухводный гипс» преобладающим компонентом является зола. Поэтому для определения рационального времени обработки в мельнице смеси компонентов были проведены предварительные эксперименты с целью установить зависимость прочности образцов на основе 100 % золы в возрасте 28 сут от продолжительности ее МА.

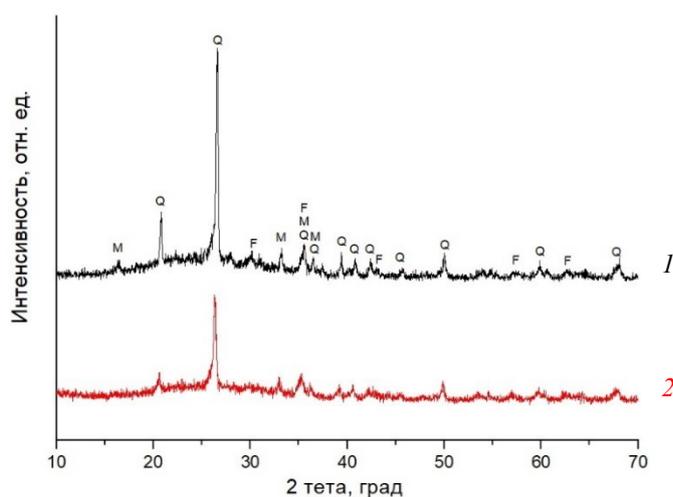


Рис. 1. Рентгенограммы исходной золы (1) и золы после 270 с МА (2).
Твердые фазы: Q — α -кварц, М — муллит, F — магнетит

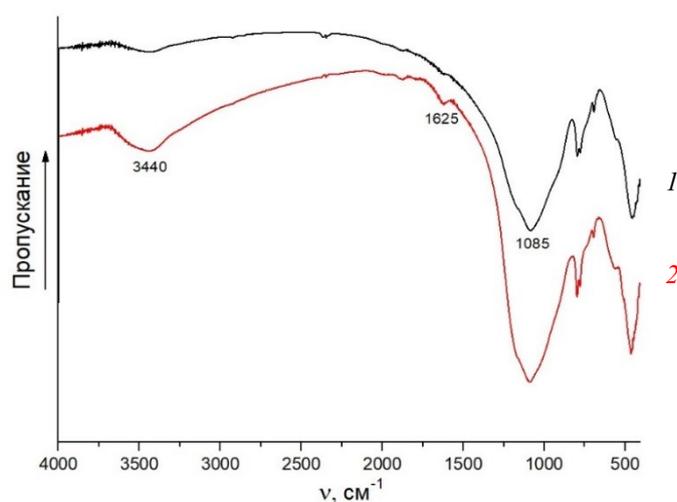


Рис. 2. ИК-спектры исходной золы (1) и золы после 270 с МА (2)

Оптимальная длительность обработки в мельнице составила 180 с. Увеличение времени МА до 400 с приводит к незначительному росту прочности, но существенно затрудняет обработку из-за сильного налипания материала на стенки барабанов мельницы и мелющие тела.

Для изучения влияния состава композиции на прочность при сжатии при твердении во влажных условиях варьировали содержание золы и кальцита при фиксированном количестве гипса, равном 5 мас. %. При этом полагали, что зола и CaCO_3 являются компонентами, обеспечивающими проявление композицией гидравлических свойств. Также исследовали влияние малых добавок гипса от 0 до 7 мас. % при фиксированном количестве кальцита, равном 10 мас. %. Результаты (табл. 2) показали, что все составы после МА твердеют во влажных условиях, но их 28-суточная прочность невелика, всего лишь 1,3–1,7 МПа.

Как отмечено выше, в качестве карбонатного компонента использовали кальцитовый концентрат, полученный при переработке апатит-карбонатитовых руд. В его составе могли присутствовать некоторые количества флотореагентов, отрицательно влияющих на прочность. Чтобы исключить этот негативный фактор, были выборочно изготовлены образцы, в которых кальцитовый концентрат заменяли на реактивный CaCO_3 марки «ч». Результаты такой замены отражены в табл. 3, из которой следует, что независимо от происхождения карбоната кальция прочность образцов, твердеющих во влажных условиях, составляет 0,9–1,7 МПа.

Таким образом, механоактивированная композиция «зола — кальцит — двуводный гипс», в состав которой входит небольшое, до 7 мас. %, количество гипса, проявляет незначительную гидравлическую активность, при этом прочность затвердевших во влажных условиях смесей в возрасте 7–28 сут не превосходит 1,7 МПа.

Таблица 2

Прочность при сжатии ($R_{сж}$) затвердевших композиций «зола — кальцит — двухводный гипс» с разными количествами кальцитового концентрата (образцы (В-1)–(В-3)) и гипса ((В-4)–(В-9)).
 Время МА — 180 с. Затворитель — вода, условия твердения — влажные

Номер образца	Зола	Кальцитовый концентрат	Гипс	В/Т	$R_{сж}$ через ... сутки, МПа		
					7	14	28
В-1	90	5	5	0,31	0,9	1,4	1,7
В-2	85	10	5	0,30	0,9	1,3	1,5
В-3	75	20	5	0,27	1,4	1,2	1,7
В-4	90	10	0	0,27	1,1	1,3	1,3
В-5	89	10	1	0,32	0,9	1,1	1,3
В-6	88	10	2	0,33	1,0	0,9	1,3
В-7	87	10	3	0,30	1,3	1,4	1,4
В-8	85	10	5	0,31	1,3	1,4	1,5
В-9	83	10	7	0,31	1,0	1,4	1,6

Примечание. В/Т — водотвердое отношение.

Таблица 3

Прочность при сжатии ($R_{сж}$) затвердевших композиций «зола — CaCO_3 (реакт.) — двухводный гипс».
 Время МА — 180 с. Затворитель — вода, условия твердения — влажные

Номер образца	Состав, мас. %			В/Т	$R_{сж}$ через ... сут, МПа	
	Зола	Гипс	CaCO_3 (реактив)		7	28
В-10	85	5	10	0,31	1,1	1,4
В-11	75	5	20	0,34	1,1	1,6
В-12	80	0	20	0,30	1,0	1,4

Примечание. В/Т — водотвердое отношение.

Композиция «зола — кальцит — двухводный гипс» с содержанием гипса 20 мас. % и более, условия твердения — воздушно-сухие. Ранее нами было исследовано безобжиговое вяжущее на основе природного гипса, полученное механоактивацией смеси двухводного гипса и нефелина [Патент 2612287]. При совместной МА двухводного гипса и нефелинового концентрата наряду с диспергированием происходит частичная аморфизация гипса и, по-видимому, частичная дегидратация, что повышает его растворимость. Указанные процессы ведут к образованию пересыщенных растворов за счет растворения тонкоизмельченного гипса и к последующей его перекристаллизации. Согласно данным А. Ф. Полака [Полак и др., 1987], подобные процессы обуславливают твердение гипсовой композиции. Прочность при сжатии образцов на основе механоактивированных смесей гипса и нефелина при содержании гипса 30 мас. %, твердеющих в воздушно-сухих условиях, через 1 сут составляет 8 МПа, а через 28 сут достигает 23–27 МПа [Полак и др., 1987].

Выяснение возможности дегидратации гипса при МА было проведено с применением данных ИК-спектроскопии. На рис. 3 приведены ИК-спектры композиции, состоящей из золы (85 %), кальцитового концентрата (10 %) и гипса (5 %) после 180 и 400 с МА. Наиболее существенные изменения наблюдаются в области валентных колебаний О-Н групп кристаллизационной воды гипса в интервале частот 3700–3300 см^{-1} : МА приводит к сглаживанию полос этих колебаний, что, вероятно, обусловлено структурными нарушениями минерала.

ИК-спектры этих механоактивированных композиций в области 4000–3000 см^{-1} , а также разность спектров, полученная с помощью программы OMNIC, представлены на рис. 4. Разностный спектр

указывает на то, что при МА композиции в течение 400 с по сравнению с МА продолжительностью 180 с, по-видимому, происходит частичное удаление кристаллизационной воды гипса. С учетом этих данных была исследована способность механоактивированной композиции «зола — кальцит — двуводный гипс» с содержанием гипса 20–30 мас. % твердеть в воздушно-сухих условиях. Составы композиций и прочности при сжатии приведены в табл. 4.

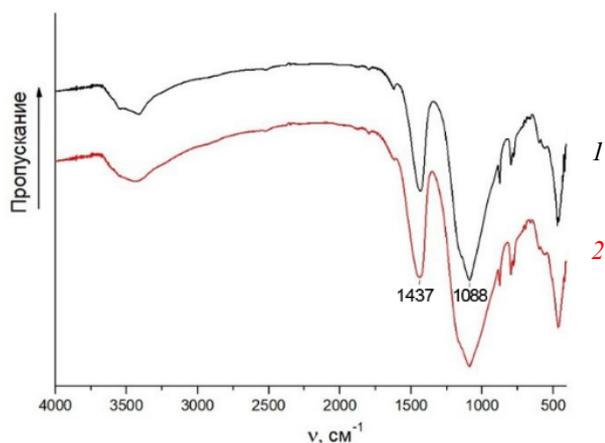


Рис. 3. ИК-спектры композиции, состоящей из золы (85 %), кальцитового концентрата (10 %) и гипса (5 %) после 180 с МА (1) и 400 с МА (2)

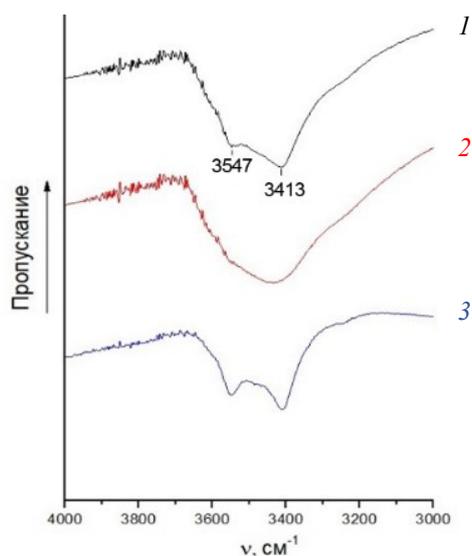


Рис. 4. ИК-спектры в области 4000–3000 см⁻¹ композиции, состоящей из золы (85 %), кальцитового концентрата (10 %) и гипса (5 %) после 180 с МА (1), 400 с МА (2) и результат вычитания спектра 2 из спектра 1 (3)

Таблица 4

Прочность при сжатии ($R_{сж}$) затвердевших композиций «зола — кальцит — двуводный гипс».
Время МА — 270 с, условия твердения указаны ниже

Номер образца	Состав, мас. %			В/Т	$R_{сж}$ через сут, МПа				
					7		28		
	Зола	Кальцитовый концентрат	Гипс		1	Влаж.	Сух.	Влаж.	Сух.
В-13	70	10	20	0,27	5,40	1,6	5,9	2,7	–
В-14	60	10	30	0,25	8,5	0,6	9,0	3,2	11,2

Условия твердения:

1. Образец В-13 сутки выдерживали во влажных условиях, затем расформовывали и оставляли твердеть в воздушно-сухих условиях.

2. Образец В-14 выдерживали на воздухе в течение 2 ч, затем расформовывали и оставляли твердеть в воздушно-сухих условиях.

3. Образцы В-13 и В-14 также испытывали на способность твердеть во влажных условиях.

Согласно полученным результатам, композиция «зола — кальцитовый концентрат — гипс» в большей степени является воздушным вяжущим. Прочность при сжатии затвердевших механоактивированных смесей золы, кальцита и гипса через 1 сут в сухих условиях достигает 8–9 МПа, а через 28 сут увеличивается до 11 МПа, что несколько выше соответствующих показателей для традиционного строительного гипса [Волженский, Ферронская, 1974]. При хранении во влажных условиях (в эксикаторе над водой — при влажности 95–100 %) прочность существенно ниже — 1–3 МПа. Наличие прочности при твердении образцов во влажной среде служит косвенным подтверждением взаимодействия двуводного гипса, золы и кальцита под воздействием МА.

На примере образца В-14 на основе данных ИК-спектроскопии (рис. 5) проиллюстрировано, что при твердении в воздушно-сухих условиях происходит рост интенсивности полос поглощения гипса, свидетельствующий о его перекристаллизации. На это четко указывает разностный спектр цементного камня в возрасте 7 сут и соответствующей механоактивированной композиции (рис. 5, кривая 4). На повышение степени кристалличности гипса при твердении указывает и рост интенсивности пиков рентгеновской дифракции минерала в результате твердения этой же композиции (рис. 6).

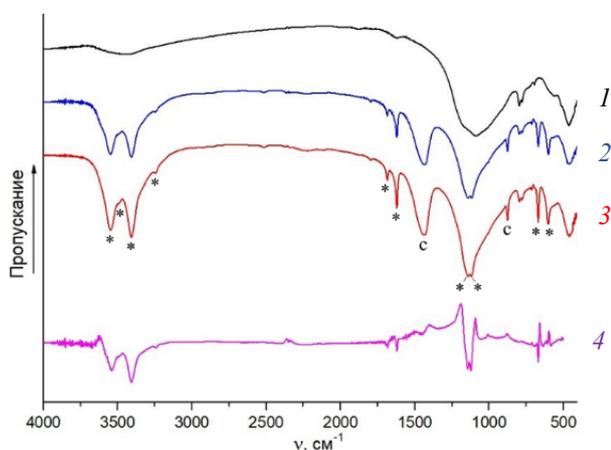


Рис. 5. ИК-спектры: 1 — зола после 270 с МА; 2 — смесь, состоящая из золы (60 %), кальцитового концентрата (10 %) и гипса (30 %), после 270 с МА; 3 — затвердевшая смесь указанного состава после твердения в течение 7 сут в воздушных условиях; 4 — результат вычитания спектра 2 из спектра 3. Обозначения полос поглощения: * — гипс, с — кальцит

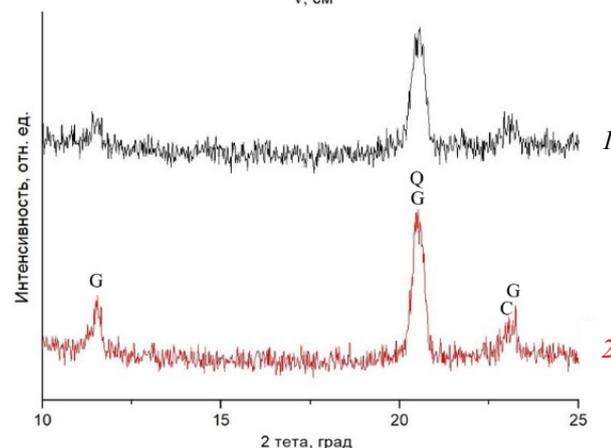


Рис. 6. Рентгенограммы композиции, состоящей из золы (60 %), кальцитового концентрата (10 %) и гипса (30 %) после 270 с МА (1) и затвердевшей смеси после 7 сут твердения в воздушных условиях (2). Твердые фазы: Q — α -кварц, G — двуводный гипс, C — кальцит

С целью прояснить, как влияет соотношение золы и кальцита в композиции на прочность при сжатии, были приготовлены смеси с содержанием гипса 20 %, в которых количество карбоната кальция составляло 0, 5, 10, 20, 80 %, остальное — зола (образцы (В-15)-(В-19)). После затворения водой смеси твердели в воздушно-сухих условиях. Предполагали, что кальцит может становиться активным за счет механоактивации, не исключая возможности образования при этом некоторого количества активной извести СаО.

Данные о прочности представлены в табл. 5. После 7 сут твердения просматривается тенденция к уменьшению прочности с ростом в смеси доли кальцита и со снижением соответственно содержания золы. По-видимому, кальцит в данной композиции представляет собой более инертный компонент, чем зола, которая после МА проявляет некоторую гидравлическую активность и, возможно, влияет на характер твердения. Кроме того, зола в данной композиции замедляет сроки схватывания теста, поскольку в ее отсутствие смесь кальцита с гипсом (образец В-19) схватывается настолько быстро, что ее трудно уложить в форму.

Таблица 5

Прочность при сжатии ($R_{сж}$) затвердевших механоактивированных композиций «зола — кальцит — двуводный гипс» при разных соотношениях золы и кальцита.
Время МА — 270 с, условия твердения — воздушно-сухие

Номер образца	Состав, мас. %			В/Т	$R_{сж}$ через ... сут, МПа	
	Зола	Кальцитовый концентрат	Гипс		1	7
В-15	80	–	20	0,24	3,1	7,8
В-16	75	5	20	0,26	4,1	6,3
В-17	70	10	20	0,24	4,0	5,1
В-18	60	20	20	0,23	2,7	4,8
В-19	–	80	20	0,31	7,1	7,6

Таким образом, механоактивированную смесь «зола — кальцит — гипс» можно рассматривать как сложное композиционное вяжущее с комбинированным механизмом твердения, состав которого создает предпосылки для получения более водостойкого гипсового вяжущего.

Заключение

Изучены вяжущие свойства трехкомпонентной композиции, состоящей из золы тепловой станции, кальцита и двуводного гипса. Проанализирована возможность проявления данной композицией свойств гидравлического вяжущего, сходного с известково-зольным, и вяжущего воздушного твердения, сходного с гипсовым, в зависимости от соотношения компонентов в смеси, подвергнутых совместной механоактивации, и условий твердения.

Композиция с содержанием гипса до 7 мас. % и кальцита до 20 мас. % в сочетании с золой с повышенным содержанием кальция проявляет гидравлические свойства — твердеет во влажных условиях. Прочность при сжатии затвердевших механоактивированных смесей указанного состава не превышает 1,7 МПа. Добавки гипса и кальцита к золе в указанных количествах, а также применение совместной механоактивации смеси, являются факторами, повышающими способность золы проявлять вяжущие свойства.

Композиция «зола — кальцит — двуводный гипс», содержащая гипса — 20–30 мас. %, кальцита — 5–20 мас. %, твердеет в воздушно-сухих условиях, достигая прочности при сжатии 1–11 Мпа. Данную композицию можно рассматривать как безобжиговое вяжущее воздушного твердения на основе гипса, в которой зола и кальцит являются ее активными минеральными компонентами при условии применения совместной механоактивации.

Список источников

1. *Авакумов Е. Г., Гусев А. А.* Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья. Новосибирск: Гео, 2009. 155 с.
2. *Волженский А. В., Ферронская А. В.* Гипсовые вяжущие и изделия. М.: Стройиздат, 1974. 328 с.
3. Патент 2612287 Рос. Федерация, по заявке 2016107886/ от 03.03.16, МПК С 04 В 11/28, 18/04 (2006.01). Способ получения гипсового вяжущего / Гуревич Б. И., Калинин А. М., Калинин Е. В.,

Тюкавкина В. В.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. Опубл. 06.03.2017, Бюл. № 7.

4. Полак А. Ф., Ляшкевич И. М., Бабков В. В. О возможности твердения систем на основе дигидрата сульфата кальция // Изв. вузов. Строительство. 1987. № 10. С. 55–59.
5. Kumar R., Kumar S., Mehrotra S. Towards sustainable solutions for fly ash through mechanical activation // Resour. Conserv. Recycl. 2007. Vol. 52. P. 157–179.
6. Kumar S., Kumar R. Mechanical activation of fly ash: Effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer // Ceram. Int. 2011. Vol. 37. P. 533–541.

References

1. Avvakumov Ye. G., Gusev A. A. *Mekhanicheskiye metody aktivatsii v pererabotke prirodnogo i tekhnogenogo syr'ya* [Mechanical methods of activation in the processing of natural and technogenic raw materials]. Novosibirsk, Geo, 2009, 155 p.
2. Volzhenskiy A. V., Ferronskaya A. V. *Gipsovyye vyazhushchiye i izdeliya* [Gypsum binders and products]. Moskva, Stroyizdat, 1974, 328 p.
3. Gurevich B. I., Kalinkin A. M., Kalinkina Ye. V., Tyukavkina V. V. *Sposob polucheniya gipsovogo vyazhushchego. Patent No. 2612287 Ros. Federaciya, po zayavke 2016107886/ ot 03.03.16, MPK C 04 B 11/28, 18/04 (2006.01)* [Method of obtaining gypsum binder. Patent 2612287 Rus. Federation, according to application 2016107886/ dated 03.03.16, IPC C04B 11/28, 18/04 (2006.01).], opubl. 06.03.2017, Byul. No. 7 (In Russ.).
4. Polak A. F., Lyashkevich I. M., Babkov V. V. O vozmozhnosti tverdeniya sistem na osnove dvugidrata sul'fata kal'tsiya [On the Possibility of Hardening Systems Based on Calcium Sulfate Dihydrate]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Stroitel'stvo* [News of higher educational institutions, Construction], 1987, No. 10, pp. 55–59 (In Russ.).
5. Kumar R., Kumar S., Mehrotra S. Towards sustainable solutions for fly ash through mechanical activation. Resour. Conserv. Recycl., 2007, Vol. 52, pp. 157–179.
6. Kumar S., Kumar R. Mechanical activation of fly ash: Effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer. Ceram. Int., 2011, Vol. 37, pp. 533–541.

Информация об авторах

Елена Владимировна Калинкина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0003-4538-0425>;

Александр Михайлович Калинкин — доктор технических наук, зав. отделом, <https://orcid.org/0000-0002-3668-8578>;

Алла Геннадьевна Иванова — инженер I категории;

Екатерина Алексеевна Кругляк — техник;

Бася Израилевна Гуревич — кандидат технических наук, <https://orcid.org/0000-0003-2796-4590>.

Information about the authors

Elena V. Kalinkina — PhD (Engineering), Senior Researcher, <https://orcid.org/0000-0003-4538-0425>;

Alexandr M. Kalinkin — Dr. Sci. (Chemistry), Head of Laboratory, <https://orcid.org/0000-0002-3668-8578>;

Alla G. Ivanova — Engineer;

Ekaterina A. Kruglyak — Technician;

Basya I. Gurevich — PhD (Engineering), <https://orcid.org/0000-0003-2796-4590>.

Статья поступила в редакцию 01.08.2022; одобрена после рецензирования 16.09.2022; принята к публикации 27.09.2022.
The article was submitted 01.08.2022; approved after reviewing 16.09.2022; accepted for publication 27.09.2022.

Научная статья
УДК 666.952:691.327.32:666.9.017
doi: 10.37614/2949-1185.2022.1.2.007

ВЛИЯНИЕ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ЛЕГКОГО БЕТОНА НА ПОРИСТОМ ЗАПОЛНИТЕЛЕ

Светлана Валентиновна Бастрыгина^{1✉}, Рудольф Валерьевич Конохов²

^{1, 2}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*s.bastrygina@ksc.ru[✉]*

Аннотация:

Изучено влияние кремнеземсодержащих добавок, полученных при выщелачивании отвального магнезиально-железистого шлака медно-никелевого производства, на прочностные свойства легкого бетона на пористом заполнителе. Установлено, что введение в состав бетонов добавок SiO₂ в количестве 0,5–2,0 мас. % повышает прочность бетона в проектном возрасте на 15–40 % по сравнению с бездобавочным составом. Добавки также увеличивают удельную прочность бетона до 38–40 МПа, что позволяет отнести разрабатываемые бетоны к классу высокопрочных ($R_{уд} \geq 25$ МПа).

Ключевые слова:

кремнеземсодержащие добавки, легкий бетон на пористом заполнителе, прочностные характеристики

Original article

INFLUENCE OF SILICA-CONTAINING ADDITIVES ON STRENGTH PROPERTIES OF LIGHTWEIGHT CONCRETE ON POROUS AGGREGATE

Svetlana V. Bastrygina^{1✉}, Rudolf V. Konokhov²

^{1, 2}*V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*s.bastrygina@ksc.ru[✉]*

Abstract

The effect of silica-containing additives, obtained by leaching waste magnesium-iron slag from copper-nickel production, on the strength properties of lightweight concrete on porous aggregate has been studied. It has been established that the introduction of SiO₂ additives in the amount of 0,5–2,0 wt. % into the composition of concrete increases the strength of concrete at the design age by 15–40 % compared to the composition without additives. The additives also increase the specific strength of concrete up to 38–40 MPa, which makes it possible to classify the developed concretes as high-strength ones ($R_{ud} \geq 25$ MPa).

Keywords:

silica-containing additives, lightweight concrete on a porous aggregate, strength characteristics

Решение проблемы получения высокоэффективных строительных материалов невозможно без применения принципов моделирования и управления структурообразованием на микро- и наноуровне. Использование ультрадисперсных добавок позволяет получать строительные материалы с повышенными конструкционными и технико-эксплуатационными характеристиками. Одной из таких нанодобавок является диоксид кремния, обладающий развитой удельной поверхностью от 50 до 1000 м²/г и имеющий размер пор в интервале 2–50 нм [Брыков и др., 2010; Потапов и др., 2010; Роль аморфного..., 2010; Влияние..., 2011]. Особые физико-химические параметры нанокремнезема — высокая удельная поверхность, значительное содержание SiO₂, высокая пуццолановая активность — позволяют значительно улучшать многие свойства бетонов. Наночастицы SiO₂, согласно данным, приведенным в работах [Sobolev, Ferrada-Gutierrez, 2005a, b; Nanomaterials..., 2006; Sanchez, Sobolev, 2010], повышают прочность бетона, водонепроницаемость, иммобилизацию Ca, продлевают срок эксплуатации бетона.

Получение тонкодисперсного кремнезема в настоящее время вместе с тем связано с технологиями, для которых характерно применение дорогостоящего и энергоемкого оборудования, повышенными давлениями и температурами, плазмы и дугового разряда, многократной очисткой химическими реагентами, что приводит к удорожанию продукции и препятствует широкомасштабному использованию

в производстве строительных материалов [Патенты 2387608, 2402485, 2474535]. В связи с этим возникает необходимость в поиске способов получения эффективных и недорогих добавок. Очевидно, что наиболее доступными и дешевыми материалами для получения кремнеземсодержащих добавок могут служить промышленные отходы.

В работе в качестве добавок, способствующих получению легких бетонов, обладающих высокими показателями прочности, рассматривались порошки кремнезема, полученные при выщелачивании отвального магнезиально-железистого гранулированного шлака КГМК комбината «Печенганикель», Работы по получению и исследованию порошков проводились в лаборатории разработки и внедрения процессов химической технологии Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН [Получение..., 2014; Использование..., 2015].

В лабораторных условиях с целью отделения цветных металлов от кремнезема шлаки обрабатывались 10 %-м раствором серной кислоты, нагретой до температуры 40 °С, Продолжительность выщелачивания составляла около 2 часов, В результате в раствор переходило не только железо и цветные металлы, но и до 80 мас. % кремния в виде кремниевой кислоты, концентрация которой достигала 30 г/л в пересчете на SiO₂. Для выделения диоксида кремния раствор обезвоживали выпаркой на воздухе при температуре 40–50 °С. Процесс образования SiO₂ проходил стадию гелеобразования, а затем обезвоживания геля, в результате получалась смесь аморфного диоксида кремния и сульфата железа (II). Для удаления сульфата полученный продукт промывали дистиллированной водой и высушивали в сушильном шкафу при температуре 100 °С до постоянной массы. Полученный порошок имел белый цвет и был промаркирован как SiO₂(б), второй образец имел желтую окраску за счет примесей железа и был промаркирован как SiO₂(ж).

По результатам химического анализа содержание SiO₂ в пробе 1 составляло 83,87 мас. %, в пробе 2 — 81,68 мас. %. Поверхностные свойства добавок, определенные с помощью прибора TriStar 1 3020 V1.03 приведены в табл. 1.

Таблица 1

Поверхностные свойства кремнеземсодержащих добавок

Цвет	Площадь удельной поверхности, м ² /г		Средняя глубина пор, нм	Средний диаметр пор, нм		Объем пор, см ³ /г		
	общая	по одной точке		по адсорбции	по десорбции	по адсорбции	по десорбции	по одной точке
SiO ₂ (б)								
Белый	661,27	656,42	2,21	2,58	2,63	0,2417	0,2340	0,3656
SiO ₂ (ж)								
Желтый	627,06	622,06	2,12	2,44	2,48	0,2029	0,2032	0,3320

Как видно из данных табл. 1, порошки кремнезема, полученные из шлаков, имеют достаточно высокую удельную поверхность в пределах 627 и 661 м²/г, глубину пор — 2,12 и 2,21 нм, диаметр пор — 2,44–2,58 нм и объем пор — 0,20–0,24 см³/г.

Согласно данным РФА, порошки кремнезема находятся в аморфном состоянии.

Как показывают результаты термогравиметрического анализа (рис. 1), на ДТГ-кривых присутствует минимум при температуре 130–140 °С, соответствующий удалению адсорбированной воды, находящейся в микропорах порошков. Потери воды для SiO₂(б) и SiO₂(ж) составляют 10,47 и 3,15 % соответственно, общие потери массы при прокаливании — 19,77 и 13,00 % соответственно.

Распределение частиц кремнеземсодержащих добавок по размерам (рис. 2) показало, что порошки кремнезема имеют примерно одинаковую дисперсность. Согласно полученным данным, максимальный размер частиц добавок составляет 110 мкм, минимальный — 1,2 и 1,6 мкм, соответственно для SiO₂ (ж) и SiO₂ (б). Из приведенных гистограмм видно, что основная масса частиц представлена фракцией с размерами 20–55 мкм.

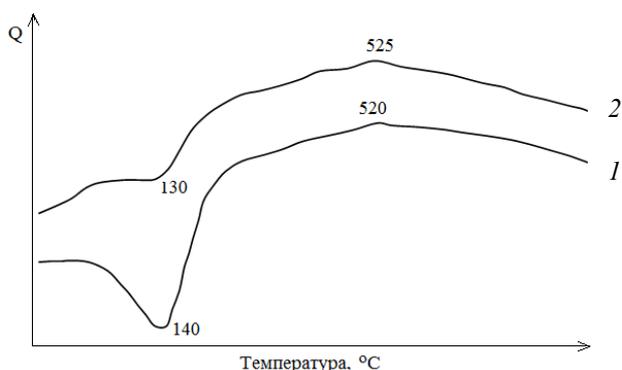


Рис. 1. Термограммы порошков кремнезема: 1 — $\text{SiO}_2(\text{б})$; 2 — $\text{SiO}_2(\text{ж})$; Q — дифференциальный тепловой эффект

характеризуются сильно развитой пористой поверхностью, содержат 81–83 мас. % SiO_2 , что дает основание для их практического использования в качестве добавки в легком бетоне на пористом заполнителе.

Удельная поверхность добавок, определяемая методом тепловой десорбции азота на установке FlowSorbII 2300, для $\text{SiO}_2(\text{б})$ составляла $710 \text{ м}^2/\text{г}$, для $\text{SiO}_2(\text{ж})$ — $520 \text{ м}^2/\text{г}$.

Исследование микроструктуры порошков кремнезема (рис. 3) также не выявило каких-либо отличительных друг от друга особенностей. Оба образца имеют одинаковую форму и размер зерен, что подтверждает данные, приведенные выше. Более рыхлая поверхность наблюдается у образца $\text{SiO}_2(\text{б})$, который обладает и большей удельной поверхностью.

Проведенными исследованиями, таким образом, установлено, что порошки аморфного кремнезема, полученные при сернокислотном выщелачивании магнезиально-железистого шлака,

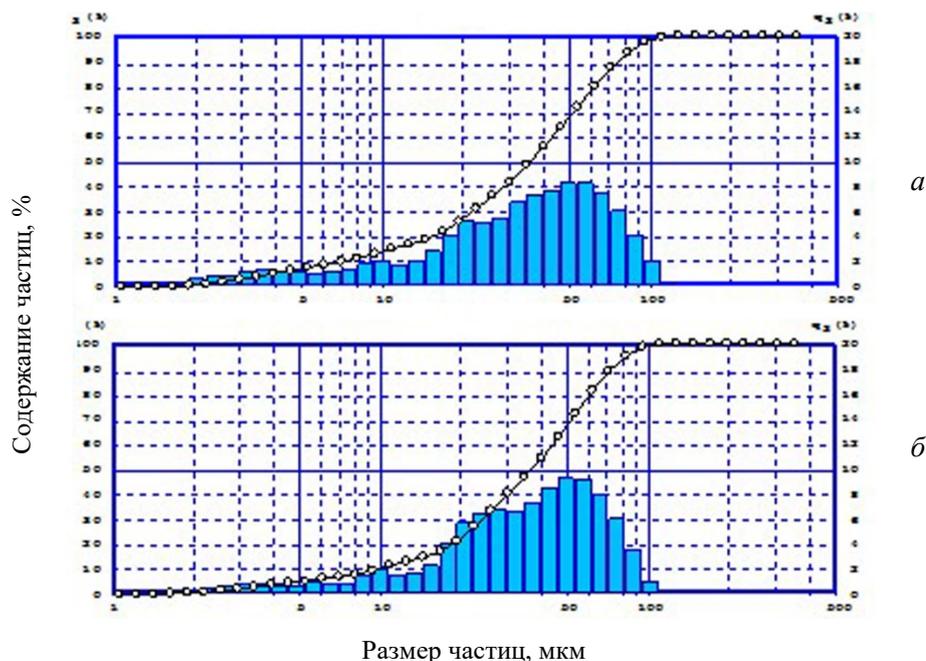


Рис. 2. Распределение частиц по размерам в порошках диоксида кремния: а — $\text{SiO}_2(\text{б})$; б — $\text{SiO}_2(\text{ж})$

Для разработки бетона в качестве вяжущего использовался портландцемент марки Сем I 52.5 Н с нормальной плотностью цементного теста в 25,5 %, сроками схватывания: начало — 175 мин, конец — 235 мин, прочностью при сжатии в 28 сут — 64,9 МПа. Расход цемента был одинаковым для всех составов и составлял $300 \text{ кг}/\text{м}^3$. Заполнителем являлись глинистые сланцы проявления Цыпнаволоков фракции 2,5–5,0 мм, обработанные угольной пылью и обожженные при температуре $1150 \text{ }^\circ\text{C}$, насыпной плотностью — $540 \text{ кг}/\text{м}^3$. Для уменьшения плотности и повышения прочности бетона использовались алюмосиликатные микросферы, которыми заменяли 20 % цемента. Расход микросфер составлял $60 \text{ кг}/\text{м}^3$. Для снижения водопотребности и увеличения подвижности смеси использовали пластификатор на поликарбоксилатной основе Глениум 51. Содержание кремнеземсодержащих добавок составляло 0,5,

1,0, 1,5 и 2,0 % от массы цемента. Для предотвращения агломерации добавки предварительно подвергали ультразвуковому диспергированию в водной среде с добавлением 0,5–0,6 % пластификатора в течение 10 мин при помощи ультразвукового диспергатора УЗД 2-0.1/22. Исследование влияния добавок на физико-механические свойства (предел прочности при сжатии, средняя плотность) и структуру бетона проводилось на образцах 5×5×5 см, изготовленных из равноподвижных (маркой по удобоукладываемости П3) смесей.

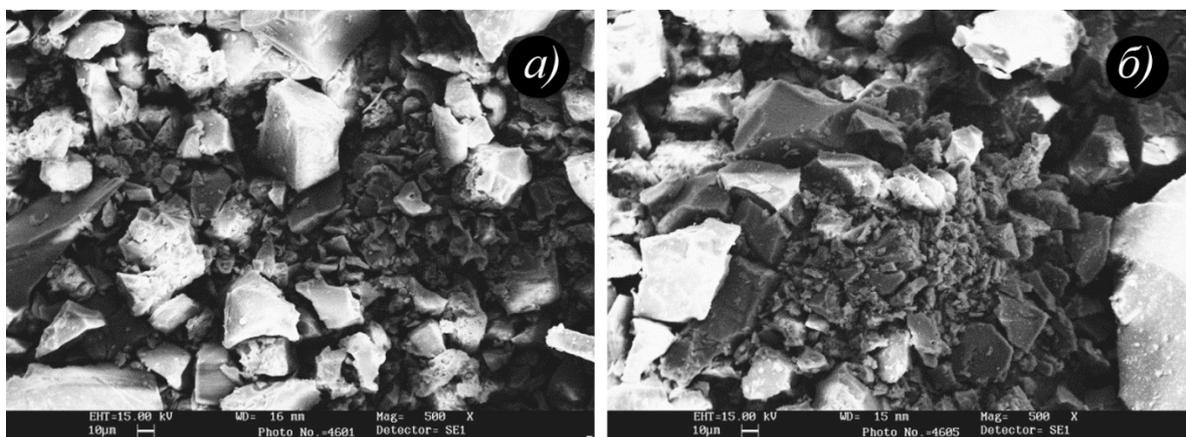


Рис. 3. Микроструктура модифицирующих добавок: а — SiO₂(б); б — SiO₂(ж)

Анализ данных, приведенных на рис. 4, показывает, что введение добавок кремнезема в количестве 0,5 мас. % незначительно повышает прочность бетона, по сравнению с бездобавочным составом; в среднем рост прочности составляет 2–6%. При увеличении количества добавок до 1,0 мас. % прочность повышается на 15–20 %, при введении 1,5–2,0 мас. % — на 37–40 %. Разница в значениях при использовании SiO₂(б) и SiO₂(ж) минимальна, с учетом их практически одинаковой удельной поверхности. При введении 2,0 мас. % добавки SiO₂(б) вначале происходит потеря прочности после режима пропаривания, однако к 28 сут твердения наблюдается ее стабильный рост.

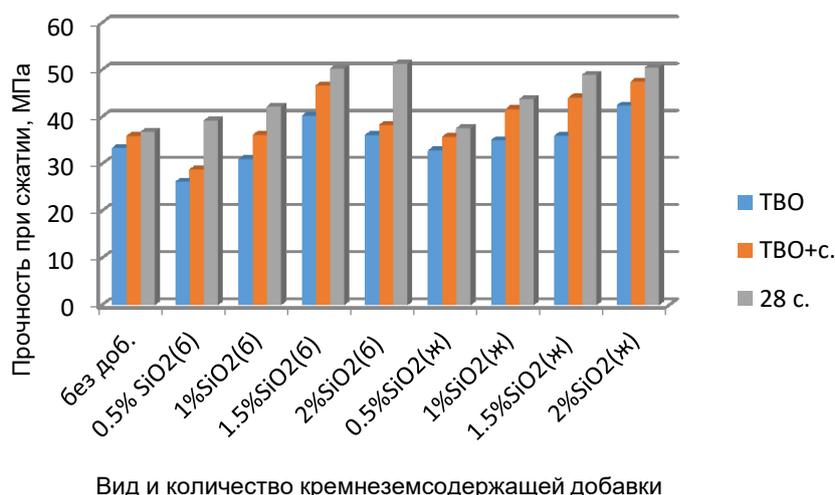


Рис. 4. Зависимость прочности при сжатии легкого бетона от вида и количества добавки

Повышение прочности бетона объясняется механизмом действия нанокремнезема, который не только пластифицирует и водоредуцирует бетонную смесь, но и частично связывает в гидросиликат механически слабую крупнокристаллическую фазу гидроксида кальция [Влияние нанокремнезема...

2017; Тюкавкина и др., 2018]. При этом происходит кристаллизация преимущественно низкоосновных гидросиликатов кальция $CSH(V)$, которые увеличивая гелевую составляющую цементного камня, улучшают прочностные свойства бетона.

Упрочнению структуры бетона также способствует пористый заполнитель, который поглощает воду в процессе приготовления бетонной смеси. В результате происходит самовакуумирование и самоуплотнение бетона, затем заполнитель возвращает ранее поглощенную воду, создавая тем самым благоприятные условия для протекания гидратации.

Прочность бетона после режима сушки увеличивается, однако при введении малых количеств добавки (0,5 мас. %) ее значения даже ниже, чем у исходного состава. При увеличении содержания добавки до 1,5 мас. % значения прочности повысились на 30 % при использовании добавки $SiO_2(б)$ и на 23 % — при использовании добавки $SiO_2(ж)$. По достижении возраста 28 сут марка бетона составляет М35 у исходного состава, у составов с добавками — М50.

Введение мелкодисперсных частиц кремнезема повышает плотность бетона с 1300 до 1350 $кг/м^3$, что позволяет снизить пористость за счет уменьшения числа капиллярных пор и увеличения числа более мелких гелевых пор.

Полученные результаты подтверждаются рентгенофазовым и дифференциально-термическим методами анализа.

На рентгенограммах, представленных на рис. 5, видно, что введение добавки SiO_2 оказывает ускоряющее действие на гидратацию силикатов кальция. В модифицированных кремнеземом образцах наблюдается увеличение рефлексов, принадлежащих гидросиликатам кальция (CSH) и снижение интенсивности отражения портландита, что связано с взаимодействием более активного кремнезема с портландцементом.

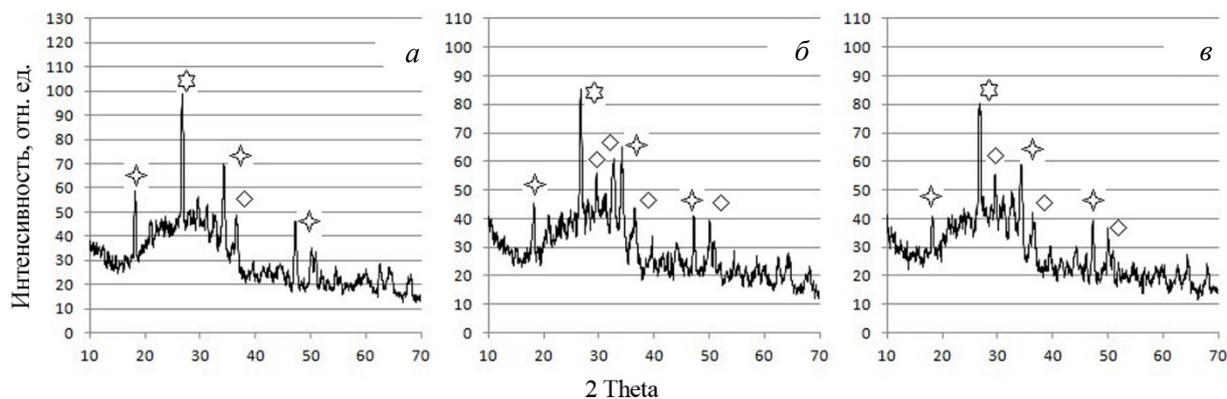


Рис. 5. Рентгенограммы образцов бетона, модифицированных кремнеземсодержащими добавками: *а* — бездобавочный состав; *б* — 1,5 % $SiO_2(б)$; *в* — 2,0 % $SiO_2(б)$; ☆ — портландит, ◇ — тоберморит, ☆ — кварц

Изучение физико-химических процессов гидратации бетона термографическим методом анализа (рис. 6) показало, что введение кремнеземсодержащих добавок уменьшает эндотермический эффект при температуре 480–500 °С, соответствующий разложению портландита, что свидетельствует о его связывании аморфным кремнеземом.

Потери массы цементного камня, связанные с дегидратацией портландита, гидросиликатов кальция и гидроалюминатов, определенные по кривым TG приведены в табл. 2. Как видно из представленных данных, с увеличением содержания добавок SiO_2 общие потери массы $\Delta m_{общ}$ повышаются, а потери массы при разложении портландита $\Delta m_{Ca(OH)_2}$ падают, что указывает на образование дополнительного количества гидросиликатов кальция и этtringита (табл. 2).

Изучение структуры образцов бетона с кремнийсодержащими добавками (рис. 7, б, в) показало, что она отличается более плотным строением по сравнению с бездобавочным составом (рис. 7, а).

На поверхности образцов бетона с добавками, имеющими высокую дисперсность и большую поверхность соприкосновения, образуются прочные сростки гидросиликатов кальция игольчатой и пластинчатой формы, способствующие увеличению прочности бетона, что подтверждает результаты исследований, приведенные ранее.

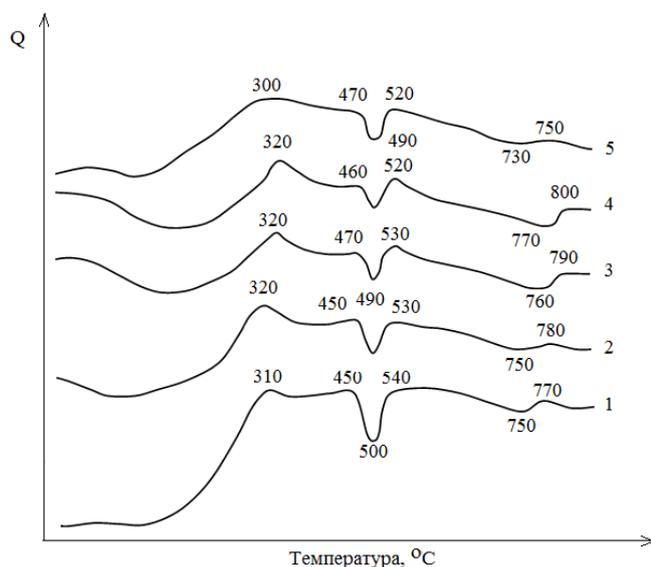


Рис. 6. Дифференциально-термические кривые легкого бетона после 28 сут твердения, в зависимости от вида добавок:

- 1 — без добавок;
 - 2 — 1,5 % SiO₂(б);
 - 3 — 1,5 % SiO₂(ж);
 - 4 — 2,0 % SiO₂(б);
 - 5 — 2,0 % SiO₂(ж);
- Q — дифференциальный тепловой эффект

Таблица 2

Термографические исследования и прочность бетона, модифицированного добавками кремнезема

Количество SiO ₂ , мас. %	Потери массы, %		$R_{сж}$ МПа	Потери массы, %		$R_{сж}$ МПа
	SiO ₂ (б)			SiO ₂ (ж)		
	$\Delta m_{общ}$	$\Delta m_{Ca(OH)_2}$		$\Delta m_{общ}$	$\Delta m_{Ca(OH)_2}$	
0,5	9,5	1,2	39,2	8,7	1,3	37,57
1,0	10,6	0,9	42,2	10,9	1,0	43,75
1,5	11,0	0,7	50,2	12,4	0,7	48,91
2,0	12,7	0,6	51,3	12,5	0,6	50,46
Бездобавочный состав						
0	8,5	1,3	31,6			

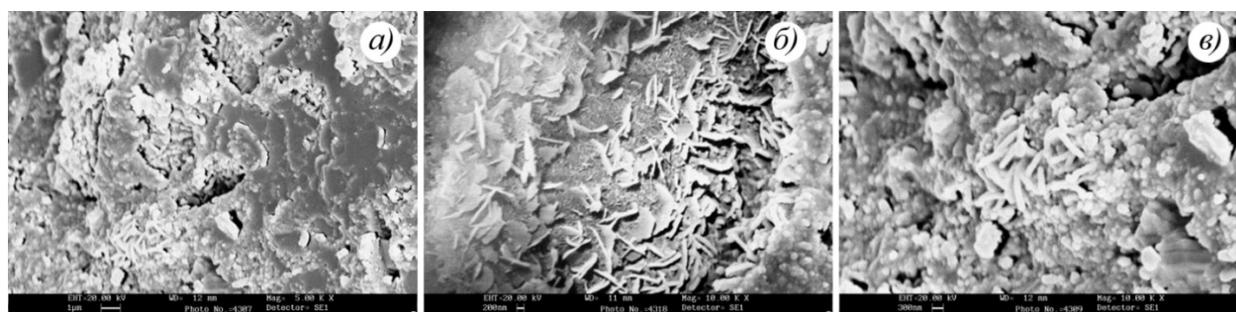
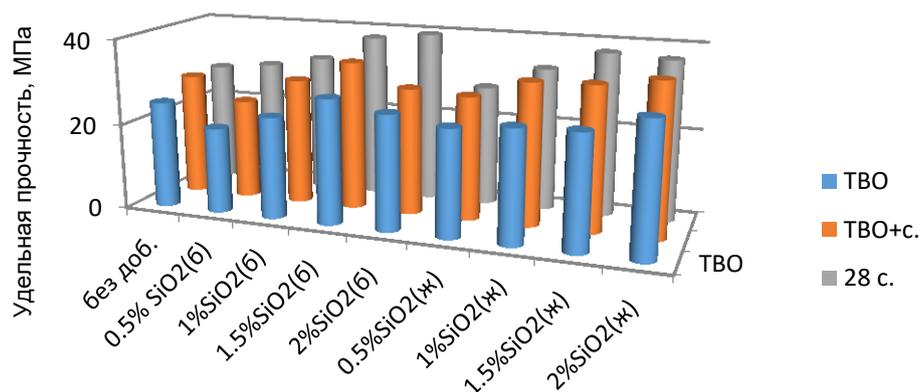


Рис. 7. Микроструктура легкого модифицированного бетона в возрасте 28 сут:
 а — без добавок; б — 2,0 % SiO₂(б); в — 2,0 % SiO₂(ж)

Одним из показателей качества высокопрочных бетонов является их удельная прочность, характеризующая величину предела прочности при сжатии на единицу относительной плотности и составляющая величину более 25 МПа.

Зависимость удельной прочности бетона от вида и количества вводимой кремнеземсодержащей добавки (рис. 8) показывает, что введение 1 мас. % добавок $\text{SiO}_2(\text{б})$ и $\text{SiO}_2(\text{ж})$ увеличивает $R_{\text{уд}}$ в проектном возрасте на 14–18 % по сравнению с бездобавочным составом и составляет 32–33 МПа. При увеличении содержания добавок до 1,5–2,0 мас. % удельная прочность повышается до 38–40 МПа, что на 35–40 % выше прочности контрольного состава. По данному показателю бетон можно отнести к классу высокопрочных бетонов.



Вид и количество кремнеземсодержащей добавки

Рис. 8. Зависимость удельной прочности легкого бетона от вида и количества кремнеземсодержащей добавки

По итогам исследований можно сделать вывод, что введение в состав легких бетонов на пористом заполнителе кремнийсодержащих продуктов переработки магнезиально-железистых шлаков в количестве 0,5–2,0 мас. % повышает прочность бетона в проектном возрасте на 15–40 % по сравнению с бездобавочным составом. Добавки также увеличивают удельную прочность бетона до 38–40 МПа, что позволяет отнести разрабатываемые бетоны к классу высокопрочных ($R_{\text{уд}} \geq 25$ МПа) и существенно расширить область применения легких бетонов.

Список источников

1. Брыков А. С., Камалиев Р. Т., Мокеев М. В. Влияние ультрадисперсных кремнезёмов на гидратацию портландцемента // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83, № 2. С. 211–216.
2. Влияние нанокремнезёма и типа заполнителя на свойства высокопрочного бетона / К. Янкович [и др.] // Цемент и его применение. 2017. № 4. С. 118–120.
3. Влияние наночастиц кремнезёма на прочностные характеристики цементных образцов / В. В. Потапов [и др.] // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37, № 1. С. 641–652.
4. Использование кремнеземсодержащих отходов в строительной отрасли / В. В. Тюкавкина [и др.] // Материалы Междунар. совещания «Современные процессы комплексной и глубокой переработки труднообогатимого минерального сырья» (Плаксинские чтения 2015). Иркутск: РИЭЛ, 2015. С. 484–487.
5. Патент 2387608 Рос. Федерация, МПК С04В 22/06 103/61 (2006.01). Способ получения тонкодисперсного аморфного кремнезёма / Ефимов П. А., Пустовгар А. П., Никифиров Е. А. № 2009105177/03; заявл. 16.02.09; опубл. 27.04.10, Бюл. № 12.
6. Патент 2402485 Рос. Федерация, МПК С01В 33/12 (2006.01). Способ получения аморфного диоксида кремния / Наседкин В. В., Лукашов В. И. № 2009123596/15; заявл. 22.06.09; опубл. 27.10.10, Бюл. № 30.

7. Патент 2474535 Рос. Федерация, МПК C01B 33/12, B82B 3/00, B82Y 40/00 (2006.01). Способ получения аморфного диоксида кремния / Наседкин В. В., Ильев Я. О., Иванов Е. Н., Галкин Г. П. № 2011134416/05; заявл. 17.08.11; опубл. 10.02.13, Бюл. № 4.
8. Получение аморфного кремнезема из шлаков цветной металлургии и его использование для магнезиальных вяжущих / В. В. Тюкавкина [и др.] // Химическая технология. 2014. Т. 15, № 3. С. 167–172.
9. *Потапов В. В., Шитиков Е. С., Трутнев Е. С.* Использование золы и порошков кремнезема, полученных из гидротермальных растворов, как нанодобавок в цементы // Химическая технология. 2010. Т. 11, № 10. С. 597–604.
10. Роль аморфного микрокремнезема в процессах структурообразования и упрочнения бетонов / В. В. Бабков [и др.] // Строительные материалы. 2010. № 6. С. 44–46.
11. *Тюкавкина В. В., Касиков А. Г., Гуревич Б. И.* Структурообразования цементного камня, модифицированного добавкой нанодисперсного диоксида кремния // Строительные материалы. 2018. № 11. С. 31–35.
12. Nanomaterials and nanotechnology for high-performance cement composites / K. Sobolev [et al.] // Proc. ASI Session on “Nanotechnology Concrete: Recent Developments and Future Perspectives”. Denver, 2006. November 7.
13. *Sobolev K. Ferrada-Gutierrez M.* How Nanotechnology Can Change the Concrete World: Part 1 // American Ceramic Society Bulletin. 2005a. No. 10. P. 14–17.
14. *Sobolev K. Ferrada-Gutierrez M.* How Nanotechnology Can Change the Concrete World: Part 2 // American Ceramic Society Bulletin. 2005b. No. 11. P. 16–19.
15. *Sanchez F., Sobolev K.* Nanotechnology in concrete — a review // Construction and Building Materials. 2010. 24. P. 2060–2071.

References

1. Brykov A. S., Kamaliev R. T., Mokeev M. V. Vliyanie ul'tradispersnykh kremnezemov na gidratatsiyu portlandtsementa [Influence of ultradispersed silicas on portland cement hydration]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2010, Vol. 83, No. 2, pp. 211–216 (In Russ.).
2. Yankovich K., Stankovich S. J., Stoyanovich M., Bojovich D., Antich L. Vliyanie nanokremnezema i tipa zapolnitelya na svoystva vysokoprochnogo betona [Effect of nano-silica and aggregate type on properties of ultra high performance concrete]. *Tsement i ego primeneniye* [Cement and Its Applications], 2017, No. 4, pp. 118–120 (In Russ.).
3. Potapov V. V., Shitikov E. S., Trutnev N. S., Gorbach V. A., Portnyagin N. N. Vliyanie nanochastits kremnezema na prochnostnyye kharakteristiki tsementnykh obraztsov [Influence of silica nanoparticles on the strength characteristics of cement samples]. *Fizika i khimiya stekla* [Glass Physics and Chemistry], 2011, Vol. 37, No. 1, pp. 641–652 (In Russ.).
4. Tyukavkina V. V., Kasikov A. G., Gurevich B. I., Matveev V. A. Ispol'zovanie kremnezemsoderzhashhikh otkhodov v stroitel'noy otrasli [The use of silica-containing waste in the building and construction industry]. *Materialy Mezhdunar. soveshchaniya «Sovremennyye protsessy kompleksnoy i glubokoy pererabotki trudnoobogatimogo mineral'nogo syr'ya» (Plaksinskie chteniya — 2015), Irkutsk, 21–25 Sentyabrya 2015* [Proceedings of the International meeting: Modern processes of complex and deep processing of refractory mineral raw materials (Plaksin Readings — 2015), Irkutsk, 21–25 September 2015]. Irkutsk, RIEHL, 2015, pp. 484–487 (In Russ.).
5. Efimov P. A., Pustovgar A. P., Nikifirov E. A. *Sposob polucheniya tonkodispersnogo amorfnoego kremnezema. Patent No. 2387608 Ros. Federaciya, MPK S04V 22/06 103/61 (2006.01), No. 2009105177/03* [A method for obtaining finely dispersed amorphous silica. Patent 2387608 Rus. Federation, IPC C04B 22/06 103/61 (2006.01), No. 2009105177/03]; zayavl. 16.02.09; opubl. 27.04.10, Byul. No. 12 (In Russ.).
6. Nasedkin V. V., Lukashov V. I. *Sposob polucheniya amorfnoego dioksida kremniya. Patent No. 2402485 Ros. Federaciya, MPK S01V 33/12 (2006.01), No. 2009123596/15* [A method for producing amorphous silicon dioxide. Patent 2402485 Rus. Federation, IPC C01B 33/12 (2006.01), No. 2009123596/15]; zayavl. 22.06.09; opubl. 27.10.10, Byul. No. 30 (In Russ.).

7. Nasedkin V. V., Il'ev Ya. O., Ivanov E. N., Galkin G. P. *Sposob polucheniya amorfnogo dioksida kremniya. Patent No. 2474535 Ros. Federaciya, MPK S01V 33/12, V82V 3/00, V82Y 40/00 (2006.01), No. 2011134416/05* [A method for producing amorphous silicon dioxide. Patent 2474535 Rus. Federation, IPC S01V 33/12, V82V 3/00, V82Y 40/00, No. 2011134416/05]; zayavl. 17.08.11; opubl. 10.02.13, Byul. No. 4 (In Russ.).
8. Tyukavkina V. V., Kasikov A. G., Gurevich B. I., Mayorova Ye. A. Poluchenie amorfnogo kremnezema iz shlakov tsvetnoj metallurgii i ego ispol'zovanie dlya magnezial'nykh vyazhushhikh [Obtaining amorphous silica from non-ferrous metallurgy slags and its use for magnesia binders]. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 2014, Vol. 15, No. 3, pp. 167–172 (In Russ.).
9. Potapov V. V., Shitikov E. S., Trutnev E. S. Ispol'zovanie zolej i poroshkov kremnezema, poluchennykh iz gidrotermal'nykh rastvorov, kak nanodobavok v tsementy [The use of silica sols and powders obtained from hydrothermal solutions as nanoadditives in cements]. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical technology], 2010, Vol. 11, No. 10, pp. 597–604 (In Russ.).
10. Babkov V. V., Sakhibgareev R. R., Sakhibgareev Rom. R., Chuykin A. Ye., Kabanets V. V. Rol' amorfnogo mikroremnezema v protsessakh strukturoobrazovaniya i uprochneniya betonov [The role of amorphous microsilica in the processes of concrete structure formation and hardening]. *Stroitel'nye materialy* [Construction Materials], 2010, No. 6, pp. 44–46 (In Russ.).
11. Tyukavkina V. V., Kasikov A. G., Gurevich B. I. Strukturoobrazovaniya tsementnogo kamnya, modifitsirovannogo dobavkoj nanodispersnogo dioksida kremniya [Structure formation of cement stone modified with additive of nano-disperse silicon dioxide]. *Stroitel'nye materialy* [Construction Materials], 2018, No. 11, pp. 31–35 (In Russ.).
12. Sobolev K., Flores I., Hermesillo K., Torres-Martinez L. M. Nanomaterials and nanotechnology for high-performance cement composites [Proceedings of ASI Session on “Nanotechnology Concrete: Recent Developments and Future Perspectives”], Denver, 2006, November 7.
13. Sobolev K., Ferrada-Gutierrez M. How Nanotechnology Can Change the Concrete World: Part 1 [American Ceramic Society Bulletin], 2005, No. 10, pp. 14–17.
14. Sobolev K., Ferrada-Gutierrez M. How Nanotechnology Can Change the Concrete World: Part 2, [American Ceramic Society Bulletin], 2005, No. 11, pp. 16–19.
15. Sanchez F., Sobolev K. Nanotechnology in concrete — a review [Construction and Building Materials] 2010, 24, pp. 2060–2071.

Информация об авторах

С. В. Бастрыгина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0002-6927-6668>;
Р. В. Конохов — инженер.

Information about the authors

S. V. Bastrygina — PhD (Engineering), Senior Researcher, <https://orcid.org/0000-0002-6927-6668>;
R. V. Konokhov — Engineer.

Статья поступила в редакцию 11.08.2022; одобрена после рецензирования 13.09.2022; принята к публикации 27.09.2022.
The article was submitted 11.08.2022; approved after reviewing 13.09.2022; accepted for publication 27.09.2022.

Научная статья
УДК 54.057+54.061
doi:10.37614/2949-1185.2022.1.2.008

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ И РЕГИДРАТАЦИИ Mg-Al СДГ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА

Дмитрий Владимирович Майоров^{1✉}, Елена Константиновна Копкова²

^{1, 2}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*d.maiorov@ksc.ru[✉]*

²*e.kopkova@ksc.ru*

Аннотация

Методом твердофазного синтеза получены образцы Mg-Al СДГ состава $Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3,85H_2O$. Установлено, что в результате термообработки с последующей регидратацией синтезированные образцы Mg-Al СДГ восстанавливаются до состава $Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$ независимо от среды и продолжительности обработки. Показано, что регидратация в растворах $NaHCO_3$ способствует увеличению размеров кристаллитов восстанавливаемых образцов Mg-Al СДГ, чего не наблюдается при восстановлении Mg-Al СДГ в водной среде. Увеличение продолжительности регидратации в растворах $NaHCO_3$ приводит к росту кристаллитов восстанавливаемых Mg-Al СДГ, чего не наблюдается при регидратации в водной среде.

Ключевые слова:

синтез, слоистые двойные гидроксиды, термическая обработка, регидратация, восстановление, слоистая структура

Original article

INVESTIGATION OF THE PROCESSES OF THERMAL DECOMPOSITION AND REHYDRATION OF Mg-Al LDH OBTAINED BY SOLID-PHASE SYNTHESIS

Dmitriy V. Mayorov[✉], Elena K. Kopkova

^{1, 2}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*d.maiorov@ksc.ru[✉]*

²*e.kopkova@ksc.ru*

Abstract

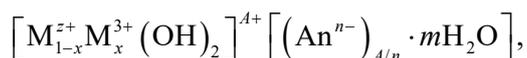
Mg-Al LDH samples of $Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3,85H_2O$ composition were obtained by solid-phase synthesis. It was found that as a result of heat treatment with subsequent rehydration, synthesized Mg-Al LDH samples are reduced to the composition $Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$, regardless of the medium and duration of treatment. It has been shown that rehydration in $NaHCO_3$ solutions contributes to an increase in the crystallite sizes of Mg-Al LDH samples being recovered, which is not observed when Mg-Al LDH is reduced in an aqueous medium. An increase in the duration of hydration in $NaHCO_3$ solutions leads to an increase in the crystallites of Mg-Al reduced LDH, which is not observed during rehydration in an aqueous medium.

Keywords:

synthesis, layered double hydroxides, heat treatment, rehydration, reduction, layered structure

Введение

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) представляют класс природных и синтетических материалов с общей формулой:



где M^{z+} — металлы в степени окисления +2 (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и др.), M^{3+} — металл в степени окисления +3 (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} и др.), An — практически любой анион, не образующий устойчивых комплексов с этими металлами (CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} и др.) [Cavani et al., 1991; Layered double..., 2001].

Благодаря разнообразию, возможности целенаправленного изменения свойств, а также невысокой стоимости слоистые двойные гидроксиды и продукты их прокаливания — смешанные оксиды — являются высоко востребованными продуктами. Область применения СДГ довольно

обширна: их используют в качестве носителей катализаторов и лекарственных препаратов, ионообменников, нанореакторов, адсорбентов неорганических и органических ионов с высокой поглотительной способностью, добавок к полимерным материалам, для модифицирования электродов в электрохимии [Степанова и др., 2012; Использование..., 2013; Синтез и изучение..., 2014; Mg-Al слоистые..., 2014; Исследование структуры..., 2016; Нестройная и др., 2017].

Слоистые двойные гидроксиды обладают уникальным свойством, называемым «эффектом памяти», который заключается в способности продукта прокаливания СДГ восстанавливать первоначальную слоистую структуру при регидратации в водных растворах различного состава. При этом во вновь образующееся межслоевое пространство возможно введение различных анионов, в том числе органических, что дает возможность получать материалы с заданными свойствами для конкретных практических целей [Структурно-собоционные..., 2009; Леонтьева и др., 2014; Sumari et al., 2016; Sokol, Khemkaite-Romanuskaite, 2017].

Целью настоящей работы являлось изучение фазовых превращений в процессе термообработки магний-алюминиевого СДГ (Mg-Al СДГ), полученного разработанным нами способом твердофазного синтеза [Новый подход..., 2020] и влияния условий регидратации прокаленных образцов на фазовый состав восстановленных Mg-Al СДГ.

Экспериментальная часть и методы исследования

Твердофазный синтез Mg-Al СДГ осуществляли путем взаимодействия кристаллогидратов $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и карбоната аммония согласно методике, описанной в [Новый подход..., 2020]. В соответствии с реакцией (1) происходило образование слоистого двойного гидроксида состава $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ со структурой гидроталькита:



По завершении процесса реакцию массу выщелачивали водой при отношении Ж:Т = 5:1 и температуре 60 °С в течение 30 мин, нерастворимый остаток промывался на фильтре водой до отсутствия в промывных водах Cl^- -иона (по Ag^+), после чего сушился при температуре 100 °С до постоянной массы.

Термообработку синтезированного образца Mg-Al СДГ проводили в интервале температур 180–600 °С в течение 3 часов.

Для изучения влияния условий регидратации на физико-химические свойства восстановленных Mg-Al СДГ 0,5 г прокаленного при температуре 600 °С Mg-Al СДГ репульпировали в 100 мл дистиллированной воды и растворах NaHCO_3 с концентрациями 0,1 и 1 моль/л, после чего суспензии выдерживались при перемешивании в течение 0,5, 2, 6 и 24 часов. По завершении процесса суспензии разделялись на фильтре, полученные осадки промывались на фильтре до достижения рН промывных вод ~ 7, сушились до постоянной массы при температуре 100 °С и анализировались. Для определения количества молекул кристаллизационной H_2O на одну формульную единицу восстановленных СДГ часть осадка, высушенного при температуре 100 °С дополнительно подвергали термообработке при 180 °С [Синтез и структурные..., 2013].

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на порошковом дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (CuK_α -излучение с длиной волны $\lambda = 0,154059$ нм) в диапазоне 2Θ от 6 до 70° при скорости сканирования 2°/мин. Фазовый состав идентифицировали с использованием Международной базы дифракционных данных JCPDC-ICDD 2002.

Обсуждение результатов

Идентификация фаз синтезированного образца Mg-Al СДГ показала, что он представляет собой слоистый гидроксид состава $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, который является аналогом природного минерала квинтинита [Crystal chemistry..., 2010; Квинтинит-1М..., 2012] (рис. 1).

Результаты экспериментов по термообработке исходного образца Mg-Al СДГ в заданном интервале температур представлены на рис. 2 и 3. Из данных рис. 2 следует, что основная потеря массы образцов происходит в интервале температур 180–350 °С, что можно соотнести с удалением гидроксильных групп.

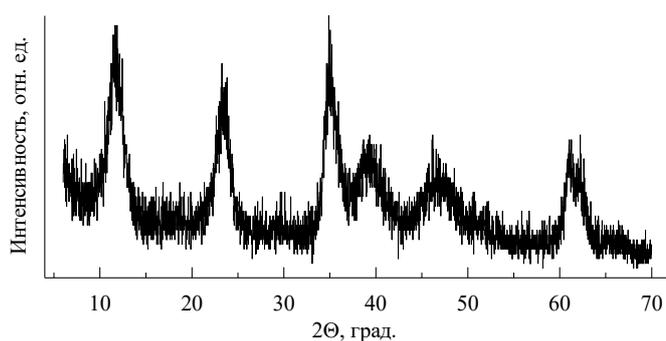


Рис. 1. Дифрактограмма синтезированного образца Mg-Al СДГ

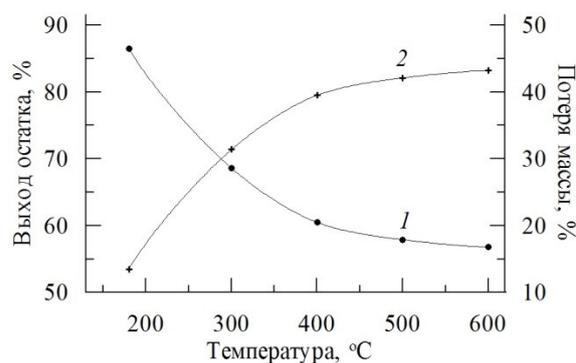


Рис. 2. Зависимости выхода остатка (1) и потери массы (2) Mg-Al СДГ от температуры термообработки

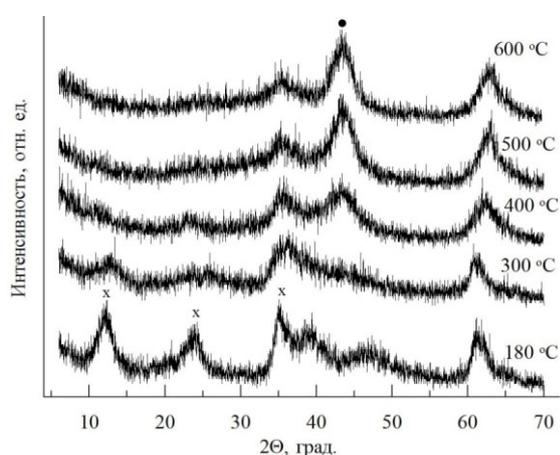


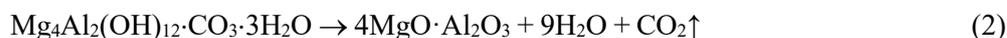
Рис. 3. Дифрактограммы термообработанных образцов Mg-Al СДГ: x — СДГ; • — MgO

Дальнейшая, относительно небольшая потеря массы при увеличении температуры до ~550 °С, обусловлена, очевидно, полным разложением Mg-Al СДГ с выделением в газовую фазу CO₂.

По данным РФА (рис. 3), при обработке Mg-Al СДГ до 180 °С структура СДГ не претерпевает каких-либо значительных изменений, о чем свидетельствуют практически неизменные вид и значения дифракционных углов (θ) на дифрактограммах исходного (см. рис. 1) и прокаленного (рис. 3, 180 °С) образцов. Потеря массы при этом составила 14,3 %, что соответствует 3,85 молекулам кристаллизационной H₂O на одну формульную единицу СДГ, оцениваемых по разности масс образцов, высушенных при температурах 100 и 180 °С

[Crystal chemistry..., 2010]. Таким образом, реальная химическая формула синтезированного СДГ имеет вид: Mg₄Al₂(OH)₁₂·CO₃·3,85H₂O.

Дальнейшее повышение температуры приводит к постепенному разрушению слоистой структуры, о чем свидетельствует постепенное уменьшение интенсивности рефлексов, характерных для СДГ, и появление рефлексов, которые могут быть отнесены к оксиду магния. Некоторое их смещение в сторону уменьшения межплоскостных расстояний может быть связано с искажением кристаллической структуры MgO, что позволяет предположить образование смешанного оксида по реакции (2) [Хуснутдинов, Исупов, 2008]:



Полученные результаты согласуются с данными по исследованию термического разложения слоистых двойных гидроксидов различного состава [Хуснутдинов, Исупов, 2008; Facile synthesis..., 2014].

С целью изучения псевдокинетики терморазложения синтезированного Mg-Al СДГ были проведены серии опытов по определению влияния продолжительности прокаливания на степень разложения СДГ α, которую рассчитывали по формуле: $\alpha_\tau = \Delta m_\tau / \Delta m_{\max t}$, где Δm_τ — потеря массы образца в момент времени τ; $\Delta m_{\max t}$ — максимальная потеря массы при заданной температуре t (см. рис. 2). Полученные результаты представлены на рис. 4, из данных которого следует, что процесс терморазложения протекает относительно быстро и, независимо от температуры, завершается в течение не более 1 часа. При этом за первые 30 мин прокаливания степень разложения α образцов достигает более 0,9 (более 90 %).

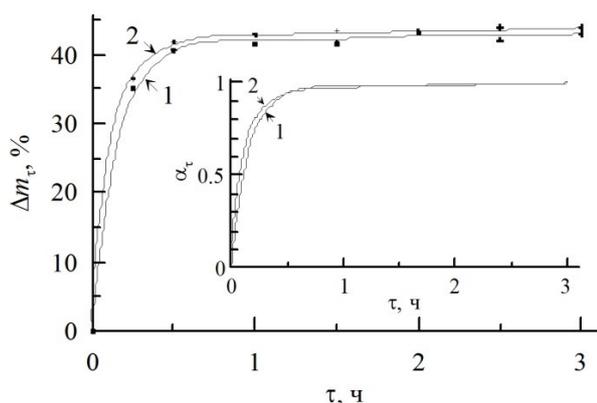


Рис. 4. Зависимость потери (Δm) и степени разложения (α_τ) Mg-Al СДГ от продолжительности термообработки (τ). Температура: 1 — 500 °С; 2 — 600 °С

и 180 °С, составила 11,4–11,7 %). Таким образом, реальная химическая формула восстановленных образцов СДГ имеет вид $Mg_4Al_2(OH)_{12} \cdot CO_3 \cdot 3H_2O$ ($n = 3$), что существенно (по количеству молекул воды) отличает ее от исходного синтезированного образца ($Mg_4Al_2(OH)_{12} \cdot CO_3 \cdot 3,85H_2O$; $n = 3,85$).

Результаты РФА полученных образцов СДГ, восстановленных в водной среде, 0,1 и 1,0М растворах $NaHCO_3$, представлены на рис. 5, из данных которого видно, что в первые 30 мин, независимо от вида восстановительной среды, структура образцов не претерпевает каких-либо значительных изменений. Рефлексы, характерные для слоистой структуры, появляются при продолжительности процесса восстановления 2 часа, а окончательное формирование слоистой структуры достигается при более длительной продолжительности процесса (6 часов).

Количество молекул кристаллизационной H_2O (n), рассчитанное на одну формульную единицу всех образцов восстановленных СДГ составило 3 (разность масс образцов, высушенных при температурном режиме 100

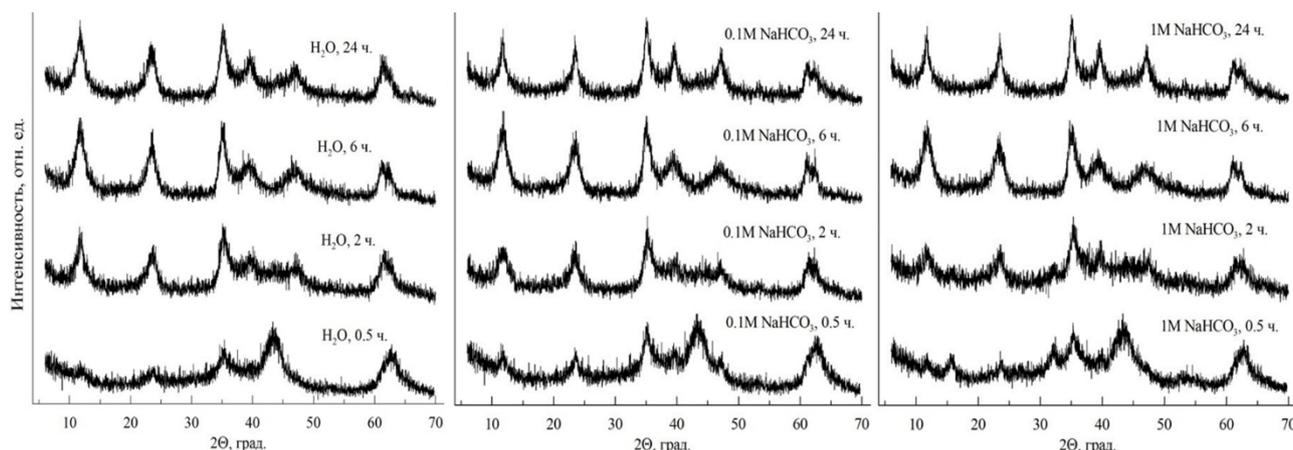


Рис. 5. Дифрактограммы образцов, полученных регидратацией Mg-Al СДГ, прокаленного при температуре 600 °С (среда восстановления указана на графиках)

Размеры областей когерентного рассеивания (ОКР) d_{OKP} полученных образцов, характеризующие средний размер кристаллитов, рассчитанные по формуле Дебая-Шеррера [19]:

$$d_{OKP} = \frac{0,9\lambda}{b \cos \Theta},$$

где 0,9 — безразмерный форм-фактор, λ — длина монохроматической волны, равная 1,54178 Å, b — ширина пика на половине высоты линии, рад., Θ — угол дифракции, град, представлены в таблице.

Из данных таблицы видно, что размер d_{OKP} восстановленных в водной среде Mg-Al СДГ не зависит от продолжительности процесса восстановления и практически равен d_{OKP} исходного образца (расхождение составляет ~ 10 %). Использование в качестве среды восстановления 0,1 и 1 М растворов $NaHCO_3$ на первом этапе (при продолжительности процесса восстановления 2 часа) также не оказывает влияния на величину d_{OKP} восстановленных образцов (расхождение составляет менее 10 %), однако увеличение продолжительности процесса до 24 часов приводит к существенному его

увеличению (до 40 и 80 % при использовании 0,1 и 1 М растворов NaHCO_3 соответственно). Это можно объяснить тем, что на первом этапе происходит преимущественное внедрение в структуру образующихся СДГ OH^- -ионов, часть из которых при увеличении продолжительности процесса замещается на CO_3^{2-} -ион, который обладает бóльшим размером (по сравнению с OH^- -ионом). Кроме того, увеличение времени регидратации может вызывать перекристаллизацию образующихся кристаллитов Mg-Al СДГ, что также приводит к увеличению их размеров ($d_{\text{ОКР}}$).

Размеры ОКР регидратированных образцов Mg-Al СДГ

Условия регидратации: среда, продолжительность, ч		$d_{\text{ОКР}}$, нм	$d_{\text{ОКР}} \sim f(\tau, \text{ч})$ ($d_{\text{ОКР исх}} = 6,00$ нм)	R^2
H_2O	2	6,67	—	—
	6	6,62		
	24	6,62		
0,1 М раствор NaHCO_3	2	6,48	$d_{\text{ОКР}} = 6,58 + 0,079 \cdot \tau$	0,909
	6	7,37		
	24	8,41		
1 М раствор NaHCO_3	2	6,24	$d_{\text{ОКР}} = 6,33 + 0,186 \cdot \tau$	0,945
	6	8,02		
	24	10,70		

Заключение

В ходе проведенных исследований установлено:

1. В интервале температур 500–600 °С процесс терморазложения протекает относительно быстро и, независимо от температуры, завершается в течение не более 1 часа, при этом за первые 30 мин термообработки степень разложения образцов достигает более 0,9 (более 90 %).

2. В результате термообработки с последующей регидратацией синтезированные образцы Mg-Al СДГ с исходной формулой $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot \text{CO}_3 \cdot 3,85\text{H}_2\text{O}$ восстанавливаются до состава $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot \text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ независимо от вида восстановительной среды и продолжительности регидратации.

3. Регидратация в растворах NaHCO_3 способствует увеличению размеров кристаллитов восстанавливаемых образцов Mg-Al СДГ, чего не наблюдается при восстановлении Mg-Al СДГ в водной среде. Увеличение продолжительности регидратации в растворах NaHCO_3 приводит к росту кристаллитов восстанавливаемых Mg-Al СДГ, что не наблюдается при регидратации в водной среде.

Список источников

1. Использование карбонильных комплексов платины при синтезе катализаторов Pt/MgAlO_x / Л. Н. Степанова [и др.] // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54, № 4. С. 533–539.
2. Исследование структуры Mg-Al и Ni-Al оксидных носителей катализаторов переработки углеводородов, полученных из слоистых двойных гидроксидов / О. Б. Бельская [и др.] // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57, № 4. С. 544–565.
3. Квинтинит-1М из Баженовского месторождения (Средний Урал, Россия): кристаллическая структура и свойства / С. В. Кривовичев [и др.] // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 7: Геология, География. 2012. № 2. С. 3–10.
4. Леонтьева Н. Н., Черепанова С. В., Дроздов В. А. Терморазложение слоистых двойных Mg-Al, Ni-Al, Mg-Ga гидроксидов: структура, особенности гидроксидных, дегидратированных и оксидных фаз // Журнал структурной химии: [приложение № 1: обзоры]. 2014. Т. 55. С. 145–162.

5. *Нестройная О. В., Рыльцова И. Г., Лебедева О. Е.* Синтез и термические превращения мультикомпонентов слоистых двойных гидроксидов Mg Co/Al-Fe со структурой гидроталькита // Журнал общей химии. 2017. Т. 87, № 2. С. 181–185.
6. Новый подход к синтезу Mg-Al слоистых гидроксидов / В. А. Матвеев [и др.] // Химическая технология. 2020. № 2. С. 57–63. doi: 10.31044/1684-5811-2020-21-2-57-63.
7. Синтез и структурные особенности слоистых двойных гидроксидов, интеркалированных тиодиацетат-анионами / Е. А. Чернова [и др.] // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2013. Т. 5, № 1. С. 28–34.
8. Синтез и изучение новых слоистых гидроксидов магния — кобальта — железа со структурой гидроталькита / И. Г. Рыльцова [и др.] // Журнал неорганической химии. 2014. Т. 59, № 12. С. 1652–1659.
9. *Степанова Л. Н., Бельская О. Б., Леонтьева Н. Н.* Влияние соотношения Al/Mg в составе слоистых двойных гидроксидов на сорбцию хлоридных комплексов Pt (IV) // Журнал Сибирского федерального университета. Сер. Химия. 2012. Т. 5, № 4. С. 361–375.
10. Структурно-сорбционные свойства термически модифицированных слоистых двойных гидроксидов Mg-Fe(III) / И. З. Журавлев [и др.] // Украинский химический журнал. 2009. Т. 75, № 1. С. 23–28.
11. *Хуснутдинов В. Р., Исупов В. П.* Механохимический синтез гидратированной формы слоистых гидроксидов магния-алюминия // Неорганические материалы. 2008. Т. 44, № 3. С. 315–319.
12. Mg-Al слоистые двойные гидроксиды: получение, строение и каталитический потенциал в конденсации циклогексанона и с ацетонитрилом / В. В. Белов [и др.] // Журнал прикладной химии. Вып. 8. 2014. Т. 87. С. 1028–1035.
13. *Cavani F., Trifiro F., Vassari A.* Hydrotalcite — type anionic clays: preparation properties and applications // Catal. Today. 1991. Vol. 11. P. 173–301.
14. Crystal chemistry of natural layered double hydroxides, 3. The crystal structure of Mg, Al-disordered quintinite-2H / E. S. Zhitova [et al.] // Mineralogical Magazine. 2010. Vol. 74, No. 5. P. 841–848.
15. Facile synthesis of hydrotalcite and its thermal decomposition kinetics mechanism study with masterplots method / Longa Qiwei [et al.] // Thermochemica Acta. 2014. No. 579. P. 50–55. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2014.01.016>.
16. Layered double hydroxides: present and future / edit. by V. Rives. New York: Nova Publishers, 2001. 439 p.
17. *Patterson A.* The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination // Phys. Rev. J. 1939. Vol. 56, No. 10. P. 978–982. doi:10.1103/PhysRev.56.978.
18. *Sokol D., Khemkaite-Romanuske K.* Rekonstruktion Effekt on Surface Properties of Co/Mg/Al-Layered Double Hydroxide // Materials Science (MEDZIAGOTYRA). 2017. Vol. 23, No. 2. P. 144–148.
19. *Sumari S., Hamzah Z., Kantasamy N.* Adsorption of Anionic Dyes from aqueous Solutions by Calcined and uncalcined Mg/Al Layered Double Hydroxide // Malaysian Journal of Analytical Sciences. 2016. Vol. 20, No. 4. P. 777–783.

References

1. *Stepanova L. N., Bel'skaya O. B., Kazakov M. O., Likholobov V. A.* Ispol'zovaniye karbonil'nykh kompleksov platiny pri sinteze katalizatorov Pt/MgAlOx [Use of platinum carbonyl complexes in the synthesis of Pt/MgAlOx catalyst]. *Kinetika i kataliz* [Kinetics and Catalysis], 2013, Vol. 54, No. 4, pp. 533–539 (In Russ.).
2. *Bel'skaya O. B., Leont'eva N. N., Cherepanova S. V., Drozdov V. A., Talzi V. P.* Issledovaniye struktury Mg-Al i Ni-Al oksidnykh nositeley katalizatorov pererabotki uglevodorodov, poluchennykh iz sloistykh dvoynykh gidroksidov [Studies on the structure of Mg-Al and Ni-Al oxide carriers obtained from layered double hydroxides for hydrocarbon-processing catalyst]. *Kinetika i kataliz* [Kinetics and Catalysis], 2016, Vol. 57, No. 4, pp. 544–565 (In Russ.).
3. *Krivovichev S. V., Antonov A. A., Zhitova E. S., Zolotarev A. A., Krivovichev V. G., Yakovenchuk V. N.* Kvintinit-1M iz Bazhenovskogo mestorozhdeniya (Sredniy Ural, Rossiya): kristallicheskaya struktura

- i svoystva [Quintinite-1M from Bazhenovskoe deposit (Middle Urals, Russia): crystal structure and properties]. *Vestnik Sankt-Peterburgskogo Universiteta, Seriya 7: Geologiya, Geografiya* [Vestnik of St. Petersburg State University, Series 7: Geology, Geography], 2012, No. 2, pp. 3–10 (In Russ.).
4. Leont'eva N. N., Cherepanova S. V., Drozdov V. A. Termorazlozheniye sloistykh dvoynykh Mg-Al, Ni-Al, Mg-Ga gidroksidov: struktura, osobennosti gidroksidnykh, degidratirovnykh i oksidnykh faz [Thermal decomposition of layered double hydroxides Mg-Al, Ni-Al, Mg-Ga: structural features of hydroxides, dehydrated, and oxide phases]. *Zhurnal strukturnoy khimii* [Journal of Structural Chemistry], 2014, Vol. 55, pp. 145–162 (In Russ.).
 5. Nestroinaya O. V., Ryl'tsova I. G., Lebedeva O. E., Uralbekov B. M., Ponomarenko O. I. Sintez i termicheskiye prevrashcheniya mult'ikomponentov sloistykh dvoynykh gidroksidov MGCO/ALFE so strukturoy gidrotal'kita [Synthesis and thermal transformation of multi-component layered double MGCO/ALFE hydroxides with hydrotalcite structure]. *Zhurnal obshchey khimii* [Russian Journal of General Chemistry], 2017, Vol. 87, No. 2, pp. 181–185 (In Russ.).
 6. Matveev V. A., Kopkova E. K., Mayorov D. V., Mikhaylova O. B. Novyy podkhod k sintezu Mg-Al sloistykh gidroksidov [New approach to synthesis of Mg-Al layered hydroxides]. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical technology], 2020, No. 2, pp. 57–63 (In Russ.).
 7. Chernova Ye. A., Zherebtsov D. A., Galimov D. M., Bukhtoyarov O. I. Sintez i strukturnyye osobennosti sloistykh dvoynykh gidroksidov, interkalirovannykh tiodiatsetet-anionami [Synthesis and structural features of layered double hydroxides intercalated with thiodiacetate anions]. *Vestnik yuzhno-ural'skogo gosudarstvennogo universiteta, Seriya: Khimiya* [Bulletin of the South Ural State University, Chemistry], 2013, Vol. 5, No. 1, pp. 28–34 (In Russ.).
 8. Ryl'tsova I. G., Nestroinaya O. V., Lebedeva O. E., Vorontsova O. A., Kosova N. I. Sintez i izucheniye novykh sloistykh gidroksidov magniya-kobal'ta-zheleza so strukturoy gidrotal'kita [New magnesium-cobalt-iron double hydroxides with hydrotalcite structure: synthesis and characterization]. *Zhurnal neorganicheskoy khimii* [Russian Journal of Inorganic Chemistry], 2014, Vol. 59, No. 12, pp. 1652–1659 (In Russ.).
 9. Stepanova L. N., Bel'skaya O. B., Leont'eva N. N. Vliyaniye sootnosheniya Al/Mg v sostave sloistykh dvoynykh gidroksidov na sorbtsiyu khloridnykh kompleksov Pt (IV) [Influence of Mg/Al ratio in layered double hydroxides on Pt (IV) chloride complexes sorption] *Zhurnal Sibirskogo Federal'nogo universiteta, Seriya: Khimiya* [Journal of Siberian Federal University, Chemistry], 2012, Vol. 5, No. 4, pp. 361–375 (In Russ.).
 10. Zhuravlev I. Z., Randarevich L. S., Strelko V. V., Patrilyak N. M., Shaposhnikova T. A. Strukturno-sorbtsionnyye svoystva termicheski modifitsirovannykh sloistykh dvoynykh gidroksidov Mg-Fe (III) [Structural and sorption properties of thermally modified layered double hydroxides Mg-Fe (III)]. *Ukrainskiy khimicheskii zhurnal* [Ukrainian Chemistry Journal], 2009, Vol. 75, No. 1, pp. 23–28 (In Russ.).
 11. Khusnutdinov V. P., Isupov V. P. Mekhanokhimicheskii sintez gidratirovannoy formy sloistykh gidroksidov magniya – alyuminiya [Mechanochemical synthesis of a hydroxycarbonate form of layered magnesium aluminum hydroxides]. *Neorganicheskiye materialy* [Inorganic Materials], 2008, Vol. 44, No. 3, pp. 315–319 (In Russ.).
 12. Belov V. V., Markov V. I., Sova S. B., Stolyarova I. V., Prikhod'ko R. V. Mg-Al sloistyye dvoynyye gidroksidy: polucheniye, stroyeniye i kataliticheskii potentsial v kondensatsii tsiklogeksanona i s atsetonitrilom [Mg-Al layered double hydroxides: synthesis, structure, and catalytic potential in condensation of cyclohexanone with acetonitrile]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2014, Vol. 87, No. 8, pp. 1028–1035 (In Russ.).
 13. Cavani F., Trifiro F., Vassari A. Hydrotalcite — typeanionic clays: preparation properties and aplikations // *Catal. Today*, 1991, Vol. 11, pp. 173–301.
 14. Zhitova E. S., Yakovenchuk V. N., Krivovichev S. V., Zolotarev A. A., Pakhomovsky Y. A., Ivanyuk G. Y. Crystal chemistry of natural layered double hydroxides, 3. The crystal structure of Mg, Al-disordered quintinite-2H [Mineralogical Magazine], 2010, Vol. 74, No. 5, pp. 841–848.
 15. Qiwei Longa, Yao Xiaa, Sen Liaoa, Yu Lia, Wenwei Wua, Yingheng Huang Facile synthesis of hydrotalcite and its thermal decomposition kinetics mechanism study with masterplots method [Thermochimica Acta], 2014, No. 579, pp. 50–55, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2014.01.016>.

16. Rives V. *Layered double hydroxides: present and future*. New York, Nova Publishers, 2001, 439 p.
17. Patterson A. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination [Phys. Rev. Journal], 1939, Vol. 56, No. 10, pp. 978–982, doi:10.1103/PhysRev.56.978.
18. Sokol D., Khemkaite-Romanuske K. Rekonstruktion Effekt on Surface Properties of Co/Mg/Al-Layered Double Hydroxide [Materials Science (MEDZIAGOTYRA)], 2017, Vol. 23, No. 2, pp. 144–148.
19. Sumari S., Hamzah Z., Kantasamy N. Adsorption of Anionic Dyes from aqueous Solutions by Calcined and uncalcined Mg/ Al Layered Double Hydroxide [Malaysian Journal of Analytical Sciences], 2016, No. 20, No. 4, pp. 777–783.

Информация об авторах

Д. В. Майоров — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0002-7787-7455>;

Е. К. Копкова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0002-0194-2855>.

Information about the authors

D. V. Maiorov — PhD (Engineering), Senior Researcher, <https://orcid.org/0000-0002-7787-7455>;

E. K. Kopkova — PhD (Engineering), Senior Researcher, <https://orcid.org/0000-0002-0194-2855>.

Статья поступила в редакцию 01.08.2022; одобрена после рецензирования 20.09.2022; принята к публикации 29.09.2022.
The article was submitted 01.08.2022; approved after reviewing 20.09.2022; accepted for publication 29.09.2022.

Научная статья
УДК УДК 666.9.035
doi:10.37614/2949-1185.2022.1.2.009

АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ ТИТАНОСИЛИКАТНЫХ ДОБАВОК В СОСТАВЕ ЦЕМЕНТНОЙ КОМПОЗИЦИИ

Тюкавкина Вера Владимировна^{1✉}, Цырятьева Анна Васильевна²

^{1, 2}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*v.tiukavkina@ksc.ru[✉]*

²*a.tsyriateva@ksc.ru*

Аннотация

Проведен сравнительный анализ состава и свойств титаносиликатных порошков, полученных с использованием техногенного сырья либо являющихся отходами производства, изучено их влияние на свойства цементных композиций. Показано, что эффективность действия нанодисперсных титаносиликатных порошков зависит от их удельной поверхности, фазового состава и от способа введения наноразмерных добавок в объем цементной матрицы. Несмотря на различия, наблюдаемые в химическом и фазовом составе, удельной поверхности, морфологии, они все проявляют фотокаталитическую активность в реакции разложения метиленового синего и самоочищающиеся и бактерицидные свойства в составе цементной матрицы, ускоряет гидратацию, способствует увеличению прочности вяжущего.

Ключевые слова:

титаносиликатные порошки, нанодобавки, фотокаталитическая активность, портландцемент, прочность при сжатии, способность к самоочищению

Original article

ASPECTS OF THE USE OF NANODISPERSED TITANOSILICATE ADDITIVES IN THE COMPOSITION OF THE CEMENT COMPOSITION

Vera V. Tyukavkina^{1✉}, Anna V. Tsyryatyeva²

^{1, 2}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*v.tiukavkina@ksc.ru[✉]*

²*a.tsyriateva@ksc.ru*

Abstract

A comparative analysis of the composition and properties of titanosilicate powders obtained with the use of technogenic raw materials or being production wastes was carried out and their influence on the properties of cement compositions was studied. It is shown that the effectiveness of the action of nanodispersed titanosilicate powders depends on their specific surface area, phase composition, and on the method of introducing nanosized additives into the bulk of the cement matrix. Despite the differences observed in the chemical and phase composition, specific surface, and morphology, they all exhibit photocatalytic activity in the methylene blue decomposition reaction and self-cleaning and bactericidal properties in the composition of the cement matrix, accelerate hydration and increase the strength of the binder.

Keywords:

titanosilicate powders, nanoadditives, photocatalytic activity, Portland cement, compressive strength, self-cleaning ability

Эффективность использования фотокатализаторов в составе строительных материалов доказана многочисленными исследованиями. Применение строительных материалов, обладающих фотокаталитическими свойствами, является идеальным решением для окисления и уничтожения органических загрязнителей и удаления неорганических веществ с их поверхности. Однако, несмотря на большие возможности для улучшения качества воздуха, которые могут быть получены за счет значительных бетонных поверхностей, подвергающихся воздействию атмосферы, особенно в городах, где на качество воздуха сильно влияют выхлопные газы автомобилей и промышленные выбросы, фотокаталитические бетоны все еще не получили широкого применения. Это связано в первую очередь

с низкой скоростью фотохимических процессов нано-TiO₂ и его активностью под действием только ближнего ультрафиолетового света [Photocatalyst..., 2018]. Альтернативой диоксиду титана могут служить смешанные оксиды диоксида титана и диоксида кремния.

Многочисленные исследования, приведенные в литературных источниках, доказали перспективность использования в составе цементной матрицы смешанных оксидов диоксида титана и диоксида кремния [Rao et al., 2015; Sadeghnejad Shafabakhsh, 2017; The effects..., 2017; Karthikeyan Dhinakaran, 2018; Ren et al., 2018]. Применение титаносиликатных добавок в составе цементных композитов способствует приобретению не только самоочищающихся и бактерицидных свойств, но также улучшает механические свойства цементного камня. В работе [The effects..., 2017] показано, что применение наноструктур ядро-оболочка из диоксида кремния — диоксида титана в составе цементных растворов одновременно продемонстрировало свойства нанокремнезема и диоксида титана. Улучшению прочности при сжатии способствует присутствие нанокремнезема, а диоксид титана обеспечивает фотокаталитическую активность.

В проведенных ранее нами исследованиях в качестве фотокаталитической добавки рассматривались титаносодержащие материалы, полученные с использованием техногенного сырья либо являющиеся отходами производства, а именно: отходы производства, образующиеся при синтезе титаносиликатного сорбента [Тюкавкина и др., 2019б]; смешанные оксиды диоксида титана и диоксида кремния, синтезированные с использованием отходов обогащения апатитнефелиновых руд [Там же]; нанокompозиты TiO₂-SiO₂, синтезированные на основе кремнийсодержащих остатков солянокислотного выщелачивания магнезиально-железистых шлаков и раствора сульфата титана [Нанодобавки..., 2021]. Было установлено, что указанные титаносиликатные добавки проявляют фотокаталитическую активность в реакции разложения метиленового синего при облучении ультрафиолетом (УФ), в видимой областях спектра (ВС), а также способствует увеличению прочности цементного камня.

В данном исследовании проведен сравнительный анализ свойств титаносиликатных порошков (TiSi), полученных с использованием промышленных отходов или являющихся таковыми, выявлены основные проблемы, связанные с их использованием в составе цементных композиций. Состав и свойства титаносиликатных порошков, рассматриваемых в качестве фотокаталитической добавки в цементной матрице, приведен в табл. 1.

Таблица 1

Основные свойства титаносиликатных порошков

Маркировка образца TiSi	Фазовый состав	Содержание основных компонентов, мас. %		Удельная поверхность (S _{уд}), м ² /г
		TiO ₂	SiO ₂	
1. Являющиеся отходами производства титаносиликатного сорбента [Тюкавкина и др., 2019а]				
1-1	Соединение со структурой, подобной слабо раскристаллизованному иванюкиту	39,5	21,1	50,2
1-2	Смесь натистита, зорита и иванюкита	38,7	36,5	38,6
1-3	Кристаллическое соединение Na _{8,72} Ti ₅ Si ₁₂ O ₃₈ (OH)·(H ₂ O) _{15,4}	26,5	38,2	14,1
2. Полученные при взаимодействии титанита, являющегося отходом обогащения апатит-нефелиновых руд, с соляной кислотой [Тюкавкина и др., 2019б]				
2-1	Рутил и аморфный кремнезем	54,1	41,1	54,3
2-2	Рутил и аморфный кремнезем	54,1	41,1	49,6
2-3	Рутил и аморфный кремнезем	54,1	41,1	44,5
3. Полученные на основе кремнийсодержащих остатков от солянокислотного выщелачивания магнезиально-железистых шлаков комбината «Печенганикель» и сульфата титана [Нанодобавки..., 2021]				
3-1	Анатаз и аморфный кремнезем	55,4	43,0	183
3-2	Анатаз и аморфный кремнезем	60,6	39,2	367
3-3	Аморфные фазы TiO ₂ и SiO ₂	79,0	19,8	534

Сравнительный анализ приведенных в табл. 1 данных показал, что титаносиликатные порошки характеризуются разнообразием фазового состава, содержание основных компонентов (TiO_2 , SiO_2) и их удельная поверхность изменяются в широких пределах, также они отличаются по объему и диаметру пор, морфологией частиц, что требует индивидуального подхода в каждом конкретном случае при использовании их в составе цементной композиции.

Основной проблемой при использовании титаносиликатных добавок в составе цементных композитов является склонность наноразмерных частиц к агрегации. Склонность наночастиц к агломерации может достаточно сильно уменьшить их эффективность. Образование агрегатов препятствует равномерному распределению наночастиц в цементной матрице и приводит к образованию слабых зон в цементном камне, поэтому получение дисперсии, в которой отсутствуют агломераты и частицы полностью отделены друг от друга, имеет решающее значение при использовании таких добавок в составе цементных композитов.

Для равномерного распределения наночастиц в цементных матрицах используются различные методы: ультразвуковое (УЗД), ручное и магнитное перемешивание, использование поверхностно-активных веществ (ПАВ). Наиболее распространенным методом является ультразвуковое диспергирование, чаще всего для диспергирования наночастиц применяют суперпластификаторы (СП) на основе поликарбоксилата. Чтобы облегчить диспергирование, избежать агломерации наночастиц, которая возникает в результате их высокой удельной поверхности, рекомендуется использовать небольшие количества добавки. В этом случае агломерированные частицы не оказывают отрицательного влияния на прочностные свойства цементного камня.

Влияние способа введения наноразмерной титаносодержащей добавки в объем цементной матрицы на прочность вяжущего приведено на рис. 1. Количество вводимой добавки составляло 1 мас. % (образец 1-1), добавку в состав цементного теста вводили в виде суспензии после ультразвуковой обработки в воде (кривая 2), после УЗД в присутствии ПАВ (кривая 3) и совместно с суперпластификатором (кривая 4). Результаты сравнивали с контрольным составом (без добавки, кривая 1). Таким образом, было установлено, что наибольший прирост прочности достигается при введении титаносиликатной добавки совместно с суперпластификатором. Использование СП способствует уменьшению количества воды затворения, менее выраженный эффект наблюдается при УЗД добавки в присутствии ПАВ. Введение в состав цементного теста добавки после ультразвуковой обработки в воде не оказывает заметного влияния на прочность вяжущего.

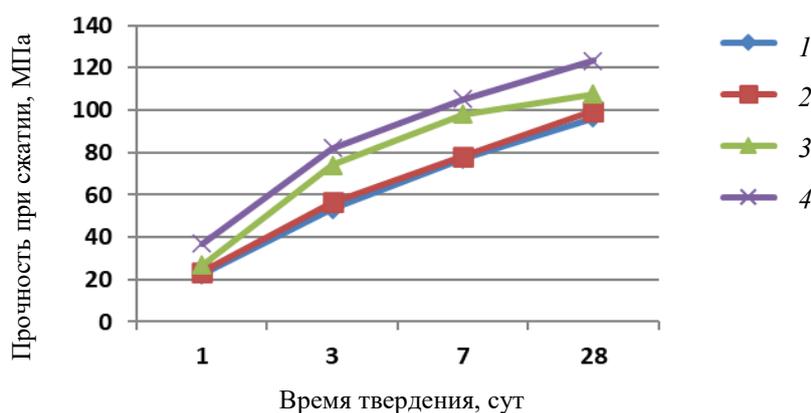


Рис. 1. Влияние способа введения титаносиликатной добавки в цементную композицию на прочность вяжущего: 1 — контрольный состав; 2 — после УЗД в воде; 3 — после УЗД в присутствии ПАВ; 4 — совместно с СП

Эффективность действия титаносиликатных добавок на прочность вяжущего, помимо способа введения, зависит от их удельной поверхности, фазового состава и количества добавки в составе цементной композиции (рис. 2–5).

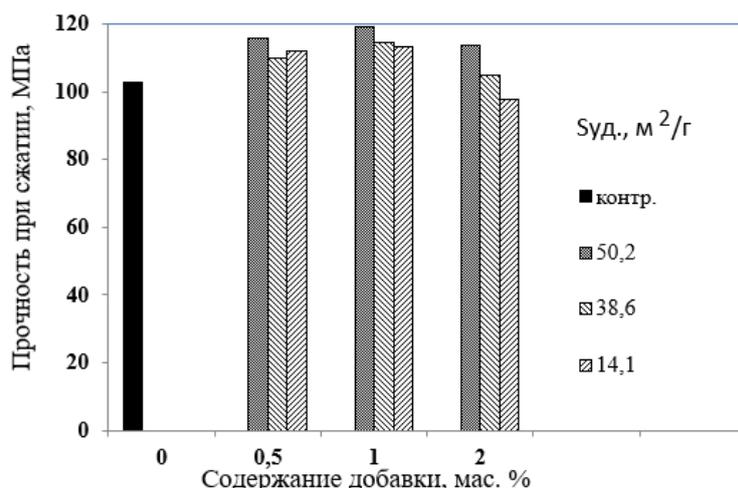


Рис. 2. Прочность цементного камня в зависимости от удельной поверхности и содержания добавки, являющейся отходом производства титаносиликатного сорбента (образец 1 $S_{уд}$ 50,2 м²/г)

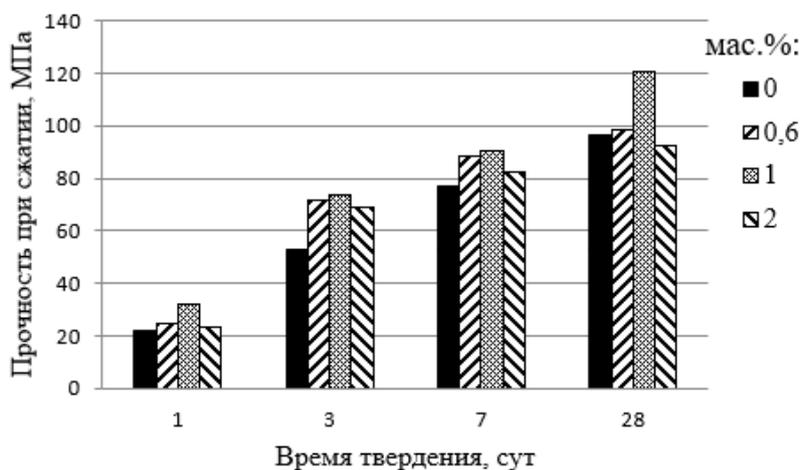


Рис. 3. Кинетика твердения цементного камня в зависимости от содержания добавки, полученной с использованием отхода обогащения апатитонепелиновых руд (образец 2, $S_{уд}$ 54,3 м²/г)

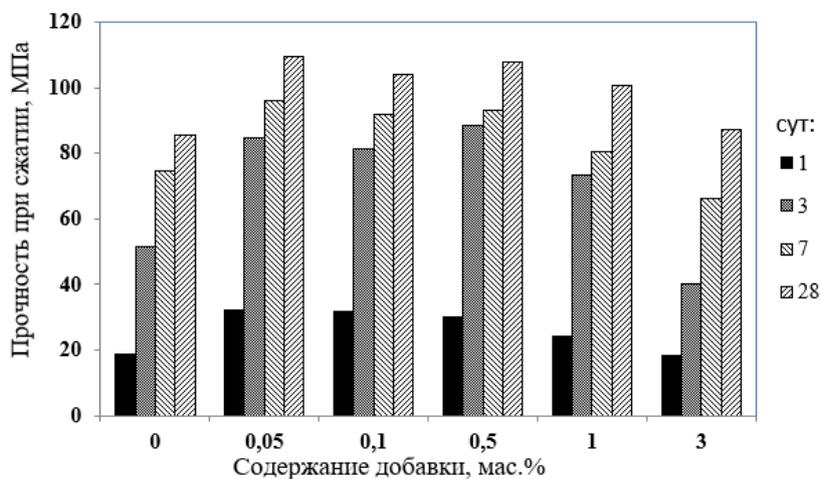


Рис. 4. Изменение прочности цементного камня в зависимости от содержания добавки (образец 3, $S_{уд}$ 534 м²/г)

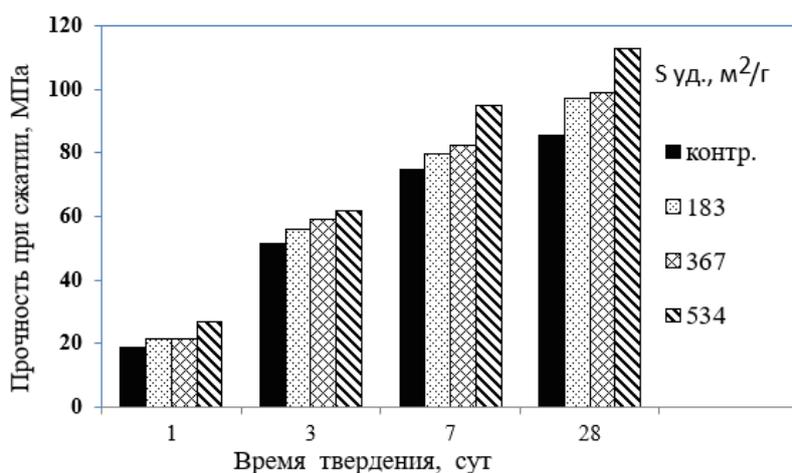


Рис. 5. Влияние удельной поверхности на прочность цементного камня (образец 3, содержание добавки 1 мас. %)

Для образцов, содержащих отходы производства титаносиликатного сорбента, а также смешанные оксиды диоксида титана и диоксида кремния, полученные с использованием отходов обогащения апатитонегелиновых руд, оптимальное содержание добавки составляет 1 мас. %, при таком содержании достигается максимальная прочность цементного камня, при большем количестве прочность вяжущего уменьшается (рис. 2, 3). С увеличением удельной поверхности влияние добавки усиливается (рис. 2, 5).

Модифицирование структуры вяжущего наночастицами с $S_{уд}$ 534 м²/г, подвергнутыми УЗД в присутствии ПАВ, приводит к повышению прочности при массовом содержании добавки начиная от сотых долей процента по отношению к цементу (рис. 4). Оптимальное содержание добавки составляет 0,05–0,5 мас. %, при большем содержании наблюдается снижение прочности, а при дозировке более 1 мас. % прочность ниже контрольного состава.

Изучение фотокаталитической активности (ФА) титаносиликатных порошков проводили согласно методике, приведенной в работе [Нанодобавки..., 2021]. ФА оценивали в сравнении с коммерческим TiO₂ с кристаллической модификацией анатаза Degussa P25, результаты приведены на рис. 6.

Определено, что наибольшей фотокаталитической активностью в реакции разложения метиленового синего (МС) в течение всего периода облучения (180 мин), по сравнению с коммерческим фотокатализатором P25, обладают наночастицы, представленные синтетическим минералом, подобным слабо раскристаллизованному иванюкиту (образец 1-1), и образец 3-1 ($S_{уд}$ 183 м²/г), состоящий из анатаза и аморфного кремнезема. Образец 2, состоящий из смеси рутила и кремнезема, показал низкую, чем коммерческий P25, фотокаталитическую активность, что закономерно, поскольку, как известно, рутил менее фотоактивен, по сравнению с анатазом. Образец с самой высокой удельной поверхностью (534 м²/г) проявил фотокаталитическую активность только после ультразвукового диспергирования в присутствии ПАВ, что связано с агрегацией частиц.

Модифицированные титаносиликатной добавкой цементные композиты были испытаны на способность к самоочищению. Оценка фотокаталитической активности обработанной органическим красителем (метиленовым синим) поверхности цементного камня, содержащего 1 мас. % титаносиликатной добавки, проводили с помощью теста обесцвечивания под воздействием ультрафиолета и видимого света. Как видно из приведенных в табл. 2 данных, цементный камень, модифицированный титаносиликатной добавкой, обладает фотокаталитической активностью как в ультрафиолетовой, так и в видимой областях спектра. Деградация МС на поверхности цементного камня через 24 часа облучения УФ составила 70–78 %. При облучении видимым светом деградация красителя на поверхности образцов через 24 часа составила 75–82 %.

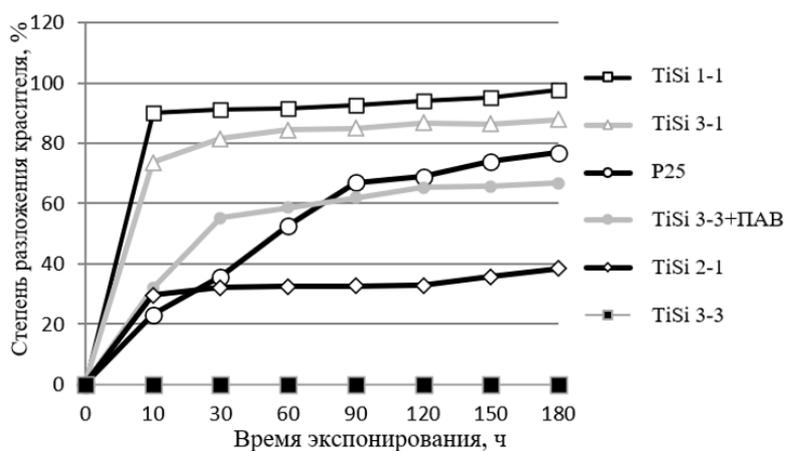


Рис. 6. Фотокаталитическая активность титаносиликатных образцов в сравнении с коммерческим TiO_2 (P25)

Таблица 2

Изменение цвета МС на поверхности цементного камня, содержащего 1 мас. % титаносиликатной добавки

Деградация МС, %	Титаносиликатная добавка			
	1-1	2-1	3-1	3-3
После 24 часов облучения УФ	78	70	76	71
После 24 часов облучения видимым светом	77	75	82	82

Таким образом, на основе проведенных исследований выявлено, что титаносиликатные порошки, полученные с использованием промышленных отходов или являющиеся таковыми, характеризуются разнообразием фазового состава, их удельная поверхность и химический состав изменяются в широких пределах. Установлено, что эффективность действия нанодисперсных титаносиликатных добавок зависит от их удельной поверхности, фазового состава и от способа введения наноразмерных добавок в объем цементной матрицы. Для получения дисперсий, в которых отсутствуют агломераты и наночастицы отделены друг от друга, рекомендуется подвергать добавку ультразвуковому диспергированию в присутствии поверхностно-активных веществ либо вводить совместно с суперпластификатором. Для предотвращения агломерации и равномерного распределения титаносиликатного порошка в составе цементной матрицы необходимо вводить в состав цементной матрицы добавку в количестве не более 2 мас. %, а порошки с высокой удельной поверхностью не более 1 мас. %. Применение титаносиликатных добавок в составе вяжущего ускоряет гидратацию и способствует увеличению прочности при сжатии, кроме того, поверхность цементного камня проявляет самоочищающиеся и бактерицидные свойства как в ультрафиолетовой, так и в видимой областях спектра.

Список источников

1. Нанодобавки на основе диоксида титана и диоксида кремния для самоочищающихся бетонов / В. В. Тюкавкина [и др.] // Строительные материалы. 2021. № 5. С. 47–53. doi.org/10.31659/0585-430X-2021-791-5-47-53.
2. Тюкавкина В. В., Герасимова Л. Г., Цырятьева А. В. Синтетические титаносиликатные добавки для специальных цементных композитов // Перспективные материалы. 2019а. № 4. С. 40–48. doi:10.30791/1028-978X-2019-4-40-48.
3. Тюкавкина В. В., Герасимова Л. Г., Цырятьева А. В. Эффективность использования титаносиликатных порошков в цементных композитах // ALITinform: Цемент, Бетон, Сухие смеси. 2019б. № 2 (55). С. 2–14.

4. Karthikeyan B., Dhinakaran G. Influence of ultrafine TiO₂ and silica fume on performance of unreinforced and fiber reinforced concrete // *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 161. P. 570–576. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.11.133.
5. Rao S., Silva P., Brito J. Experimental study of the mechanical properties and durability of self-compacting mortars with nano materials (SiO₂ and TiO₂) // *Construction and Building Materials*. 2015. Vol. 96. P. 508–517. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.049.
6. Ren J., Lai Y., Gao J. Exploring the influence of SiO₂ and TiO₂ nanoparticles on the mechanical properties of concrete // *Construction and Building Materials*. 2018. Vol. 175. P. 277–285. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.181.
7. Sadeghnejad M., Shafabakhsh G. Use of Nano SiO₂ and Nano TiO₂ to improve the mechanical behavior of stone mastic asphalt mixtures // *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 157. P. 965–974. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.09.163.
8. Photocatalyst efficiencies in concrete technology: The effect of photocatalyst placement / L. Yang [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018. Vol. 222. P. 200–208. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.013.
9. The effects of silica/titania nanocomposite on the mechanical and bactericidal properties of cement mortars / P. Sikora [et al.] // *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 150. P. 738–746. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.06.054.

References

1. Tyukavkina V. V., Shchelokova E. A., Pozhivina K. A., Kasikov A. G. Nanodobavki na osnove dioksida titana i dioksida kremniya dlya samoochishchayushchikhsya betonov [Nano-additives based on titanium dioxide and silicon dioxide for self-cleaning concretes]. *Stroitel'nyye materialy* [Building materials], 2021, No. 5, pp. 47–53 (In Russ.), doi.org/10.31659/0585-430X-2021-791-5-47-53.
2. Tyukavkina V. V., Gerasimova L. G., Tsyryat'eva A. V. Sinteticheskiye titanosilikatnyye dobavki dlya spetsialnykh tsementnykh kompozitov [Layered natural minerals as carriers of active components for functional materials]. *Perspektivnyye materialy* [Journal of Advanced Materials], 2019, No. 4, pp. 40–48 (In Russ.), doi:10.30791/1028-978X-2019-4-40-48.
3. Tyukavkina V. V., Gerasimova L. G., Tsyryat'eva A. V. Effektivnost' ispol'zovaniya titanosilikatnykh poroshkov v tsementnykh kompozitakh [Efficiency of use of titanosilicate powders in cement composites]. *ALITinform: Tsement, Beton, Sukhiye smesi* [ALITinform: Cement, Concrete, Dry Mixtures], 2019, Vol. 55, No. 2, pp. 2–14 (In Russ.).
4. Karthikeyan B., Dhinakaran G. Influence of ultrafine TiO₂ and silica fume on performance of unreinforced and fiber reinforced concrete [Construction and Building Materials], 2018, Vol. 161, pp. 570–576, doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.11.133.
5. Rao S., Silva P., Brito J. Experimental study of the mechanical properties and durability of self-compacting mortars with nano materials (SiO₂ and TiO₂) [Construction and Building Materials], 2015, Vol. 96, pp. 508–517, doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.049.
6. Ren J., Lai Y., Gao J. Exploring the influence of SiO₂ and TiO₂ nanoparticles on the mechanical properties of concrete [Construction and Building Materials], 2018, Vol. 175, pp. 277–285, https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.181.
7. Sadeghnejad M., Shafabakhsh G. Use of Nano SiO₂ and Nano TiO₂ to improve the mechanical behavior of stone mastic asphalt mixtures [Construction and Building Materials], 2017, Vol. 157, pp. 965–974, doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.09.163.
8. Yang L., Hakki A., Wang F., Macphee D. Photocatalyst efficiencies in concrete technology: The effect of photocatalyst placement [Applied Catalysis B: Environmental], 2018, Vol. 222, pp. 200–208, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.013.
9. Sikora P., Cendrowski K., Markowska-Szczupak A., Horszczaruk E., Mijowska E. The effects of silica/titania nanocomposite on the mechanical and bactericidal properties of cement mortars [Construction and Building Materials], 2017, Vol. 150, pp. 738–746, doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.06.054.

Информация об авторах

В. В. Тюкавкина — кандидат технических наук, научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0003-1593-8782>;

А. В. Цырятьева — инженер, <https://orcid.org/0000-0003-0654-8686>.

Information about the authors

V. V. Tyukavkina — PhD (Engineering), Researcher, <https://orcid.org/0000-0003-1593-8782>;

A. V. Tsyryatyeva — Engineer, <https://orcid.org/0000-0003-0654-8686>.

Статья поступила в редакцию 01.08.2022; одобрена после рецензирования 16.09.2022; принята к публикации 27.09.2022.
The article was submitted 01.08.2022; approved after reviewing 16.09.2022; accepted for publication 27.09.2022.

Научная статья
УДК 66.081:544.42
doi:10.37614/2949-1185.2022.1.2.010

СТРУКТУРНО-ПОВЕРХНОСТНЫЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ Zr-Ti-SiO₂ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Дмитрий Владимирович Майоров

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия, d.maiorov@ksc.ru*

Аннотация

Синтезированы и изучены методами химического, рентгенофазового, БЭТ- и ВЖН-анализов образцы композиционных цирконий-титан-кремнеземсодержащих сорбентов. Показано, что все полученные образцы кремнеземсодержащих Zr-Ti-SiO₂ сорбентов являются мезопористыми, при этом поры имеют преимущественно клиновидную форму с открытыми концами. Установлено, что модификация полученных образцов в H⁺-форму оказывает меньшее влияние на их сорбционную емкость, чем их перевод в Na⁺-форму, не зависит от содержания в них SiO₂ в интервале 10–30 % и уменьшается в ряду Cu²⁺-Cs⁺-Co²⁺-Sr²⁺.

Ключевые слова:

нефелин, эвдиалит, фосфаты циркония и титана, диоксид кремния, цветные металлы, сорбция

Original article

STRUCTURAL-SURFACE AND SORPTION PROPERTIES OF COMPOSITE Zr-Ti-SiO₂ SORBENTS BASED ON MINERAL RAW MATERIALS OF THE KOLA PENINSULA FOR THE EXTRACTION OF NON-FERROUS METALS AND RADIONUCLIDES FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Dmitriy V. Mayorov

*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia, d.maiorov@ksc.ru*

Abstract

Samples of composite zirconium-titanium-silica sorbents were synthesized and studied by chemical, X-ray phase, BET and BJH analyses. It is shown that all the obtained samples of silica-containing Zr-Ti-SiO₂ sorbents are mesoporous. In this case, the pores have a predominantly wedge-shaped shape with open ends. It was found that the modification of the obtained samples into the H⁺ form has less effect on their sorption capacity than their conversion to the Na⁺ form, does not depend on the content of SiO₂ in them in the range of 10–30 % and decreases in the range of Cu²⁺-Cs⁺-Co²⁺-Sr²⁺.

Keywords:

nepheline, eudialyte, zirconium and titanium phosphates, silicon dioxide, non-ferrous metals, sorption

Введение

В последнее время для переработки жидких радиоактивных отходов и для очистки различных типов загрязненных вод все большее применение находят неорганические сорбенты, имеющие определенные преимущества перед синтетическими органическими ионообменниками [Егоров, Макарова, 1971]. Неорганические сорбционные материалы обладают высокой химической и радиационной устойчивостью и проявляют селективность к некоторым радионуклидам при их сорбции из водных сред. Высокой селективностью по отношению к цезию обладают природные сорбционные материалы на основе цеолитов [Неорганические..., 1981] и ферроцианиды тяжелых металлов [Ершов, Быков, 1992]. Для избирательного концентрирования радионуклидов из нейтральных природных вод применяются также комплексообразующие сорбенты с фосфорнокислыми, амидоксимными, гидроксамовыми, иминодиацетатными и другими группами, способные связывать радионуклиды в соответствующие комплексные соединения и эффективно выделять их из природных вод с высоким содержанием солей и в присутствии природных лигандов [Селиверстов и др., 1993].

При выборе сорбционного материала необходимо учитывать устойчивость сорбента в водных средах (химическую, механическую, возможно и радиохимическую), а также такие факторы, как простота получения сорбента, доступность и стоимость используемых для синтеза материалов. Кроме того, нужно принимать во внимание и возможность дальнейшей переработки или длительного хранения сорбционного материала, также помимо сорбционных свойств следует учитывать и его цену, большое число эксплуатационных характеристик, устойчивость к разложению при длительном хранении. Известные сорбенты достаточно дорогие материалы, и их применение влечет за собой значительные экономические затраты, так как для их синтеза требуется дорогое сырье.

В последнее время для повышения эффективности и селективности извлечения цветных металлов и радионуклидов все больше и применение находят различные способы модифицирования природных и синтетических материалов, а также доступных и дешевых природных и технологических продуктов [Pre-concentration..., 2000; Performance..., 2004; Rao et al., 2006].

Одними из перспективных материалов являются фосфаты титана и циркония — ионообменники аморфной и кристаллической структуры, пригодные для извлечения урана и других радионуклидов, а также цветных металлов из растворов различного состава [Мясоедова, Никашина, 2006; Евстропова, Маслова, 2019], однако их получение связано с осаждением из водных растворов соответствующих солей действием фосфорсодержащих соединений [Димова, Смирнов, 2009], при этом высокая стоимость исходных реагентов обуславливает значительную себестоимость таких сорбентов.

В связи с этим интерес представляют варианты получения композиций на основе фосфата циркония и титана с использованием минерального сырья, причем при подборе компонентов следует учитывать способность синтезированных продуктов к образованию устойчивых к значительным гидравлическим нагрузкам гранул, к высокой степени иммобилизации и уменьшению при утилизации в объеме, а также противостоять воздействию факторов природной среды при захоронении. С этой точки зрения композиционные сорбенты представляют несомненный интерес: в таких продуктах инертные носители служат ядром для оболочки, состоящей из активного сорбционного материала. При последующей термообработке они уменьшаются в объеме примерно в два раза и превращаются в устойчивую матрицу для иммобилизации радиационных отходов. Подбирая состав носителя и толщину оболочки на нем, можно регулировать сорбционную емкость материала и облегчить его дальнейшую переработку перед захоронением.

В последние годы в ИХТРЭМС КНЦ РАН разработана и проверена по основным технологическим операциям на опытной установке принципиально новая солянокислотная технология комплексной переработки эвдиалитового концентрата (ЭК) с получением оксида и солей циркония, титан-ниобий-танталового концентрата, редкоземельного концентрата, обогащенного иттрием и европием, стронциевого концентрата, аморфного кремнезема (АК), жидкого стекла и лопаритового концентрата, получаемого из кислотонерастворимого остатка от разложения ЭК после выделения из него АК [Разработка..., 2005; Некоторые аспекты..., 2011]. Учитывая то, что получаемые по разработанной схеме после отделения кристаллизацией основного количества хлоридов циркония и натрия маточные растворы предлагалось перерабатывать экстракционным методом, отличающимся высокой многооперационностью и большими материальными потоками. Авторами [Матвеев, Майоров, 2015] было предложено выделять остаточный цирконий и титан в виде их фосфатов.

Цель настоящей работы — исследование получения композиционных кремнеземсодержащих Zr-Ti-SiO₂ сорбентов на основе минерального сырья Кольского полуострова, в которых инертный носитель (SiO₂) служит ядром для оболочки, состоящей из активного сорбционного материала (фосфатов Zr и Ti), и изучение их структурно-поверхностных и сорбционных свойств.

Экспериментальная часть и методы исследования

В качестве объекта исследований использовали солянокислый раствор от разложения ЭК содержащий, г/л: ZrO₂ — 23,50; TiO₂ — 0,32; Nb₂O₅ — 0,65; HCl — ~ 400. В качестве SiO₂ использовалась мелкая фракция кремнезема, полученного репульпацией кремнеземсодержащего кислотонерастворимого остатка от солянокислотного разложения ЭК с последующим отстаиванием пульпы и сливом верхней (отстоявшейся) ее части на фильтр. Методика получения мелкой фракции SiO₂ заключалась в следующем: в реакционный сосуд засыпалась навеска высушенного

при температуре 105 °С кислотонерастворимого остатка и заливалось расчетное количество воды для создания соотношения Ж:Т = 10:1. Пульпу интенсивно перемешивали в течение 5 мин, после чего производили отстаивание в течение 1 мин. После завершения процесса отстаивания производили слив верхней (отстоявшейся) части пульпы на фильтр, объем пульпы доводили свежей водой до первоначального и все операции повторяли до полного отсутствия в сливе взвешенных частиц (оценивалось визуально). Полученный фильтрацией осадок SiO₂ высушивали до постоянной массы при температуре 105 °С.

Методика получения кремнеземсодержащих Zr-Ti-SiO₂ сорбентов (ЦТК) заключалась в следующем: в реакционный сосуд, снабженный обратным холодильником и гидрозатвором, заливали 250 мл солянокислого раствора вышеприведенного состава и при перемешивании засыпали навеску SiO₂ в количестве, необходимом для получения ЦТК с заданным содержанием SiO₂ (10, 25 и 45 % — образцы 1, 2 и 3 соответственно). Суспензию нагревали до 60 °С, после чего в нее равномерно порциями вводили в течение 1 часа примерно 20 % H₃PO₄ из расчета получения фосфатов состава (Zr,Ti)O(H₂PO₄)₂. После подачи H₃PO₄ пульпу ЦТК перемешивали в течение 1 часа при температуре 60 °С для досаждения и созревания осадков фосфатов. Полученные осадки кремнеземсодержащих Zr-Ti-SiO₂ сорбентов отделяли от жидкой фазы фильтрацией, промывали на фильтре 50 мл 5 %-й фосфорной кислотой и дистиллированной водой до pH 2,5–3, после чего сушили при температуре 60 °С до постоянной массы.

Для получения сорбентов в H⁺-форме образцы 1, 2 и 3 выдерживали при температуре кипения в 1 М растворе H₃PO₄ 20 мин, промывали водой до pH 2,5–3 и сушили при температуре 60 °С (образцы 1-1, 2-1 и 3-1 соответственно).

Для их перевода в Na⁺-форму образцы 1, 2 и 3 заливали 1 М раствором Na₂CO₃ и выдерживали при перемешивании до установления равновесного значения pH, после чего промывали водой до pH 8–8,5 и сушили при температуре 60 °С (образцы 1-2, 2-2 и 3-2 соответственно).

Для определения сорбционной емкости полученных образцов готовили модельные растворы индивидуальных солей, в качестве которых были испытаны хлориды Cs (I); Sr (II); Cu (II) и Co (II) концентраций, г/л: Cs⁺ — 1,68; Sr²⁺ — 0,32; Cu²⁺ — 0,24; Co²⁺ — 0,22. Методика определения сорбционной емкости состояла в следующем: в 100 мл раствора соответствующей соли засыпали навески сорбента массой 0,25 г и выдерживали при перемешивании в течение 2 часов, после чего раствор отделяли от осадка на фильтре «белая лента» и анализировали на содержание остаточной концентрации сорбируемого иона. Расчет сорбционной емкости вели по формуле

$$Y = (C_i^H - C_i^K) V \cdot 1000 / (m_k \cdot n_k), \text{ мг-экв/г,}$$

где C_i^H и C_i^K — начальная и конечная концентрация i -го сорбируемого иона в модельном растворе соответственно, г/л; m_k — масса k -го образца сорбента, г; n_k — масса грамм-эквивалента k -го образца сорбента, г/(г-экв.); V — объем модельного раствора i -го иона, л.

Химический анализ проводили на атомно-абсорбционном спектрометре AAnalyst 400, а также масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ELAN-9000 DRC-e.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на приборе SHIMADZU XRD-6000 в диапазоне углов 2 θ от 6 до 80° с шагом 0,02°.

Структурно-поверхностные характеристики образцов SiO₂ определяли на автоматическом анализаторе удельной поверхности и пористости TriStar 3020 методами BET и ВЖН (выполнено А. И. Князевой, ИХТРЭМС КНЦ РАН).

Данные по морфологии (растровой электронной микроскопии (РЭМ)) образцов получены в ООО «Междисциплинарный нанотехнологический центр» (ООО «МНТЦ», г. Курск) на растровом электронном микроскопе Quanta 650 FEG научными сотрудниками центра Ю. О. Веляевым и Н. А. Емельяновым.

Обсуждение результатов

Химический состав полученных образцов приведен в табл. 1. Как видно из приведенных данных, содержание SiO₂ в образцах 2 и 3 меньше расчетного: это можно объяснить как погрешностями при определении химического состава исходного солянокислого раствора и диоксида кремния,

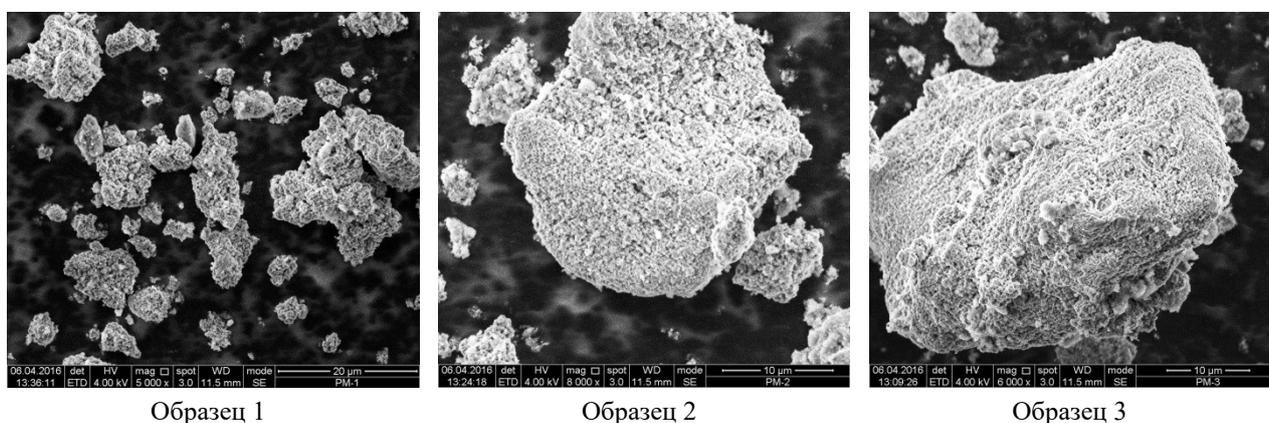
используемого для получения ЦТК, так и содержанием в их составе структурной воды и гидроксильных групп, суммарное количество которых отображает показатель п.п.п.

Таблица 1

Химический состав образцов ЦТК, %

Номер образца	SiO ₂	ZrO ₂	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	P ₂ O ₅	п.п.п.
1	10,32	23,65	4,40	0,73	37,5	14,7
2	18,98	22,71	2,41	0,52	34,2	14,1
3	29,74	19,60	2,16	0,46	28,8	15,1

По данным РЭМ, представленным на рис. 1, частицы всех образцов имеют неправильную форму с неупорядоченной структурой, при этом размеры частиц растут с увеличением количества диоксида кремния, взятого при осаждении фосфатов циркония и титана. Так, основную массу частиц образца 1 составляют частицы ~10–15 мкм, а образцов 2 и 3 — ~20–30 и ~40–60 мкм соответственно.



Образец 1

Образец 2

Образец 3

Рис. 1. Морфология синтезированных образцов ЦТК

По данным РФА, все образцы являлись аморфными продуктами (рис. 2). Прокалка их в течение 2 часов при температуре 1000 °С привела к получению кристаллических структур, идентифицированных методом РФА как смесь ZrP₂O₇ и Zr_{2,25}(PO₄)₃ (рис. 2). Отсутствие на кривых пиков, характерных для кварца, может свидетельствовать о том, что диоксид кремния, входящий в состав ЦТК, при этой температуре прокалки находится все еще в аморфном состоянии, не трансформируясь в кварц.

Изотермы сорбции-десорбции образцов ЦТК представлены на рис. 3. Как и следовало ожидать, вид кривых всех образцов идентичен, при этом наличие петель гистерезиса на изотермах, обусловленное капиллярной конденсацией азота (абсорбата) в мезопорах ($2 < d_{\text{пор}} < 50$ нм), свидетельствует о мезопористом характере образцов [Грег, Синг, 1984; Physisorption..., 2015]. Анализ этих кривых показал, что петли гистерезиса, по классификации Де Бэра, соответствуют петлям С типа, которые он соотносит с наличием в образцах пор клиновидной формы с открытыми концами.

Следует отметить, что для исходных образцов (1, 2 и 3) и образцов в H⁺-форме (1-1, 2-1 и 3-1) смыкание петель гистерезиса, обусловленное началом капиллярной конденсации абсорбата в порах сорбента, происходит при более высоком значении P/P_S (0,6–0,7), в то время как для образцов в Na⁺-форме (1-2, 2-2 и 3-2) эта величина составляет ~0,5, что свидетельствует о меньшем диаметре пор образцов 1-2, 2-2 и 3-2 и подтверждает данные табл. 1.

Характерное смыкание петель гистерезиса на всех изотермах в процессе десорбции ранее, чем относительное давление достигнет величины 0,3, свидетельствует об отсутствии (или их незначительном количестве) в образцах микропор с диаметром пор менее 2 нм.

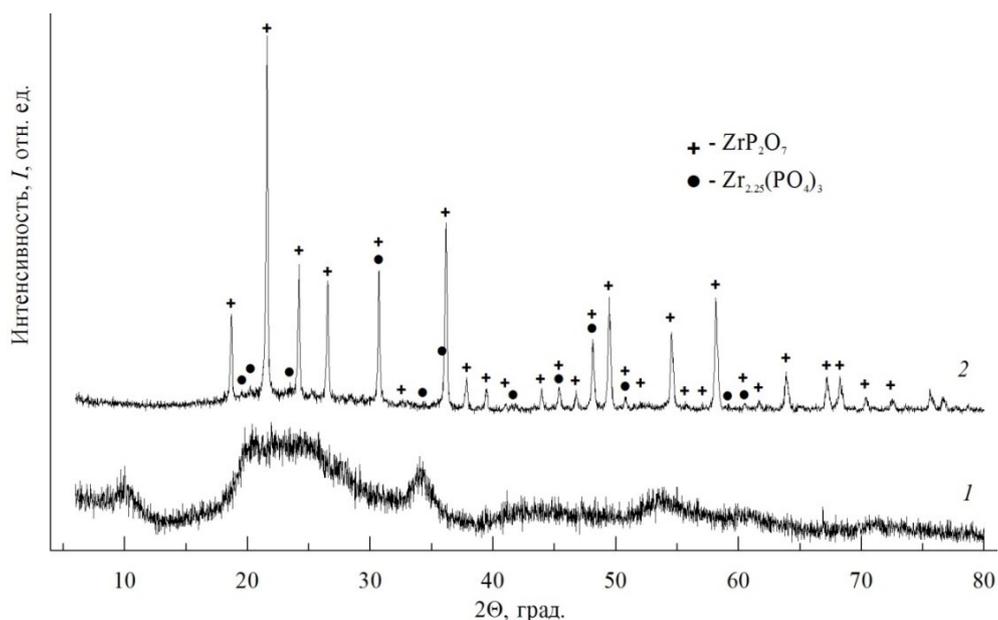


Рис. 2. Рентгенограммы синтезированных (1) и прокаленных (2) образцов ЦТК (приведены рентгенограммы образца 1; рентгенограммы образцов 2 и 3 аналогичны)

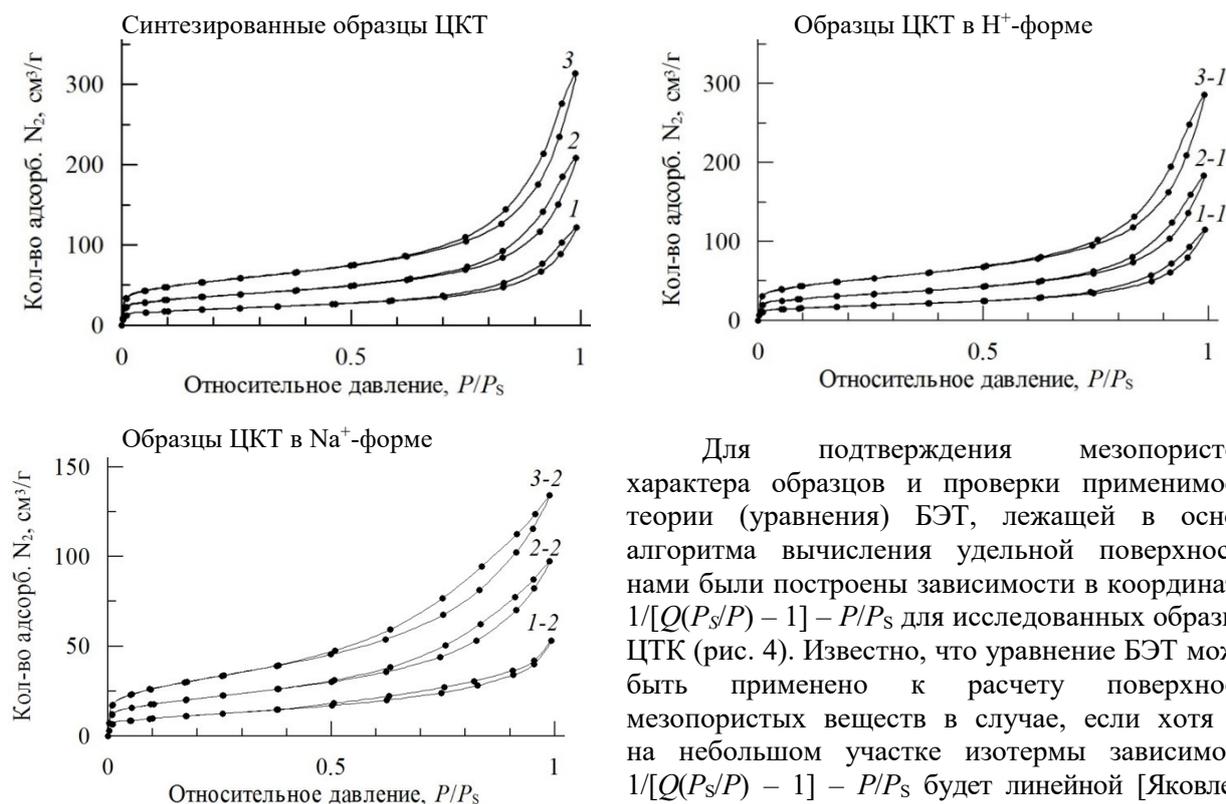


Рис. 3. Изотермы сорбции-десорбции образцов ЦТК (номер изотермы соответствует номеру образца)

Как видно из рис. 4, для всех образцов построенные графики являются линейными (коэффициент корреляции составил более 0,99 [Гмурман, 2004]), что говорит о хорошей применимости метода БЭТ для расчета удельной поверхности исследованных образцов.

Для подтверждения мезопористого характера образцов и проверки применимости теории (уравнения) БЭТ, лежащей в основе алгоритма вычисления удельной поверхности, нами были построены зависимости в координатах $1/[Q(P_s/P) - 1] - P/P_s$ для исследованных образцов ЦТК (рис. 4). Известно, что уравнение БЭТ может быть применено к расчету поверхности мезопористых веществ в случае, если хотя бы на небольшом участке изотермы зависимость $1/[Q(P_s/P) - 1] - P/P_s$ будет линейной [Яковлева, 2013]. Для большинства твердых веществ линейная зависимость наблюдается на небольшом участке изотермы в пределах значений P/P_s от 0,05 до 0,35.

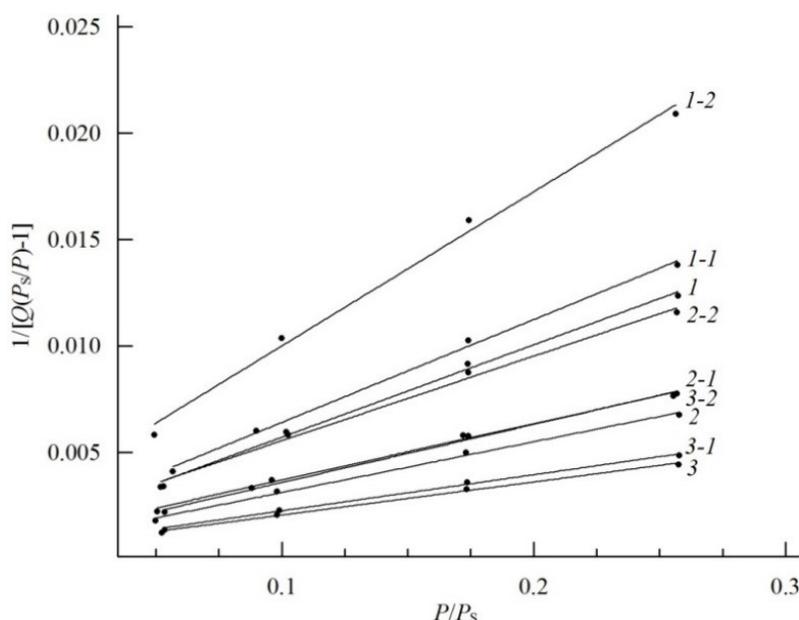


Рис. 4. Зависимость $1/[Q(P_s/P) - 1] - P/P_s$ для образцов ЦТК

Некоторые сведения о структурно-поверхностных свойствах синтезированных модифицированных образцов ЦТК представлены в табл. 2, из данных которой видно, что удельные поверхность и объем пор образцов напрямую зависят от содержания в них SiO_2 , в свою очередь, это позволяет предположить, что частицы фосфатов Zr и Ti осаждаются в виде компактных частиц с низкой пористостью и их вклад в общие значения удельных поверхности и пористости незначителен.

Таблица 2

Структурно-поверхностные свойства образцов ЦТК

Показатель	Номер образца								
	1	2	3	1-1	2-1	3-1	1-2	2-2	3-2
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$									
БЭТ	69,46	123,80	188,34	61,25	108,06	172,29	41,40	74,06	111,27
микропор ($d < 1,7$ нм)	12,02	21,85	33,73	9,53	17,78	30,21	0,95	3,49	3,20
Удельная внешняя поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	57,44	101,96	154,61	51,72	90,28	142,08	40,45	70,57	108,07
Удельный объем микропор ($d < 1,7$ нм), $\text{см}^3/\text{г}$	0,0055	0,0111	0,0171	0,0047	0,0090	0,0154	0,0002	0,0013	0,0009
Удельный объем пор ($1,7 \text{ нм} \leq d \leq 300 \text{ нм}$), ВЛН (десорбция), $\text{см}^3/\text{г}$	0,1807	0,3082	0,4633	0,1709	0,2714	0,4217	0,0779	0,1432	0,1955
Средний диаметр пор, ВЛН (адсорбция-десорбция), нм	11,86	11,52	11,45	10,92	11,56	11,34	7,38	8,26	7,10
Средний диаметр частиц, нм ($d = 6/(S_{\text{уд внеш}} \cdot \rho)$ ($\rho \sim 2200 \text{ г}/\text{м}^3$))	47,48	26,75	17,64	52,73	30,21	19,19	67,42	38,65	25,24

Анализ данных табл. 2 показывает, что на удельные поверхность и пористость образцов существенное влияние оказывает их модифицирование кислотным или щелочным реагентом, при этом влияние щелочного реагента (Na_2CO_3) более значительно, чем кислотного (H_3PO_4). Так, обработка образцов ЦТК раствором Na_2CO_3 приводит к снижению удельной поверхности примерно в 1,7 раза, в то время как кислотная обработка раствором H_3PO_4 — только в 1,1–1,2 раза. Вероятно, это можно

объяснить повышением степени откristаллизованности частиц (при сохранении общего аморфного состояния) и их рекристаллизацией в процессе модифицирования, приводящей к укрупнению частиц SiO₂, что, в свою очередь, приводит к снижению их удельных поверхности и объема пор.

Вместе с этим также можно отметить и снижение среднего диаметра пор в процессе модификации образцов исходных SiO₂ щелочным реагентом. Так, для исходных (синтезированных) образцов (1, 2 и 3) и образцов в H⁺-форме (1-1, 2-1 и 3-1) средний диаметр пор составляет 10–12 нм, в то время как для образцов в Na⁺-форме — 7–8 нм.

Представленные данные тоже подтверждают выводы, сделанные на основе анализа изотерм сорбции-десорбции образцов (рис. 3): все образцы являются мезопористыми, при этом объем микропор во всех образцах менее 5 % от общего объема пор.

Экспериментальные данные по сорбции ионов Cs⁺, Sr²⁺, Cu²⁺ и Co²⁺ представлены в табл. 3, которые свидетельствуют о том, что сорбционная активность полученных образцов практически не зависит от содержания в них SiO₂, а в некоторых случаях (сорбция Cs⁺-иона на образцах 1, 2 и 3) даже снижается. Одной из вероятных причин этого может являться то, что фосфаты Zr и Ti полностью покрывают частицы диоксида кремния, вследствие чего он не участвует в процессе сорбции, однако при пересчете сорбционной емкости всех образцов на активное вещество [$\Sigma(\text{ZrO}_2, \text{TiO}_2, \text{Nb}_2\text{O}_5)$] (табл. 4) видно, что сорбционная емкость по активному веществу растет с увеличением содержания в образцах ЦТК диоксида кремния. Это можно объяснить как недостижением полной сорбционной емкости образцов при выбранных условиях проведения экспериментов (продолжительности опытов), так и большим вкладом диффузионной составляющей процесса сорбции, что затрудняет (и замедляет) сорбцию ионов металлов вглубь слоя сорбента, вследствие чего не все количество активного вещества [$\Sigma(\text{ZrO}_2, \text{TiO}_2, \text{Nb}_2\text{O}_5)$] участвовало в процессе сорбции.

Таблица 3

Сорбционная емкость образцов ЦТК, мг·экв/г

Ион	Номер образца								
	1	2	3	1-1	2-1	3-1	1-2	2-2	3-2
Cs ⁺	1,05	0,99	0,90	1,17	1,23	1,17	1,56	1,56	1,65
Sr ²⁺	0,64	0,64	0,64	0,68	0,73	0,73	0,73	0,73	0,82
Cu ²⁺	1,25	1,32	1,27	1,42	1,63	1,56	2,94	2,94	2,94
Co ²⁺	0,68	0,72	0,68	0,95	0,95	0,92	1,22	1,22	1,22

Таблица 4

Приведенная (расчетная) сорбционная емкость образцов ЦТК, мг·экв/г $\Sigma(\text{ZrO}_2, \text{TiO}_2, \text{Nb}_2\text{O}_5)$

Ион	Номер образца								
	1	2	3	1-1	2-1	3-1	1-2	2-2	3-2
Cs ⁺	3,648	3,861	4,018	4,065	4,797	5,223	5,420	6,084	7,366
Sr ²⁺	2,224	2,496	2,857	2,363	2,847	3,259	2,536	2,847	3,661
Cu ²⁺	4,343	5,148	5,670	4,934	6,357	6,964	10,215	11,466	13,125
Co ²⁺	2,363	2,808	3,036	3,301	3,705	4,107	4,239	4,758	5,446

Также можно отметить, что модификация полученных образцов ЦТК в H⁺-форму оказывает меньшее влияние на их сорбционную емкость, чем их перевод в Na⁺-форму. Так, перевод образца 1 в H⁺-форму (образец 1-1) повышает его емкость примерно в 1,1 раза, в то время как образец 1-2 (Na⁺-форма образца 1) имеет сорбционную емкость примерно в 1,5 раза большую, чем у исходного образца (табл. 3). Кроме того, на основании полученных данных (табл. 3) можно сделать вывод

о том, что сорбционная емкость всех синтезированных образцов кремнеземсодержащих Zr-Ti-SiO₂ сорбентов уменьшается в ряду Cu²⁺-Cs⁺-Co²⁺-Sr²⁺ и составляет 1,25–2,94, 1,05–1,56, 0,68–1,22 и 0,64–0,82 мг·экв/г соответственно.

Заключение

В ходе проведенных исследований установлено:

1. Все полученные образцы кремнеземсодержащих Zr-Ti-SiO₂ сорбентов являются мезопористыми, доля микропор ($d_{\text{пор}}$ менее 2 нм) составляет менее 5 %, при этом поры имеют преимущественно клиновидную форму с открытыми концами.

2. Сорбционная емкость синтезированных образцов кремнеземсодержащих Zr-Ti-SiO₂ сорбентов не зависит от содержания в них SiO₂ в интервале 10–30 %.

3. Модификация полученных образцов в H⁺-форму оказывает меньшее влияние на их сорбционную емкость, чем их перевод в Na⁺-форму.

4. Сорбционная емкость кремнеземсодержащих Zr-Ti-SiO₂ сорбентов уменьшается в ряду Cu²⁺-Cs⁺-Co²⁺-Sr²⁺ и составляет 1,25–2,94, 1,05–1,56, 0,68–1,22 и 0,64–0,82 мг·экв/г, что соответствует литературным данным для сорбентов схожих составов [Мясоедова, Никашина, 2006].

Целью дальнейших исследований стане изучение влияния солевого состава (наличия в них ионов K, Na, Ca и проч.) очищаемых вод на сорбционную емкость синтезированных сорбентов.

Литература

1. Гмурман В. Е. Теория вероятностей и математическая статистика: учеб. пособие для вузов. 10-е изд., стер. М.: Высш. шк., 2004. 479 с.
2. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: пер. с англ. 2-е изд. М.: Мир, 1984. 306 с.
3. Димова Л. М., Смирнов Г. И. Фосфаты металлов — ионообменники при глубокой очистке солей: учеб.-метод. пособие. Иркутск: Изд-во Иркут. гос. ун-та, 2009. 96 с.
4. Евстропова П. Е., Маслова М. В. Синтез фосфата титана из кристаллического прекурсора // Труды Кольского научного центра РАН. 2019. Вып. 3. С. 86–93.
5. Егоров Ю. В., Макарова С. Б. Ионный обмен в радиохимии. М.: Атомиздат, 1971. 406 с.
6. Неорганические сорбенты, ионный обмен / В. В. Вольхин [и др.]. М.: Наука, 1981. С. 25–44.
7. Еришов Б. Г., Быков Г. А. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред // Радиохимия. 1992. Т. 34, № 6. С. 64–69.
8. Мясоедова Г. В., Никашина В. А. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред // Российский химический журнал. 2006. Т. L, № 5. С. 55–63.
9. Матвеев В. А., Майоров Д. В. Переработка растворов от солянокислотного разложения эвдиалита с получением Zr-Ti-сорбентов радионуклидов и тяжелых металлов и изучение влияния химического модифицирования на их структурно-поверхностные и сорбционные свойства // Химическая технология. 2015. Т. 16, № 8. С. 494–500.
10. Некоторые аспекты кислотной переработки эвдиалита / В. И. Захаров [и др.] // Цветные металлы. 2011. № 11. С. 25–29.
11. Разработка солянокислотной технологии комплексной переработки эвдиалита / В. И. Захаров [и др.] // Записки Горного института. 2005. Т. 165. С. 83–85.
12. Селиверстов А. Ф., Емельянова А. Ю., Еришов Б. Г. Сорбция металлов из водных растворов хитинсодержащими материалами // Журнал прикладной химии. 1993. Т. 66. С. 2331–2336.
13. Яковлева Н. В. Исследование характеристик пористости объемно-пористых нанокатализаторов на основе оксида алюминия и интерметаллидов системы никель-алюминий // Вопросы материаловедения. 2013. № 1 (73). С. 95–101.
14. Performance of three resin-based materials for treating uranium-contaminated groundwater within a prb / C. S. Barton [et al.] // J. Hazard. Materials. 2004. Vol. 116, No. 3. P. 191–204.

15. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and poresize distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes [et al.] // *Pure and Applied Chemistry*. 2015. Vol. 87, Is. 9–10. P. 1051–1069. doi:10.1515/pac-2014-1117.
16. Pre-concentration of actinoids from warers: A comparison of various sorbent / G. Koulouris [et al.] // *Appl. Radiat. Isot.* 2000. Vol. 53. P. 279–287.
17. Rao T. P., Metilda P., Gladis J. M. Preconcentration techniques for uranium (VI) and thorium (IV) prior to analytical determination — an jvreview // *Talanta*. 2006. Vol. 68. P. 1047–1064.

References

1. Gmurman V. Ye. *Teoriya veroyatnostey i matematicheskaya statistika* [Theory of Probability and Mathematical Statistics]. Moskva, Vysshaya shkola, 2004, 479 p.
2. Greg S., Sing K. *Adsorbtsiya, udel'naya poverkhnost', poristost'* [Adsorption, surface area, porosity]. Moskva, Mir, 1984, 306 p.
3. Dimova L. M., Smirnov G. I. *Fosfaty metallov — ionoobmenniki pri glubokoy ochistke soley* [Metal phosphates — ion exchangers for deep purification of salts]. Irkutsk, 2009, 96 p.
4. Yevstropova P. Ye., Maslova M. V. Sintez fosfata titana iz kristallicheskogo prekursora [Synthesis of titanium using solid precursor]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN* [Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2019, Vol. 10, No. 3, pp. 86–93 (In Russ.).
5. Yegorov Yu. V., Makarova S. B. *Ionnyy obmen v radiokhimii* [Ion exchange in radiochemistry]. Moskva, Atomizdat, 1974, 406 p.
6. Volkhin V. V., Egorov Yu. V., Belinskaya F. A. *Neorganicheskiye sorbenty, Ionnyy obmen* [Inorganic sorbents. Ion exchange]. Moskva, Nauka, 1981, pp. 25–44.
7. Ershov B. G., Bykov G. A. Sorbtsionnyye materialy dlya izvlecheniya radionuklidov iz vodnykh sred [Sorption materials for the extraction of radionuclides from aqueous media]. *Radiokhimiya* [Radiochemistry], 1992, Vol. 34, No. 6, pp. 64–69 (In Russ.).
8. Myasoyedova G. V., Nikashina V. A. Sorbtsionnyye materialy dlya izvlecheniya radionuklidov iz vodnykh sred [Sorption materials for radionuclide extraction from waters]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal* [Russian Journal of General Chemistry], 2006, Vol. 50, No. 5, pp. 55–63 (In Russ.).
9. Matveev V. A., Mayorov D. V. Pererabotka rastvorov ot solyanokislotsnogo razlozheniya evdialita s polucheniym Zr-Ti-sorbentov radionuklidov i tyazhelykh metallov i izucheniye vliyaniya khimicheskogo modifitsirovaniya na ikh strukturno-poverkhnostnyye i sorbtsionnyye svoystva [Processing of solutions from hydrochloric acid decomposition of eudialyte to obtain Zr-Ti-sorbents of radionuclides and heavy metals and study of the effect of chemical modification on their structural-surface and sorption properties]. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical technology], 2015, Vol. 16, No. 8, pp. 494–500 (In Russ.).
10. Zakharov V. I., Skiba G. S., Solovyov A. V., Lebedev V. N., Mayorov D. V. Nekotoryye aspekty kislotnoy pererabotki evdialita [Some aspects of eudialyte acid processing]. *Tsvetnyye metally* [Non-ferrous Metals], 2011, No. 11, pp. 25–29 (In Russ.).
11. Zakharov V. I., Voskoboynikov N. B., Skiba G. S., Solov'ev A. V., Mayorov D. V., Matveev V. A. Razrabotka solyanokislotsnoy tekhnologii kompleksnoy pererabotki evdialita [Development of hydrochloric acid technology for the complex processing of eudialyte]. *Zapiski Gornogo instituta* [Journal of Mining Institute], 2005, Vol. 165, pp. 83–85 (In Russ.).
12. Seliverstov A. F., Yemel'yanova A. Yu., Yershov B. G. Sorbtsiya metallov iz vodnykh rastvorov khitinsoderzhashchimi materialami [Sorption of metals from aqueous solutions by chitin-containing materials]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 1993, Vol. 66, pp. 2331–2336 (In Russ.).
13. Yakovleva N. V. Issledovaniye kharakteristik poristosti ob'yemno-poristykh nanokatalizatorov na osnove oksida alyuminiya i intermetallidov sistemy nikel'-alyuminiy [Study of the porous characteristics of nanocatalysts based on aluminium oxide and intermetallic compounds of nickel-aluminum]. *Voprosy materialovedeniya* [Inorganic Materials: Applied Research], 2013, Vol. 73, No. 1, pp. 95–101 (In Russ.).

14. Barton C. S., Stewart D. I., Morris K., Bryant D. E. Performance of three resin-based materials for treating uranium-contaminated groundwater within a prb. *J. Hazard. Materials*, 2004, Vol. 116, No. 3, pp. 191–204.
15. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 2015, Vol. 87, Is. 9–10, pp. 1051–1069, doi:10.1515/pac-2014-1117.
16. Koulouris G., Slavikowski B., Pilvio R., Bostron T., Bickel M. Pre-concentration of actinoids from waters: A comparison of various sorbent. *Appl. Radiat. Isot.*, 2000, Vol. 53, pp. 279–287.
17. Rao T. P., Metilda P., Gladis J. M. Preconcentration techniques for uranium (VI) and thorium (IV) prior to analytical determination — an overview. *Talanta*, 2006, Vol. 68, pp. 1047–1064.

Информация об авторе

Д. В. Майоров — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0002-7787-7455>.

Information about the author

D. V. Maiorov — PhD (Engineering), Senior Researcher, <https://orcid.org/0000-0002-7787-7455>.

Статья поступила в редакцию 01.08.2022; одобрена после рецензирования 16.09.2022; принята к публикации 27.09.2022.
The article was submitted 01.08.2022; approved after reviewing 16.09.2022; accepted for publication 27.09.2022.

Научная статья
УДК 628.3:669.018.674
doi:10.37614/2949-1185.2022.1.2.011

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ $ZnSO_4$ -CaO(MgO)-SiO₂-H₂O

**Ирина Петровна Кременецкая^{1✉}, Светлана Ивановна Мазухина²,
Светлана Витальевна Дрогобужская³, Татьяна Константиновна Иванова^{1,4}**

^{1,3,4}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

²Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра
Российской академии наук, Апатиты, Россия

⁴Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики Центра
наноматериаловедения Кольского научного центра Российской академии наук» Апатиты, Россия

¹i.kremenetskaia@ksc.ru✉

²simazukhina@mail.ru

³s.drogobuzhskaia@ksc.ru

⁴tk.ivanova@ksc.ru

Аннотация

Представлены результаты эксперимента по осаждению цинка из сульфатных растворов щелочными реагентами (серпентинитомгнезит и оксид кальция). Методами рентгенофазового и микроморфологического анализов, а также термодинамического моделирования показано образование устойчивой метастабильной силикатной цинксодержащей фазы при использовании в качестве реагента метасерпентина. При использовании в качестве реагента оксида кальция осаждается цинкит.

Ключевые слова:

серпентинитомгнезит, оксид кальция, осаждение цинка, термодинамическое моделирование

Финансирование:

Работа выполнена в рамках темы НИР (FMEZ-2022-0018) и частично поддержана из средств гранта РФФИ (№ 21-77-10111).

Original article

PHYSICAL AND CHEMICAL MODELING OF THE $ZnSO_4$ -CaO(MgO)-SiO₂-H₂O SYSTEM

Irina P. Kremenetskaya^{1✉}, Svetlana I. Mazukhina², Svetlana V. Drogobuzhskaya³, Tatiana K. Ivanova^{1,4}

^{1,3,4}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

²Institute of North Industrial Ecology Problems of the Kola Science Centre of the Russian Academy
of Sciences, Apatity, Russia

⁴Laboratory of Nature-Inspired Technologies and Environmental Safety of the Arctic of the Federal Research
Centre "Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences", Apatity, Russia

¹i.kremenetskaia@ksc.ru✉

²simazukhina@mail.ru

³s.drogobuzhskaia@ksc.ru

⁴tk.ivanova@ksc.ru

Abstract

The paper presents the results of zinc precipitation from sulfate solutions with alkaline reagents (serpentine magnesite and calcium oxide). X-ray diffraction, micromorphological analysis, and thermodynamic modeling revealed the formation of stable metastable silicate zinc-containing phase in the experiment with the use metaserpentine as a reagent. When calcium oxide is used as a reactant, zincite precipitated.

Keywords:

serpentine magnesite, calcium oxide, zinc precipitation, thermodynamic modeling

Funding:

This study was carried out as part of government contracts with Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Resources FMEZ-2022-0018 as well as the Russian Science Foundation, grant number 21-77-10111.

Введение

Цинк относится к малотоксичным элементам, при поступлении в организм с питьевой водой его вредное действие наблюдается лишь в сравнительно высоких концентрациях — 30–40 мг/л. В то же время в нашей стране для воды рыбохозяйственных водоемов установлена предельно допустимая концентрация цинка 0,01 мг/л, т. е. его токсичность для гидробионтов сопоставима с токсичностью таких металлов, как никель, кобальт (ПДК_{рбх} = 0,01 мг/л) и даже свинец (ПДК_{рбх} = 0,006 мг/л). Длительная интоксикация (15–20 лет) цинком приводит к желудочно-кишечным расстройствам, увеличению числа болезней органов дыхания, крови, детской заболеваемости. Цинк гонадо- и эмбриотоксичен, является мутагеном.

Обычно содержание элемента в биологических объектах соответствует содержанию этого элемента в земной коре [Общая химия..., 2005]. Увеличение интенсивности миграции того или иного элемента в локальном биогеоценозе приводит к формированию техногенной геохимической провинции и оказывает непосредственное воздействие на живые организмы, в том числе на человека.

Накопление тяжелых металлов в почвах во многом определяется генетическими особенностями почв, такими ее свойствами, как механический состав, содержание органического вещества, емкость поглощения, мощность гумусового горизонта, реакция почвенного раствора. Аккумуляция загрязняющих веществ в самом поверхностном горизонте почвы — характерная особенность техногенного загрязнения [Антипанова, 2007]. Доля подвижных, наиболее токсичных форм тяжелых металлов в кислой среде увеличивается, особенно при pH 4–5. Наибольшая подвижность соединений тяжелых металлов типична для кислых серых лесных почв и увеличивается на хорошо аэрируемых участках, где значения Eh более высокие [Белан, 2005].

Из результатов работ, посвященных вопросам распространения химического загрязнения, следует очевидный вывод о необходимости локализации потоков рассеяния в месте их формирования. Повышенный уровень загрязнения цинком природной среды характерен для районов добычи полиметаллических руд, в России такими районами являются Урал, Северный Кавказ, Рудный Алтай, Енисейский кряж, Забайкалье, Приморье [Месторождения..., 2005].

По оценкам специалистов, площадь атмогеохимических аномалий в районе расположения горнопромышленных комбинатов Южного Приморья превышает 40 км². Зона максимального загрязнения простирается до 2 км², где свинца выпадает в 10000–50000, цинка и кадмия в 100–200, меди и серебра в 50–100 раз больше, чем на фоновых территориях. Содержание тяжелых металлов в поверхностных горизонтах почвы увеличено в десятки раз [Молев и др., 2001]. Для поверхностных вод наиболее характерно загрязнение воды цинком, что вызвано деятельностью горнодобывающих предприятий региона. Так, для реки Рудная, куда попадают сбросы предприятий ОАО «Дальполиметалл», содержание цинка достигает значений 150–200 мг/л [Доклад об экологической..., 2019].

В Башкирском Зауралье на повышенный естественный геохимический фон почв региона накладываются техногенные аномалии, увеличивая экологический риск и угрожая здоровью населения [Влияние..., 2007]. Показано, что концентрации цинка в почвах данной территории в среднем находятся на уровне ПДК или превышают его в несколько раз [Демич, 2006; Сульфидсодержащие..., 2007; Баймова, Редькина, 2008; In Sity Control..., 2021]. Закономерность следующая: по мере приближения к добывающим предприятиям концентрации увеличиваются, достигая 50 ПДК [Белан, 2005].

Значительное влияние на уровень загрязнения оказывают подотвальные, шахтные и карьерные воды. Так в подотвальных водах Учалинского ГОКа содержание цинка достигает значений более 100 мг/л (~10⁻³ моль/л), а в водах реки Карагайлы, находящейся под влиянием выбросов Сибавевского месторождения, концентрация цинка составляет 0,05 мг/л [Сульфидсодержащие..., 2007].

Целью исследования является определение возможности очистки растворов магнезиально-силикатным реагентом до низких остаточных концентраций (на уровне ПДК_{рбх} 0,01 мг/л).

Материалы и методы исследования

В качестве реагентов в работе использовали серпентинитомагнезит — попутно добываемую вскрышную породу Халиловского месторождения магнезита (Оренбургская обл.) и СаО квалификации х. ч. Основной компонент серпентинитомагнезита — ортохризотил (85 %), в качестве примесей

присутствуют магнезит (12 %) и доломит (3 %). Проба серпентинитомагнезита имела следующий химический состав, мас. %): MgO (30,8); CaO (7,4); Al₂O₃ (1,66); Fe₂O₃ (7,14); FeO (1,1); NiO (0,08), SiO₂ (33,20); CO₂ (6,81); H₂O (10,7); Σ (99,6). Измельчение и обжиг серпентинитомагнезита проводили согласно методикам, описанным в работе [Кременецкая, 2007], исходные растворы с концентрацией цинка 10⁻⁴ моль/л готовили из ZnSO₄·7H₂O квалификации ч. д. а.

Изменение концентрации цинка в растворе в результате взаимодействия с нейтрализующими реагентами определяли методом отдельных навесок [Даукаев, Сулейманов, 2008] с применением сосудов из инертного материала (полипропилен), для фильтрования суспензий использовали мембранные фильтры, позволяющие отделять частицы с размером больше 0,45 мкм.

Рентгенофазовый анализ проводился на приборе Shimadzu XRD-6000 с CuKα-излучением. Термодинамическое моделирование выполнено с помощью программного комплекса «Селектор» [Чудненко, 2007] с использованием модели, разработанной для многокомпонентных природных систем [Минералообразование..., 2003]. Модель учитывает растворенные формы цинка Zn²⁺, ZnOH⁺, ZnO*, HZnO²⁻, ZnO₂²⁻, а также твердые цинксодержащие фазы ZnO, Zn(OH)₂, ZnCO₃, ZnSO₄, Zn₂SiO₄.

Микроморфологические исследования проводили с использованием цифрового сканирующего электронного микроскопа SEM LEO-420 с энергодисперсионной микросондовой приставкой INCA Energy 400 фирмы OXFORD Instruments. Растворы анализировали на атомно-абсорбционном спектрометре «Квант-2А» фирмы «Кортек» и на приборе AAnalyst 400.

Результаты и обсуждение

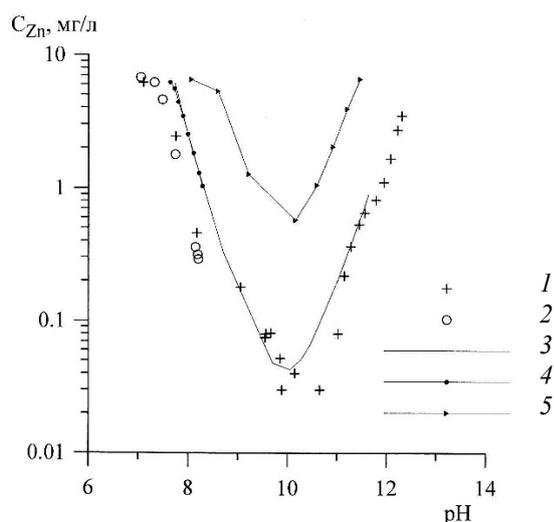


Рис. 1. Зависимость концентрации цинка в растворе от pH осаждения CaO. Экспериментальные данные, продолжительность взаимодействия 24 часа (1) и 30 сут (2). Результаты термодинамического моделирования, осажденная фаза ZnO, неравновесные (3) и равновесные условия (4), осажденная фаза Zn(OH)₂ (5)

значение составляет 0,2 мг/л, что можно объяснить дополнительным соосаждением цинка в составе новообразованных кристаллов кальцита. Рентгенофазовый анализ показал, что в равновесных условиях осаждения осадок состоит из кальцита и цинкита. На рис. 2 видны ромбоэдрические кристаллы кальцита и хлопьевидные рыхлые частицы оксида цинка.

Результаты термодинамического моделирования и экспериментальные данные для системы ZnSO₄ — CaO — H₂O показаны на рис. 1. Осажденной фазой цинка как по данным РФА, так и по результатам термодинамического моделирования является ZnO. Мы наблюдаем практически полное совпадение расчетной кривой и совокупности экспериментальных точек, полученных для неравновесной системы.

Подтверждением адекватности модельной Zn-системы являются также результаты, полученные в более сложной системе на основе портландцемента и шлака Дальнегорского металлургического завода. При изучении возможности капсулирования в составе вяжущей композиции шлака с высоким содержанием тяжелых металлов установлено, что в растворе, контактирующем с материалом, концентрация цинка составляет 0,02–0,05 мг/л (pH 10), что соответствует данным рис. 1 (совокупность точек 1, кривая 3).

В равновесных условиях, как показали результаты термодинамического моделирования, минимальная остаточная концентрация C_{Zn} равна 1,0 мг/л (pH 8,3), в то время как экспериментальное

В системах с MgO получена несколько иная картина (рис. 3), в отличие от кальция, магний в равновесных условиях образует не карбонат, а гидроксид, присутствие которого в системе обуславливает равновесное значение pH 9,5 и соответствующую ему концентрацию цинка 0,08 мг/л. Экспериментальная зависимость $C_{Zn} = f(pH)$, полученная в равновесных условиях, при pH < 9,5 сдвинута относительно расчетной кривой в сторону меньших концентраций, что можно объяснить известным свойством $Mg(OH)_2$ соосаждать катионы металлов. Анализ хода экспериментальной зависимости $C_{Zn} = f(pH)$, полученной в неравновесных условиях, показывает, что в данном случае указанное выше свойство проявляется в еще большей степени, при pH ~ 10,5 с увеличением расхода MgO наблюдается снижение C_{Zn} от 0,08 до 0,002 мг/л.

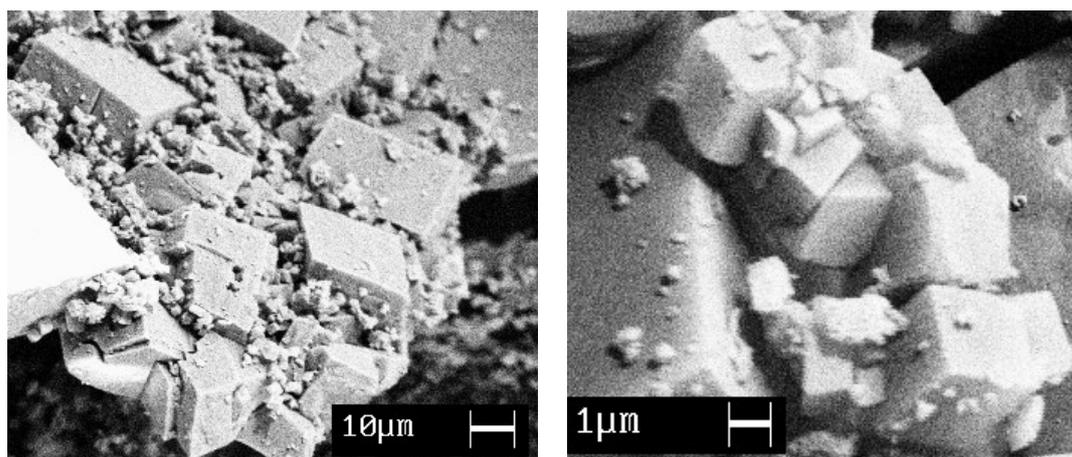


Рис. 2. Морфология частиц осадка, полученного при взаимодействии CaO с раствором $ZnSO_4$ в течение 30 сут

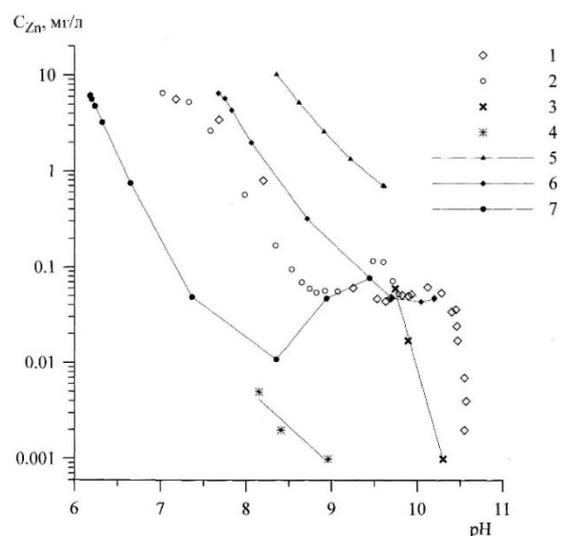


Рис. 3. Зависимость концентрации цинка в растворе от pH осаждения. Экспериментальные данные, реагенты MgO (1, 2) и метасерпентин (3, 4); продолжительность взаимодействия 24 часа (1, 3) и 30 сут (2, 4). Результаты термодинамического моделирования, осажденная фаза $Zn(OH)_2$ (5), ZnO (6), $Zn_2SiO_4 + ZnO$ (7)

осаждения цинка, который реализуется при взаимодействии с метасерпентином, от описанных выше

Система с MgO и SiO_2 моделирует взаимодействие раствора с метасерпентином. Результаты термодинамического моделирования представлены на рис. 4. В равновесных условиях при содержании SiO_2 0,01 моль/кг по мере увеличения количества MgO вплоть до отношения Mg/Zn 200 моль/моль наблюдается образование ортосиликата цинка Zn_2SiO_4 (виллемит). При значении Mg/Zn > 2 моль/моль параллельно с виллемитом образуется гидросиликат магния. Полное исчерпание SiO_2 , о котором свидетельствует резкое уменьшение концентрации нейтральной растворенной формы SiO_2^* (при Mg/Zn более 100 моль/моль), вызывает существенное рост pH, а как следствие, изменение основной растворенной формы нахождения цинка — от Zn^{2+} к $ZnOH^+$ — с одновременным увеличением концентрации нейтральной частицы ZnO^* . Термодинамически устойчивой фазой становится ZnO, а не Zn_2SiO_4 . Расчетная зависимость $C_{Zn} = f(pH)$ показана на рис. 3, кривая 7.

Полученные в равновесных условиях экспериментальные данные (рис. 3, совокупность точек 4) свидетельствуют об отличии механизма

превращений. Наблюдаемая тенденция снижения концентрации цинка при pH более ~ 8,2 соответствует образованию не оксида цинка, а его силиката.

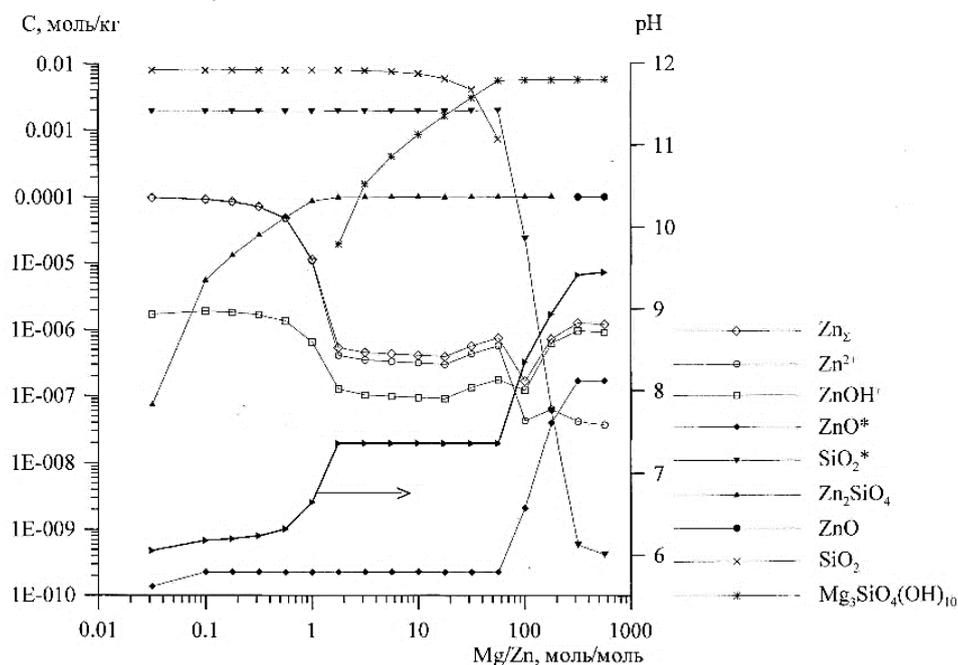


Рис. 4. Зависимость pH и концентрации форм нахождения компонентов от отношения Mg/Zn по результатам термодинамического моделирования системы ZnSO₄-MgO-SiO₂-H₂O

Таким образом, результаты исследования показали образование устойчивой, метастабильной силикатной цинксодержащей фазы при использовании в качестве реагента метасерпентина. Такой механизм иммобилизации цинка позволяет получить в равновесных условиях остаточные концентрации 0,005–0,002 мг/л при pH < 8,5, что удовлетворяет требованиям, установленным для рыбохозяйственных водоемов.

Список источников

1. Антипанова Н. А. Геохимическое загрязнение и канцерогенный риск здоровью экспонируемого населения центра черной металлургии // *Современные проблемы науки и образования*. 2007. № 3. С. 22–28.
2. Баимова С. Р., Редькина Н. Н. Распределение тяжелых металлов в природных экосистемах Башкирского Зауралья // *Естественные и технические науки*. 2008. № 1. С. 133–135.
3. Белан Л. Н. Медико-биологические особенности горнорудных районов // *Вестник Оренбургского государственного университета*. 2005. № 5. С. 112–117.
4. Взаимодействие кальцита и доломита с раствором сульфата железа (III) / И. П. Кременецкая [и др.] // *Журнал прикладной химии*. 2007. Т. 80, № 10. С. 1592–1596.
5. Влияние горнорудного комплекса Зауралья на химический состав почв / И. К. Хабиров [и др.] // *Вестник Оренбургского государственного университета*. 2007. № 1. С. 111–114.
6. Даукаев Р. А., Сулейманов Р. А. Эколого-гигиеническая оценка влияния предприятий черной металлургии на окружающую среду Башкирского Зауралья // *Экология человека*. 2008. № 7. С. 9–13.
7. Демич Ю. А. Содержание тяжелых металлов в объектах окружающей среды и состояние растительных популяций // *Вестник Самарского государственного университета*. 2006. № 7. С. 45–53.

8. Доклад об экологической ситуации в Приморском крае в 2018 году // Администрация Приморского края. Владивосток. 2019. С. 19. URL: <http://primorsky.ru/departments/controls/?s=1385> (дата обращения: 08.08.2022).
9. Месторождения металлических полезных ископаемых / В. В. Авдонин [и др.]. М.: Академический проект. Трикста, 2005. 720 с.
10. Минералообразование при очистке растворов сульфата меди карбонатными материалами / В. Н. Макаров [и др.] // Минералогия техногенеза — 2003 / ИМин УрО РАН. Миасс, 2003. С. 56–66.
11. Молев В. П., Абрамов В. А., Шайбакова И. В. Опыт применения рентгенорадиометрического опробования на тяжелые металлы в экологии // Вологдинские чтения. 2001. № 17. С. 12–13.
12. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник для вузов / Ю. А. Ершов [и др.]; под ред. Ю. А. Ершова. М.: Высш. шк., 2005. 560 с.
13. Сульфидсодержащие отвалы и хвостохранилища — опасные техногенные загрязнители окружающей среды горнорудных районов Башкортостана / В. Н. Пучков [и др.] // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2007. № 3. С. 238–247.
14. Чудненко К. В. Теория и программное обеспечение метода минимизации термодинамических потенциалов для решения геохимических задач: специальность 25.00.35 «Геоинформатика»: автореферат дис. ... д-ра геол.-минер. наук. Иркутск, 2007. 46 с.
15. In Situ Control of Thermal Activation Conditions by Color for Serpentes with a High Iron Content / Т. К. Ivanova [et al.] // Materials. 2021. Vol. 14, No. 21. P. 6731. doi:10.3390/ma14216731.

References

1. Antipanova N. A. Geokhimicheskoye zagryazneniye i kantserogennyy risk zdorov'yu eksponiruyemogo naseleniya tsentra chernoy metallurgii [Geochemical pollution and carcinogenic health risk of exposed population of ferrous industry center] *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya* [Modern problems of science and education], 2007, No. 3, pp. 22–28 (In Russ.).
2. Baimova S. R., Redkina N. N. Raspredeleniye tyazhelykh metallov v prirodnykh ekosistemakh Bashkirskogo Zaural'ya [Distribution of heavy metals in natural ecosystems of the Bashkir Trans-Urals]. *Obshchiye i kompleksnyye problemy yestestvennykh i tochnykh nauk* [Natural and technical sciences], 2008, No. 1, pp. 133–135 (In Russ.).
3. Belan L. N. Mediko-biologicheskkiye osobennosti gornorudnykh rayonov [Medico-biological features of mining areas]. *Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of the Orenburg State University], 2005, No. 5, pp. 112–117 (In Russ.).
4. Kremenetskaya I. P., Korytnaya O. P., Vasil'yeva T. N., Belyayevskiy A. T. Vzaimodeystviye kal'tsita i dolomita s rastvorom sul'fata zheleza (III) [Interaction of calcite and dolomite with iron (III) sulfate solution]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2007, Vol. 80, No. 10, pp. 1592–1596 (In Russ.).
5. Khabirov I. K., Batanov B. N., Gabbasova I. M., Asylbaev I. G., Yakupov I. Zh. Vliyaniye gornorudnogo kompleksa Zaural'ya na khimicheskiiy sostav pochv [Mining complex influence of Zauralie on chemical structure of soil]. *Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of Orenburg State University], 2007, No. 1, pp. 111–114 (In Russ.).
6. Daukaev R. A., Suleimanov R. A. Ekologo-gigiyenicheskaya otsenka vliyaniya predpriyatiy chernoy metallurgii na okruzhayushchuyu sredu Bashkirskogo Zaural'ya [Ecology-hygienic estimation of influence of black metallurgy enterprises on environment of Ural Bashkir territories]. *Ekologiya cheloveka* [Human ecology], 2008, No. 7, pp. 9–13 (In Russ.).
7. Demich Yu. A. Soderzhaniye tyazhelykh metallov v ob'yektakh okruzhayushchey sredy i sostoyaniye rastitel'nykh populyatsiy [Heavy metals content in some environmental components and its effect on plant populations]. *Vestnik Samarskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of Samara state university], 2006, No. 7, pp. 9–13 (In Russ.).
8. *Doklad ob ekologicheskoy situatsii v Primorskom krae v 2018 godu*. [Report on the environmental situation in Primorsky Krai in 2018]. Vladivostok, 2019, pp. 19. Available at: <http://primorsky.ru/departments/controls/?s=1385> (accessed 08.08.2022).

9. Avdonin V. V., Boytsov V. Ye., Grigor'yev V. M., Seminskiy Zh. V., Solodov N. A., Starostin V. I. *Mestorozhdeniya metallicheskih poleznykh iskopayemykh* [Deposits of metallic metals]. Moscow, Akademicheskii proyekt, Triksta, 2005, 720 p.
10. Makarov V. N., Makarov D. V., Kremenetskaya I. P., Mazukhina S. I. Mineraloobrazovaniye pri ochildke rastvorov sul'fata medi karbonatnymi materialami [Mineral formation during the purification of copper sulphate by carbonate materials]. *Mineralogiya tekhnogeneza* [Mineralogy of technogenesis], 2003, Vol. 4, pp. 56–66 (In Russ.).
11. Molev V. P., Abramov V. A., Shaibakova I. V. Opyt primeneniya rentgeno-radiometricheskogo oprobovaniya na tyazhelye metally v ekologii [Experience in the application of X-ray radiometric testing for heavy metals in ecology]. *Vologdinskiye chteniya* [Vologdin readings], 2001, No. 17, pp. 12–13 (In Russ.).
12. Ershov Yu. A., Popkov V. A., Berlyand A. S., Knizhnik A. Z. *Biofizicheskaya khimiya, Khimiya biogennykh elementov* [General chemistry, Biophysical chemistry, Chemistry of biogenic elements]. Moscow, Vysshaya shkola, 2005, 560 p.
13. Puchkov V. N., Salikhov D. N., Abdrakhmanov R. F., Belikova G. I., Akhmetov R. M., Zakharov O. A., Kovtunenkov S. V. Sul'fidsoderzhashchiye otvaly i khvostokhranilishcha — opasnyye tekhnogennyye zagryazniteli okruzhayushchey sredy gornorudnykh rayonov [Sulfide-containing dumps and tailings — dangerous man-made pollutants of the environment of mining areas of Bashkortostan]. *Geoekologiya, inzhenernaya geologiya, gidrogeologiya, geokriologiya* [Geoecology, engineering geology, hydrogeology, geocryology], 2007, No. 3, pp. 238–247 (In Russ.).
14. Chudnenko K. V. *Teoriya i programmnoe obespechenie metoda minimizacii termodinamicheskikh potencialov dlya resheniya geohimicheskikh zadach. Diss. dokt. geol.-miner. nauk.* [Theory and software for the method of minimizing thermodynamic potentials for solving geochemical problems. Abstract of the Dr. Sci. (Geology and Mineralogy) diss.], Irkutsk, 2007, 46 p.
15. Ivanova T. K., Kremenetskaya I. P., Novikov A. I., Semenov V. G., Nikolaev A. G., Slukovskaya M. V. In Situ Control of Thermal Activation Conditions by Color for Serpentes with a High Iron Content. [Materials], 2021, Vol. 14, No. 21, pp. 6731, doi:10.3390/ma14216731.

Информация об авторах

И. П. Кременецкая — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0002-7787-7455>;
С. И. Мазухина — доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0002-7787-7455>;
С. В. Дрогобужская — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0002-1699-7584>;
Т. К. Иванова — младший научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0002-8103-2279>.

Information about the authors

I. P. Kremenetskaya — PhD (Engineering), Senior Researcher, <https://orcid.org/0000-0002-7787-7455>;
S. I. Mazukhina — Dr. Sci. (Geological), Researcher, <https://orcid.org/0000-0002-7787-7455>;
S. V. Drogobuzhskaya — PhD (Chemistry), Senior Researcher, <https://orcid.org/0000-0002-1699-7584>;
T. K. Ivanova — Junior Researcher, <https://orcid.org/0000-0002-8103-2279>.

Статья поступила в редакцию 01.10.2022; одобрена после рецензирования 15.11.2022; принята к публикации 25.11.2022.
The article was submitted 01.10.2022; approved after reviewing 15.11.2022; accepted for publication 25.11.2022.

Научная статья
УДК 622'17:630*232
doi:10.37614/2949-1185.2022.1.2.012

СОТРУДНИЧЕСТВО ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ОТХОДОВ ГОРНО-ОБОГАТИТЕЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕЛИОРАНТОВ И ПРИМЕНЕНИЯ ИХ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ НАРУШЕННЫХ ЛЕСНЫХ ТЕРРИТОРИЙ

Людмила Георгиевна Исаева

*Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра Российской академии наук,
Апатиты, Россия, l.isaeva@ksc.ru*

Аннотация

Приведен краткий обзор сотрудничества Института проблем промышленной экологии Севера и Института химии технологии редкоземельных элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, и опубликованы результаты исследований по разработке способов получения мелиорантов и применения их в зонах воздействия горно-металлургических предприятий для снижения отрицательных экологических последствий.

Ключевые слова:

воздушное загрязнение, дефолирующие леса, горнопромышленные отходы, мелиоранты

Original article

COOPERATION IN THE USE OF WASTE FROM THE MINING AND PROCESSING INDUSTRY FOR THE PRODUCTION OF AMELIORANTS AND THEIR USE IN THE RESTORATION OF DISTURBED FOREST AREAS

Lyudmila G. Isaeva

*Institute of North Industrial Ecology Problems of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences,
Apatity, Russia, l.isaeva@ksc.ru*

Abstract

The article presents overview of the cooperation between the Institute of Industrial Ecology Problems in the North and the Tananaev Institute of Chemistry, and results of research on the development of obtaining meliorants to reduce negative environmental consequences and their application in the impact zones of mining and metallurgical enterprises.

Keywords:

air pollution, defoliating forests, mining industry waste, meliorants

Введение

Одним из основных факторов, вызывающих повреждение лесов, является воздушное промышленное загрязнение. В условиях распространяющегося аэротехногенного загрязнения лесов особый смысл приобретают поиски путей направленного регулирования питательного режима, позволяющего поддерживать жизнеспособность этих биогеоценозов, сохранять сырьевые, природоохранные и социальные функции и предотвращать их деградацию. Обычно как объект первоочередного восстановления рассматриваются полностью разрушенные лесные экосистемы, непосредственно примыкающие к источникам загрязнения (техногенные редколесья и пустоши). Но под влияние воздушного промышленного загрязнения нарушениям подвергаются значительно удаленные от источника загрязнения и большей по площади территории лесов (дефолирующие леса). Поддержание жизнеспособности поврежденных лесов является весьма актуальным.

Действенным способом сохранения и восстановления нарушенных лесных экосистем может быть оптимизация питательного режима почв путем внесения в них элементов питания в виде удобрений. Традиционные удобрения могут оказывать и негативное влияние, некоторые из них быстро вымываются из почвы. Восстановление нарушенных лесных экосистем предполагает внесение в почву мелиорантов, восполняющих дефицит питательных веществ, вымываемых кислотными дождями. Так как площади нарушенных лесных массивов большие, то мелиоранты должны быть относительно дешевыми и легкодоступными. Вполне логичным является использовать для этих целей

горнопромышленные отходы, в том числе после их недорогой первичной подготовки. В качестве сырья для получения мелиорантов, отличающихся доступностью и пролонгированным действием и позволяющих оптимизировать функционирование природных экосистем, могут быть использованы отходы горнопромышленных предприятий, содержащие силикаты и гидросиликаты магния [Макаров, Манакова, 2002].

В 1994 г. под руководством профессора В. В. Никонова были созданы экспериментальные полигоны по оптимизации питательного режима в еловых и сосновых лесах на стадии затухающей дефолиации, было заложено 20 участков с применением различных удобрений и мелиорантов. В дальнейшем сотрудниками лаборатории наземных экосистем были начаты целенаправленные эксперименты по разработке научно обоснованных подходов к восстановлению территорий, нарушенных в условиях воздействия медно-никелевых комбинатов «Североникель» и «Печенганикель» (АО «Кольская ГМК»). При создании полигона предусматривалось решение по разработке мелиорантов на основе отходов местных горнопромышленных предприятий, характеризующихся мягким пролонгированным действием, отличающихся эффективностью и низкой себестоимостью. Одной из трудностей применения горнопромышленных отходов в качестве мелиорантов является возможность внесения в почву, наряду с полезными элементами, и таких, которые окажут вредное воздействие на живые организмы. Кроме того, в составе горнопромышленных отходов подавляющая часть элементов присутствует в малоподвижной форме и возможность их усвоения растениями исследована недостаточно.

Исследованием технологии производства мелиорантов и изучением их свойств в 1999–2001 гг. стал заниматься Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра (ИХТРЭМС КНЦ РАН) в рамках проекта «Разработка мелиорантов для снижения отрицательных экологических последствий воздействия кислотных дождей в зонах воздействия горно-металлургических предприятий». Целью проекта было создание высокоэффективных и недорогих мелиорантов, получаемых на основе горнопромышленных отходов, действие которых направлено на снижение отрицательных экологических последствий и на поддержание жизненного состояния природных экосистем в условиях действующих комбинатов. Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН совместно с ИХТРЭМС КНЦ РАН начали осуществлять научные проекты по теме НИР № 6-2001-3015 «Влияние времени и условий хранения горнопромышленных отходов на технологические свойства вторичного сырья» (2002–2005 гг.) и при поддержке гранта РФФИ р2003север_а «Разработка технологии восстановления ландшафтов, нарушенных воздушным загрязнением медно-никелевого производства» (2003–2004 гг.). Научными руководителями и ответственными исполнителями этих проектов были доктор технических наук В. Н. Макаров (ИХТРЭМС КНЦ РАН) и доктор биологических наук В. В. Никонов (ИППЭС КНЦ РАН).

Цель статьи — дать краткий обзор сотрудничества ИППЭС КНЦ РАН и ИХТРЭМС КНЦ РАН и отдельных результатов по разработке получения мелиорантов и применения их в зонах воздействия горно-металлургических предприятий для снижения отрицательных экологических последствий.

Методы исследований

Детальные исследования питательного режима почв, эксперименты по коррекции питательного режима почв проводили на сети стационарных пробных площадей и полигонов, представляющих еловые и сосновые леса Кольского полуострова в естественных условиях и в условиях промышленного воздушного загрязнения комбинатом «Североникель», который является крупнейшим источником выбросов тяжелых металлов и сернистого газа [Лукина, Никонов, 1999]. Пробные площади были расположены в трех типах состояния биогеоценоза: редколесьях, дефолирующих лесах и в фоновых условиях. При проведении исследований использовали градиентный подход и руководствовались принципами однотипности и парцеллярного строения биогеоценозов.

Эксперименты по коррекции питательного режима дефолирующих ельников кустарничково-зеленомошных были начаты весной 1994 г. Площадь каждого экспериментального участка составляла 100 м² [Калацкая, 1997]. С целью оптимизации питательного режима проводили эксперименты с внесением минеральных удобрений, содержащих недостающие элементы питания. Для компенсации

недостатка марганца вносили KCl, повышающий растворимость и доступность этого элемента. В связи с недостатком азота для ели, произрастающей на Кольском полуострове, вносили нитроаммофоску. Эксперименты проводились в двух парцеллах (еловой и кустарничковой) и включали 6 вариантов: 1) фон (условно фоновые биогеоценозы); 2) контроль (дефолирующие БГЦ); 3) мел (CaCO_3); 4) плавленные магниевые сульфаты (ПФМУ); 5) хлористый калий (KCl); 6) нитроаммофоска (NPK). Плавленные магниевые фосфаты, хлористый калий и нитроаммофоску вносили после схода снега в первый и второй годы, мел — только в 1994 г.

В 1997 г. были начаты эксперименты по использованию отходов горно-обогатительной промышленности для коррекции питательного режима нарушенных лесных экосистем. Использовали доломит, вермикулитовые хвосты, оливинит и сунгулит, которые были внесены на экспериментальные площадки, оборудованные лизиметрами. Отбирались почвенные воды из-под подстилки и образцы хвои ели.

В 2005 г. совместные исследования с ИХТРЭМС КНЦ РАН для оптимизации питательного режима лесных экосистем мелиорантами пролонгированного действия были продолжены. В июне на трех экспериментальных участках полигона в дефолирующем ельнике кустарничковом был равномерно внесен серпентинит (сырой — доза внесения $0,2 \text{ кг/м}^2$ и обожженный — $0,2$ и $0,4 \text{ кг/м}^2$), полученный на основе серпентинсодержащих вскрышных пород Халиловского магнетитового месторождения на предприятии ОАО «Орбургский магнетит». Перед внесением мелиоранта на экспериментальных и контрольном (без мелиоранта) участках были установлены лизиметры на глубину 5 см (под органогенный горизонт) и в течение вегетационных периодов 2005 и 2006 гг. один раз в месяц отбирались почвенные воды для определения их pH и химического состава. Перед внесением серпентинита и в конце вегетационного периода 2006 г. на всех участках были отобраны пробы органогенного горизонта почвы и хвои.

В условиях промышленного воздушного загрязнения нарушение биогеоценологических процессов, определяющих формирование питательного режима почв, вызывает его коренные изменения. Для оценки питательного режима почв лесов и определения степени их потребности в элементах питания наряду с почвенной диагностикой использовали листовую диагностику (анализ концентрации элементов в ассимилирующих органах растений).

Результаты исследований

Одним из возможных и результативных путей поддержания жизнеспособности и повышения устойчивости поврежденных лесов является оптимизация питательного режима почв методом внесения удобрений с недостающими элементами питания [Лукина, Никонов, 1998].

В результате проведенных экспериментов установили, что предпочтительная форма внесения недостающих элементов питания в еловых фитоценозах дефолирующего состояния – удобрения пролонгированного действия [Калацкая, 1997; Лукина и др., 2001]. Наиболее благоприятное действие на поглощение элементов елью в условиях загрязнения оказывали *углекислый кальций* и *плавленое фосфорно-магниевое удобрение*. Внесение этих удобрений способствовало более активному поглощению елью необходимых элементов питания — кальция, магния, марганца и цинка, концентрации которых в хвое в условиях загрязнения снижаются. Интенсивность аккумуляции фосфора и калия, концентрации которых в условиях загрязнения возрастают, напротив, снижались. В условиях промышленного воздушного загрязнения питательный режим подзолистых Al-Fe-гумусовых почв еловых лесов Кольского полуострова нарушается, о чем свидетельствуют параметры почвенной и листовой диагностики дефолирующих лесов. Следовательно, для оптимизации питательного режима дефолирующих лесов с целью предотвращения дальнейшей трансформации лесных биогеоценозов, подверженных загрязнению промышленными выбросами комбината «Североникель», могут быть использованы: *углекислый кальций* и *плавленое фосфорно-магниевое удобрение* [Лукина и др., 2000, 2001]. Внесение мелиорантов и удобрений позволяет оптимизировать питательный режим почв, стимулирует развитие почвенной микробиоты, что, в свою очередь, способствует микоризообразованию.

Сунгулит, оливинит, вермикулитовые хвосты. Внесение этих мелиорантов в применяемых дозах не привело к достоверному изменению кислотности органогенных горизонтов почв, внесение же сунгулита и оливинита, не обработанных кислотой, способствовало обогащению почв доступным для растений магнием, активно вымываемым из почв в условиях загрязнения. При этом по сравнению с контролем и фоном, как правило, увеличивалось содержание подвижных соединений железа и снижалось содержание марганца. При внесении оливинита, обработанного соляной кислотой, с добавлением доломита наблюдалось усиление кислотонейтрализующей способности почвенных вод благодаря возрастанию концентраций кальция и магния. В почве в вариантах с использованием оливинита, как обработанного, так и не обработанного соляной кислотой, возрастали концентрации фосфора, кальция, магния, железа, марганца и цинка по сравнению с контролем. Внесение вермикулитовых хвостов, обработанных соляной кислотой, приводило к увеличению концентрации фосфора. Из нетрадиционных мелиорантов заметное влияние на кислотность почв оказал сунгулит, внесение которого привело к снижению обменной кислотности, концентраций алюминия и водорода. Степень насыщенности почвенного поглощающего комплекса основаниями возросла, тогда как степень насыщенности алюминием и водородом снизилась. Внесение сунгулита (4 т/га) и оливинита (3 т/га) способствовало обогащению почв подвижными соединениями магния, который активно выщелачивается из почв в условиях загрязнения. Действие нетрадиционных мелиорантов на состав почвенных вод сходно с действием извести, доломита и ПФМУ, но менее резко выражено. Наблюдалось снижение кислотности, увеличение концентрации основных элементов питания и углерода. Выявились тенденции возрастания кислотонейтрализующей способности, за исключением вариантов с добавлением соляной кислоты (вермикулитовые хвосты + соляная кислота и оливинит + соляная кислота). При внесении этих мелиорантов наблюдалось увеличение концентраций кальция и, особенно, магния в хвое ели различных возрастных классов жизни. Максимальные концентрации этих элементов в хвое отмечены в вариантах с мелиорантами, обработанными соляной кислотой, однако внесение сунгулита и оливинита, не обработанных кислотой, приводило также к существенному увеличению концентраций магния. При внесении нетрадиционных мелиорантов обнаруживались тенденции возрастания магния и кальция в хвое разных лет.

Результаты исследований показали, что нетрадиционные мелиоранты, изготовленные на основе отходов местных горнопромышленных предприятий — силикатов и гидросиликатов магния, оказались высокоэффективными [Применение..., 2002; Магниевый...2003; Получение..., 2004]. В 2000 и 2003 гг. были запатентованы два изобретения, объединенных общим названием «Способ получения магниевого удобрения» [Патент 2151132; Патент 2206554]. Способ предполагает использование в качестве сырья магнезиальных гидросиликатов, в частности серпентиновых отходов горнодобывающей промышленности, и включает термоактивацию серпентиновых продуктов.

Достоинствами этих мелиорантов являются:

- высокая эффективность снижения негативного воздействия кислых дождей на территории благодаря уменьшению кислотности окружающей среды, обогащению ее дефицитными элементами питания магнием, кальцием и марганцем (MgO — 25,4–38,8 мас. %, CaO — до 7,45 мас. % и MnO — до 0,25 мас. %), поддержанию и восстановлению растительного и почвенного покрова, оптимизации окружающей среды для проживания населения;
- пролонгированное и мягкое действие благодаря медленному высвобождению элементов питания, которые поглощаются микроорганизмами и растениями и не выносятся в грунтовые и поверхностные воды;
- иммобилизация соединений алюминия и тяжелых металлов;
- низкая стоимость;
- широкая распространенность сырья — горнопромышленных отходов («хвосты» обогащения оливинитов, вермикулита, медно-никелевых руд) для его получения на Кольском полуострове;
- низкая энергоемкость изготовления благодаря кратковременности термической активации (15 мин при температуре 750 °С, то есть энергетические затраты в этом случае существенно ниже, чем при производстве плавящихся магневых фосфатов).

Серпентинит. В июне 2005 г. на трех экспериментальных участках полигона в дефолирующем ельнике кустарничковом, расположенном в 25 км на ЮЗ от г. Мончегорска, был равномерно внесен серпентинит. Результаты эксперимента показали, что наиболее благоприятное действие на поглощение элементов елью в условиях воздушного промышленного загрязнения оказывает обожженный серпентинит [Исаева и др., 2008]. Внесение этого мелиоранта в повышенных дозах способствовало более активному поглощению елью недостающих элементов питания — кальция, марганца и магния. На участках с применением обожженного серпентинита содержание тяжелых металлов (Ni и Cu) в хвое текущего года и однолетней хвое снижалось, на участках с использованием сырого серпентинита концентрации никеля и меди в ассимилирующих органах ели, напротив, несколько возрастали. Отрицательным моментом следует признать существенное увеличение содержания серы в хвое при использовании как обожженного, так и сырого серпентинита. При внесении серпентинита наблюдалось снижение актуальной кислотности почвенных вод на всех трех участках. Мелиорант повлиял на химический состав почвенных вод, причем наиболее ярко выраженное изменение наблюдалось в межкрупных пространствах. Отмечено, что внесение мелиоранта усиливало вынос органического вещества с почвенными водами. Сырой серпентинит не вызывал резкого выноса элементов питания из органогенного горизонта и повышения потенциальной токсичности тяжелых металлов и алюминия. В результате экспериментальных работ в ельнике кустарничковом на стадии интенсивной дефолиации авторами получены предварительные результаты по применению магнийсодержащего мелиоранта. С учетом того, что в условиях лесного фитоценоза пролонгированное действие серпентинита проявится спустя достаточно длительный период времени после внесения, то наблюдения за изменениями химического состава хвои, почвенных вод, кислотности почвы и питательного режима необходимо продолжать.

Заключение

Проведенные эксперименты позволили подтвердить, что регулирование почвенных условий является ключевым моментом в решении проблемы восстановления растительного покрова на территориях, подверженных действию выбросов медно-никелевых комбинатов на Кольском полуострове. Внесение соответствующих мелиорантов и удобрений приводит к оптимизации питательного режима почв.

Первые эксперименты по использованию нетрадиционных мелиорантов на основе отходов горнопромышленных предприятий, показали эффективность их применения.

Исследователями из Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья и Института проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН был разработан мелиорант с повышенным содержанием магния, обладающий пролонгированным действием и щелочными свойствами. Способы получения магниевого удобрения запатентованы.

По результатам экспериментов с применением мелиорантов опубликовано более 25 научных работ, защищены 2 кандидатские диссертации.

Первопроходцев использования нетрадиционных мелиорантов на основе отходов горнопромышленных предприятий и оптимизации питательного режима в дефолирующих хвойных лесах — Виктора Николаевича Макарова и Вячеслава Васильевича Никонова — с нами уже нет, но начатые ими исследования продолжаются.

Список источников

1. *Исаева Л. Г., Сухарева Т. А., Корытная О. П.*, Использование термоактивированного серпентинита для оптимизации питательного режима дефолирующих лесов // Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов: сб. докл. Всерос. науч. конф. с междунар. участием: в 2 т. Ч. 2. Апатиты: КНЦ РАН, 2008. С. 142–146.
2. *Калацкая М. Н.* Питательный режим подзолистых почв еловых лесов Кольского полуострова и его регулирование в условиях аэротехногенного загрязнения: специальность 03.00.27 «Почвоведение»: автореферат дис. ... канд. биол. наук. М., 1997. 20 с.

3. Лукина Н. В., Никонов В. В. Оптимизация питательного режима почв как фактор восстановления нарушенных лесных экосистем Севера // *Лесоведение*. 1999. № 2. С. 57–67.
4. Лукина Н. В., Никонов В. В. Питательный режим лесов Северной тайги: природные и техногенные аспекты. Апатиты: КНЦ РАН, 1998. 316 с.
5. Лукина Н. В., Никонов В. В., Калацкая М. Н. Коррекция питательного режима еловых лесов Севера в условиях аэрального загрязнения методом внесения удобрений // *Лесоведение*. 2001. № 6. С. 1–11.
6. Лукина Н. В., Никонов В. В., Калацкая М. Н. Химический состав хвои ели на Кольском полуострове // *Лесоведение*. 2000. № 3. С. 55–64.
7. Магниевый мелиорант / В. Н. Макаров [и др.] // *Новые химические технологии: производство и применение: сб. науч. докл. V Междунар. Всерос. науч.-техн. конф. Пенза: Приволжский Дом знаний, 2003. С. 79–82.*
8. Макаров В. Н., Манакова Н. К. Изучение возможности получения магниевого мелиоранта из хвостов обогащения вермикулитовых руд // *Вестник МГТУ*. 2002. Т. 5, № 2. С. 267–270.
9. Патент 2151132 Рос. Федерация, МПК C05D 5/00 C05D 9/00 (2000.01). Способ получения магниевого удобрения / Макаров В. Н. [и др.]; заявл. 07.05.1999; опубл. 20.06.2000, Бюл. № 17.
10. Патент 2206554 Рос. Федерация, МПК C05D 5/00 C05D 9/00 (2000.01). Способ получения магниевого удобрения / Макаров В. Н. [и др.]; заявл. 06.05.2002; опубл. 20.06.2003, Бюл. № 17.
11. Получение и применение магниевых мелиорантов на основе горнопромышленных отходов для восстановления дефолирующих лесов / В. Н. Макаров [и др.] // *Наука и образование 2004: материалы междунар. науч.-техн. конф. Мурманск, 2004. Ч. 4. С. 126–129.*
12. Применение магниевых мелиорантов для реабилитации хвойных лесов в условиях воздушного промышленного загрязнения / В. Н. Макаров [и др.] // *Экология и развитие Северо-Запада России: сб. науч. докл. VII Междунар. конф. СПб.: Изд-во МАНЭБ, 2002. С. 306–309.*

References

1. Isaeva L. G., Sukhareva T. A., Korytnaja O. P. Ispol'zovaniye termoaktivirovannogo serpentinita dlya optimizatsii pitatel'nogo rezhima defoliiruyushchikh lesov [The use of thermally activated serpentinite to optimize the nutritional regime of defoliating forests]. *Sbornik dokladov Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiyem "Nauchnyye osnovy khimii i tekhnologii pererabotki kompleksnogo syr'ya i sinteza na yego osnove funktsional'nykh materialov"*, Ch. 2 [Scientific foundations of chemistry and technology for the processing of complex raw materials and the synthesis of functional materials based on it: a collection of reports of the All-Russian Scientific Conference with international participation, Part 2]. Apatity, KNTS RAN, 2008, pp. 142–146 (In Russ.).
2. Kalatskaya M. N. *Pitatel'nyy rezhim podzolistykh pochv yelovykh lesov Kol'skogo poluostrova i yego regulirovaniye v usloviyakh aerotekhnogennoy zagryazneniya. Avtoref. Diss. kand. biol. nauk* [Nutrient regime of podzolic soils of spruce forests of the Kola Peninsula and its regulation under conditions of aerotechnogenic pollution. PhD (Biology) abstract diss.]. Moscow, 1997, 20 p.
3. Lukina N. V., Nikonov V. V. Optimizatsiya pitatel'nogo rezhima pochv kak faktor vosstanovleniya narushennykh lesnykh ekosistem Severa [Optimization of the nutrient regime of soils as a factor in the restoration of disturbed forest ecosystems in the North]. *Lesovedenie* [Contemporary Problems of Ecology], 1999, No. 2, pp. 57–67 (In Russ.).
4. Lukina N. V., Nikonov V. V. *Pitatel'nyy rezhim lesov Severnoy taygi: prirodnyye i tekhnogennyye aspekty* [Nutrient regime of Northern taiga forests: natural and technogenic aspects]. Apatity, KNTS RAN, 1998, 316 p.
5. Lukina N. V., Nikonov V. V., Kalatskaya M. N. Korrektsiya pitatel'nogo rezhima yelovykh lesov Severa v usloviyakh aeral'nogo zagryazneniya metodom vnesenii udobreniy [Correction of the North spruce forests nutrient regime under conditions of aerial pollution using the method of fertilization]. *Lesovedenie* [Contemporary Problems of Ecology], 2001, No. 6, pp. 1–11 (In Russ.).
6. Lukina N. V., Nikonov V. V., Kalatskaya M. N. Khimicheskiy sostav khvoi yeli na Kol'skom poluostrove [The chemical composition of spruce needles on the Kola Peninsula]. *Lesovedenie* [Contemporary Problems of Ecology], 2000, No. 3, pp. 55–64 (In Russ.).

7. Makarov V. N., Manakova N. K., Nikonov V. V., Lukina N. V., Gorbacheva T. T. Magniyevyy meliorant [Magnesium ameliorant]. *Sbornik statey V Mezhdunarodnoy Vserossiyskoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii "Novyye khimicheskiye tekhnologii: proizvodstvo i primeneniye"* [Collection of articles of the V International All-Russian Scientific and Technical Conference "New chemical technologies: production and application"]. Penza, Privolzhsky House of Knowledge, 2003, pp. 79–82 (In Russ.).
8. Makarov V. N., Manakova N. K. Izucheniye vozmozhnosti polucheniya magniyevogo melioranta iz khvostov obogashcheniya vermikulitovykh rud [Studying the possibility of obtaining magnesium ameliorant from the vermiculite ores enrichment tailings]. *Vestnik Murmanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Vestnik of MSTU], 2002, Vol. 5, No. 2, pp. 267–270 (In Russ.).
9. Makarov V. N., Kalinnikov V. T., Korytnaja O. P., Nikonov V. V., Lukina N. V. *Sposob poluchenija magniyevogo udobrenija. Patent 2151132 Ros. Federatsiya, MPK C05D 5/00 C05D 9/00 (2000.01)* [Method for obtaining magnesium fertilizer. Patent 2151132 Rus. Federation, IPC C05D5/00 C05D 9/00 (2000.01).], zajavl. 07.05.1999; opubl. 20.06.2000, Bjul. No. 17.
10. Makarov V. N., Manakova N. K., Kalinnikov V. T., Nikonov V. V., Lukina N. V. *Sposob poluchenija magniyevogo udobrenija. Patent 2206554 Ros. Federatsiya, MPK C05D 5/00 C05D 9/00 (2000.01)*. [Method for obtaining magnesium fertilizer. Patent 2206554 Rus. Federation, IPC C05D5/00 C05D 9/00 (2000.01)], zajavl. 06.05.2002; opubl. 20.06.2003, Bjul. No. 17.
11. Makarov V. N., Manakova N. K., Nikonov V. N., Lukina N. V. Polucheniye i primeneniye magniyevykh meliorantov na osnove gornopromyshlennykh otkhodov dlya vosstanovleniya defoliiruyushchikh lesov [Obtaining and application of magnesium ameliorants based on mining waste for the restoration of defoliating forests]. *Materialy mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii "Nauka i obrazovaniye 2004"* [Science and education 2004: Proceedings of the international scientific and technical conference]. Murmansk, 2004, No. 4, pp. 126–129 (In Russ.).
12. Makarov V. N., Manakova N. K., Nikonov V. V., Lukina N. V., Vasil'yeva T. N. Primeneniye magniyevykh meliorantov dlya reabilitatsii khvoynykh lesov v usloviyakh vozdušnogo promyshlennogo zagryazneniya [The use of magnesium ameliorants for the rehabilitation of coniferous forests under the industrial air pollution conditions]. *Sbornik nauchnykh dokladov VII Mezhdunarodnoy konferentsii "Ekologiya i razvitiye Severo-Zapada Rossii"* [Collection of scientific reports of the VII International Conference "Ecology and development of the North-West of Russia"]. Saint-Petersburg, MANEB, 2002, pp. 306–309 (In Russ.).

Информация об авторе

Л. Г. Исаева — кандидат сельскохозяйственных наук, зав. лабораторией, <https://orcid.org/0000-0003-4636-112x>.

Information about the author

L. G. Isaeva — PhD (Agriculture), Head of Laboratory, <https://orcid.org/0000-0003-4636-112x>.

Статья поступила в редакцию 01.10.2022; одобрена после рецензирования 15.11.2022; принята к публикации 25.11.2022.
The article was submitted 01.10.2022; approved after reviewing 15.11.2022; accepted for publication 25.11.2022.

Научная статья
УДК 622'17:624.136:004.9(470.21)
doi:10.37614/2949-1185.2022.1.2.013

МОДЕЛЬНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ГИДРОГЕОМЕХАНИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ОГРАЖДАЮЩЕЙ ДАМБЫ ХРАНИЛИЩА ГОРНОПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

Анатолий Ильич Калашник

*Горный институт Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия,
a.kalashnik@ksc.ru*

Аннотация

Выявлены модельные особенности переуплотнения грунтов ограждающей дамбы и намывных отложений в хвостохранилище. Выявлены модельные закономерности изменения гидрогеомеханического состояния дамбы, определяющие ее механическую и фильтрационную устойчивость. Кроме того, установлено, что при неблагоприятном сочетании параметров грунтов ограждающей дамбы стационарная фильтрация может трансформироваться в гидродинамику водотока и размыв дамбы.

Ключевые слова:

горнопромышленные отходы, хранилище, ограждающая дамба, промышленная и экологическая безопасность, гидрогеомеханическое состояние, трансформация

Финансирование:

исследование выполнено в рамках государственного задания по теме «Развитие научно-методических основ оценки промышленной безопасности объектов складирования минеральных отходов горного производства на основе многоуровневого мониторинга» (государственное задание FMEZ_2022_0009, № регистрации 122022800577-0).

Original article

MODEL PATTERNS OF CHANGES IN HYDROGEOMECHANICAL STATE OF THE MINING WASTE STORAGE BARRIER

Anatolii I, Kalashnik

*Mining Institute of Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia,
a.kalashnik@ksc.ru*

Abstract

Model features of overcompaction of soils of the enclosing dam and alluvial deposits in the tailings storage were revealed, Model regularities of changes in hydrogeomechanical state of the dam have been established, which determine its mechanical and filtration stability, Definitely, with an unfavorable combination of the soil parameters of the barrier dam, stationary filtration can be transformed into the hydrodynamics of the watercourse and erosion of the dam.

Keywords:

mining waste, storage, barrier dam, industrial and environmental safety, hydrogeomechanical condition, transformation

Funding:

This study was carried out as part of government contracts with Mining Institute FMEZ_2022_0009.

Введение

Мировой опыт показывает, что произошедшие разрушения ограждающих дамб хвостохранилищ горнодобывающих предприятий, а также негативные инциденты и крупные аварии накопителей жидких промышленных отходов (Айка, Венгрия; Брумадинью, Бразилия; Инд, Пакистан, и др.) привели к огромным социально-экономическим потерям и даже к гибели большого числа людей. Обеспечение промышленной и экологической безопасности таких хранилищ ставит во главу угла необходимость исследований гидрогеомеханического состояния как хранилищ, так и ограждающей его дамбы (Fundao tailings..., 2017; A Comprehensive..., 2019; Калашник, 2020).

Нарушение фильтрации и функциональности, потеря устойчивости ограждающих дамб хвостохранилищ приводят к аварийной ситуации, следствием которой становится значительный социально-экономический ущерб населению, гражданским и промышленным зданиям, дорогам,

инженерно-техническим коммуникациям и т. п. Произошедшая авария влечет за собой финансовые потери (недополученная прибыль вследствие остановки предприятия), дополнительные затраты (ремонтно-восстановительные работы на дамбах, дорогах, линиях электропередач, устройствах и механизмах и др.; ликвидация последствий аварии; восстановление окружающих природных систем), а также штрафы за загрязнение окружающей среды и нанесенный экологический ущерб (Совершенствование..., 1989; Мельников, Калашник, 2015; Максимов, 2021; Propagation..., 2022).

Целью работы являлось модельное выявление условий трансформации гидростатического состояния хвостохранилища: от стационарной фильтрации сквозь тело ограждающей дамбы к формированию зон повышенной фильтрации и далее — в формирование водотока и размыв дамбы.

Методы

Для выявления условий трансформации гидростатического состояния в формирование водотока и размыв ограждающей дамбы применено компьютерное 3D-моделирование деформационных и фильтрационных процессов (Калашник и др., 2014; Ефремов, 2021; Integration..., 2021; Совершенствование... методов..., 2022; Experimental..., 2022), в связи с чем на примере одного из горнодобывающих предприятий Кольского полуострова была создана гидрогеомеханическая 3D-модель фрагмента хвостохранилища (рис. 1). На рис. 1 выноской показано получение результатов по поперечному разрезу, необходимых для детального анализа.

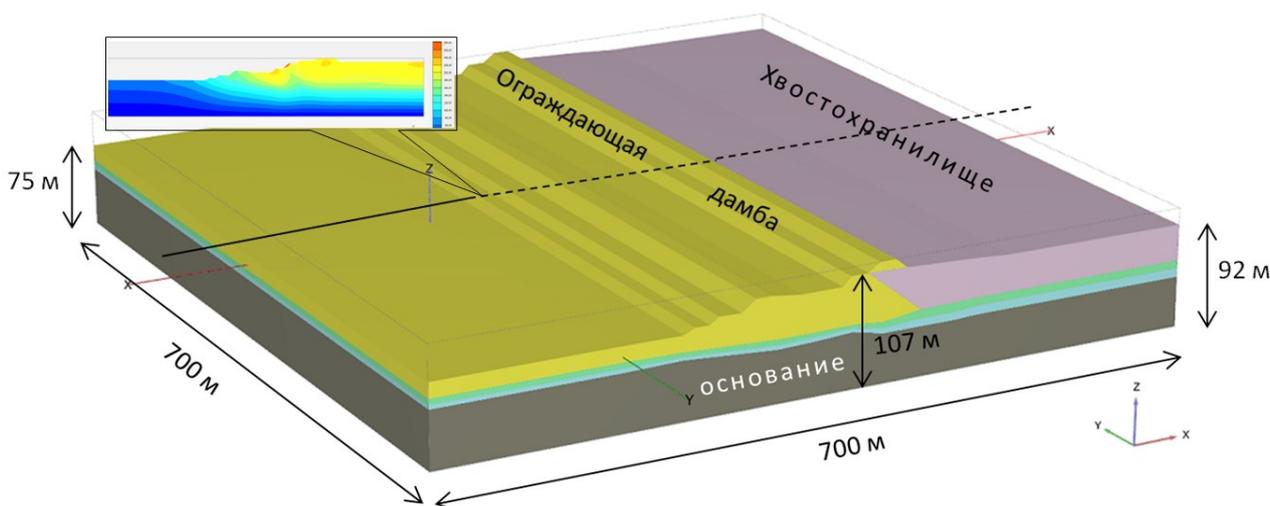


Рис. 1. Гидрогеомеханическая 3D-модель фрагмента хвостохранилища

Для подтверждения адекватности модели и повышения достоверности получаемых результатов выполнялась ее калибровка по данным натурных геотехнических и гидрологических измерений (Abramov et al., 2019).

Для исследования условий перехода гидростатического состояния в стационарную фильтрацию (и при определенном сочетании параметров механической и фильтрационной устойчивости грунтов), в гидродинамику водотока и размыва дамбы применен системный анализ. Непосредственно хвостохранилище, дамба, ограждающая его, и подстилающее геологическое основание рассматривались как элементы системы, находящейся под водной нагрузкой.

Для обобщения и интерпретации полученных графических результатов использованы синтез и метод логического умозаключения (аналогии).

Результаты

Выявлены модельные особенности переуплотнения грунтов хвостохранилища, ограждающей дамбы и подстилающего геологического основания (рис. 2а). Определено, что наибольшее уплотнение

испытывают грунты ограждающей дамбы, в меньшей степени уплотняется геологическое основание. Уплотнение намывных грунтов хвостохранилища происходит неравномерно: у расположенных вблизи ограждающей дамбы более интенсивно, чем на удалении от нее.

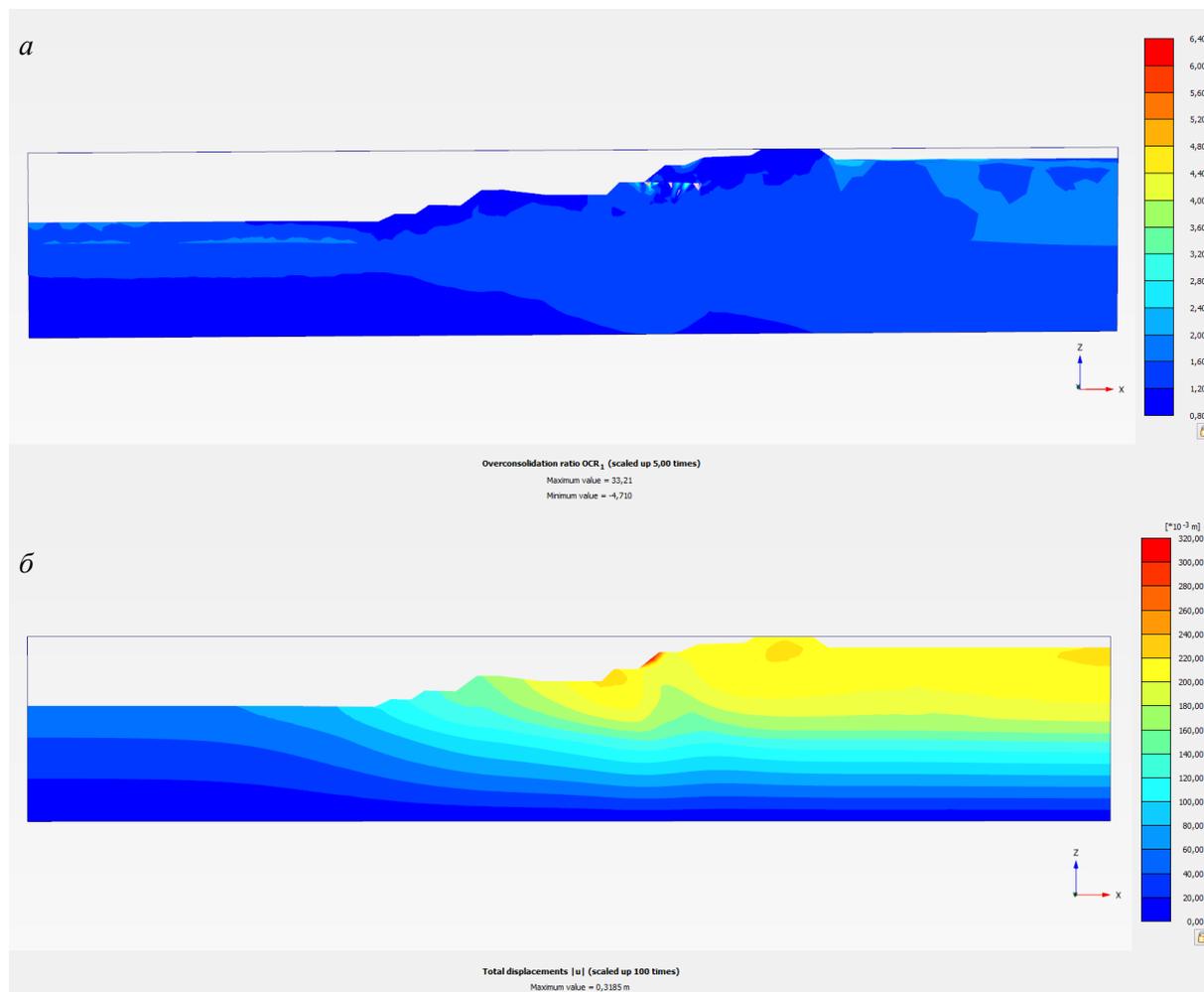


Рис. 2. Переуплотнение (а) и относительное смещение (б) грунтов хвостохранилища, ограждающей дамбы и подстилающего геологического основания

Такое переуплотнение грунтов привело к неравномерному их относительному смещению в пределах рассматриваемого сечения (рис. 2б). Наибольшие смещения наблюдаются на гребне и на низовом склоне дамбы, при этом в центральной части низового склона формируется конусообразная зона, в которой можно ожидать формирование повышенной фильтрации. Непосредственно на поверхности, в локальной красной зоне, возможна потеря механической устойчивости и разрушение яруса дамбы.

Относительные смещения, помимо дамбы, присущи также и намывным отложениям в хвостохранилище. В подстилающем геологическом основании относительные смещения минимальны или отсутствуют.

По результатам исследований были определены значения коэффициента устойчивости ($K_{уст}$) ограждающей дамбы при заданных скоростях фильтрации воды сквозь ее тело (рис. 3). При скорости фильтрации до 30 м/сут коэффициент устойчивости превышал 1, но уже при повышении скорости до 50 м/сут он резко снижался до 0,5. Последующее возрастание скорости фильтрации вплоть до 100 м/сут также приводило к снижению коэффициента устойчивости, однако характер снижения устойчивости представлял собой плавное снижение значений от 0,5 до 0,3.

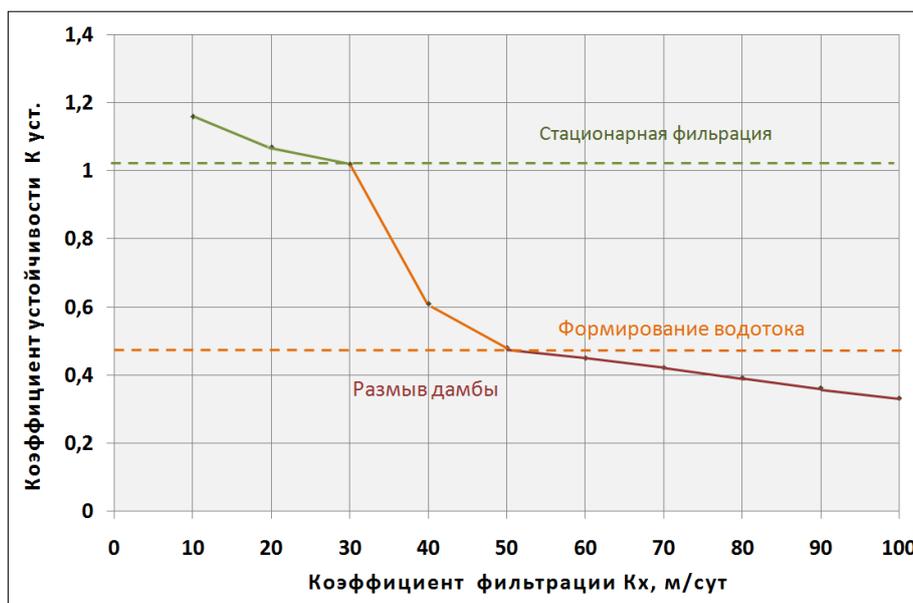


Рис. 3. Модельные закономерности изменения гидрогеомеханического состояния ограждающей дамбы хранилища горнопромышленных отходов, определяющие ее механическую и фильтрационную устойчивость

Обсуждение

Выявленные зависимости позволяют определить условия перехода гидростатического состояния ($K_{уст} > 1,2$) в стационарную фильтрацию дренирующейся сквозь тело ограждающей дамбы воды ($1,2 > K_{уст} > 1$) и, при определенном сочетании параметров механической и фильтрационной устойчивости грунтов дамбы, в гидродинамику водотока ($1 > K_{уст} > 0,5$) и размыва ограждения ($K_{уст} < 0,5$). Дальнейшее снижение показателя устойчивости незначительно в силу резкой трансформации гидростатического давления и стационарной фильтрации непосредственно в водоток.

В результате формирования водотоков (зон повышенной фильтрации) дополнительно генерируется гидродинамическое воздействие, которое имеет скоростные $v^2/2g$ и динамические $\rho v^2/2$ характеристики, определяемые параметрами грунтов и скоростью фильтрации воды. Кроме того, гидродинамическое давление действует на стенки водотока и, преодолевая силы тяжести грунта, приводит к его разжижению. При этом возможно вымывание грунта вместе с водой — механическая суффозия, вследствие чего увеличиваются поперечные размеры водотока.

Заключение

В результате выполненных исследований установлены модельные закономерности изменения гидрогеомеханического состояния ограждающей дамбы хвостохранилища горнопромышленного предприятия, заключающиеся в переходе гидростатического состояния в стационарную фильтрацию, а при определенном сочетании параметров механической и фильтрационной устойчивости грунтов — в гидродинамику водотока и размыв дамбы. Полученные результаты предоставляют научно-техническую основу для обеспечения промышленной и экологической безопасности хранилищ жидких (намывных) горнопромышленных отходов.

Список источников

1. *Ефремов Е. Ю.* Анализ процесса деформирования грунтовой дамбы при заполнении чаши хвостохранилища // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2021. Т. 332, № 6. С. 178–185.
2. *Калашник А. И., Калашник Н. А., Запорожец Д. В.* Исследование состояния насыпного гидротехнического сооружения на моренном основании // Ученые записки ПетрГУ. Серия: Естественные и технические науки. 2014. № 6 (143). С. 92–98.

3. *Калашник А. И.* Комплексные исследования и мониторинг хвостохранилищ горнопромышленных предприятий Кольского региона // Горн. журн. 2020. № 9. С. 101–106.
4. *Максимов Д. А.* Влияние фильтрационных нарушений на уровень фильтрующихся вод и состояние насыпного гидротехнического сооружения // Горн. информ.-аналит. бюл. 2021. № 5–1. С. 280–291.
5. *Мельников Н. Н., Калашник А. И.* Создание многоуровневой системы геодинамического мониторинга горнотехнических и нефтегазовых объектов западной части российского сектора Арктики // Арктика: экология и экономика. 2015. № 3 (19). С. 66–75.
6. Совершенствование методов эколого-экономической оценки процессов добычи и переработки железной руды корпораций Арктической зоны России на основе математического моделирования / С. В. Тишков [и др.] // Горн. пром-сть. 2022. № 2. С. 112–119.
7. Совершенствование технологии подземной разработки маломощных рудных месторождений Кольского полуострова / И. И. Бессонов [и др.]. Апатиты: КНЦ АН СССР, 1989. 156 с.
8. A Comprehensive Review on Reasons for Tailings Dam Failures Based on Case History / L. Zongjie [et al.] // *Advances in Civil Engineering*. 2019. Vol. 2019. URL: <https://www.hindawi.com/journals/ace/2019/4159306/> (дата обращения: 22.03.2021).
9. *Abramov N. N., D'yakov A. Yu., Kalashnik A. I.* Identification of Water-Saturated Zones in a Protective Hydraulic Earthen Structure by Synchronous Electromagnetic and Seismic Sounding // *Power Technology and Engineering*. 2019. Vol. 53, Is. 2. P. 167–171.
10. Experimental Study of Dynamic Characteristics of Tailings with Different Reconsolidation Degrees after Liquefaction / W. Wang [et al.] // *Front. Earth Sci.* 2022. Vol. 10. P. 876401.
11. Fundao tailings dam failures: the environment tragedy of the largest technological disaster of Brazilian mining in global context / F. F. D. Carmo [et al.] // *Perspectives in Ecology and Conservation*. 2017. Vol. 15, No. 3. P. 145–151.
12. Integration of Geostatistical Modeling into Discrete Event Simulation for Development of Tailings Dam Retreatment Applications / R. Wilson [et al.] // *Miner. Eng.* 2021. Vol. 164. P. 106814.
13. Propagation Network of Tailings Dam Failure Risk and the Identification of Key Hazards / Z. Zhen [et al.] // *Sci. Rep.* 2022. Vol. 12 (1). P. 1–17.

References

1. Efremov E. Yu. Analiz processa deformirovaniya gruntovoj damby pri zapolnenii chashi hvostohranilishcha [Analysis of the embankment dam deformation during tailing storage reservoir filling]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov* [Bulletin of the Tomsk polytechnic university. Geo assets engineering], 2021, Vol. 332, No. 6, pp. 178–185 (In Russ.).
2. Kalashnik A. I., Kalashnik N. A., Zaporozhets D. V. Issledovanie sostoyaniya nasypnogo gidrotekhnicheskogo sooruzheniya na morennom osnovanii [Evaluation of bulk earth structure on morainic foundation]. *Uchenye zapiski PetrGU. Seriya: Estestvennye i tekhnicheskie nauki* [Proceedings of Petrozavodsk state university. Natural and engineering sciences], 2014, No. 6 (143), pp. 92–98 (In Russ.).
3. Kalashnik A. I. Kompleksnye issledovaniya i monitoring hvostohranilishch gornopromyshlennykh predpriyatij Kol'skogo regiona [Integrated research and monitoring of mine tailings on the Kola Peninsula]. *Gornyj zhurnal* [Mining Magazine], 2020, No. 9, pp. 101–106 (In Russ.).
4. Maksimov D. A. Vliyanie fil'tracionnykh narushenij na uroven' fil'truyushchihsya vod i sostoyanie nasypnogo gidrotekhnicheskogo sooruzheniya [Impact of filtration disturbances on the filtered water level and the state of an embankment hydrotechnical facility]. *Gornyj informacionnyj-analiticheskij byulleten'* [Mining informational and analytical bulletin], 2021, No. 5–1, pp. 280–291 (In Russ.).
5. Melnikov N. N., Kalashnik A. I. Sozdanie mnogourovnevoj sistemy geodinamicheskogo monitoringa gornotekhnicheskikh i neftegazovykh ob"ektov zapadnoj chasti rossijskogo sektora Arktiki [Creation of multi-level system of geodynamic monitoring of mining and oil and gas facilities in the western part of the russian sector of the Arctic]. *Arktika: ekologiya i ekonomika* [Arctic: Ecology and Economy], 2015, No. 3 (19), pp. 66–75 (In Russ.).
6. Tishkov C. V., Volkov A. D., Kulakov K. A., Shchiptsov V. V. Sovershenstvovanie metodov ekologo-ekonomicheskoy ocenki processov dobychi i pererabotki zheleznoj rudy korporacij Arkticheskoy zony

- Rossii na osnove matematicheskogo modelirovaniya [Improvement of environmental and economic assessment methods of mining and processing of iron ore by corporations of the Arctic zone of the Russian Federation based on mathematical modeling]. *Gornaya promyshlennost'* [Russian Mining Industry], 2022, No. 2, pp. 112–19 (In Russ.).
7. Bessonov I. I., Boborykin V. N., Kalashnik A. I., Kozyrev A. A., Lyubin A. N., Gumennikov V. P., Busyrev V. M. *Sovershenstvovanie tekhnologii podzemnoj razrabotki malomoshchnykh rudnykh mestorozhdenij Kol'skogo poluostrova* [Improvement of the technology of underground development of low-power ore deposits of the Kola Peninsula]. Apatity, KSC AS USSR, 1989, 156 p.
 8. Zongjie L., Junrui C., Zengguang X., Yuan Q., Jing C. A Comprehensive Review on Reasons for Tailings Dam Failures Based on Case History. *Advances in Civil Engineering*, 2019, Vol. 2019, article ID 4159306. Available at: <https://www.hindawi.com/journals/ace/2019/4159306/> (accessed 22.03.2021).
 9. Abramov N. N., D'yakov A. Yu., Kalashnik A. I. Identification of Water-Saturated Zones in a Protective Hydraulic Earthen Structure by Synchronous Electromagnetic and Seismic Sounding. *Power Technology and Engineering*, 2019, Vol. 53, Is. 2, pp. 167–171.
 10. Wang W., Cao G., Li Y., Zhou Y. et al. Experimental Study of Dynamic Characteristics of Tailings Dam with Different Reconsolidation Degrees after Liquefaction. *Front Earth Sci.*, 2022, Vol. 10, pp. 876401.
 11. Carmo F. F. D., Kamino L. H. Y., Junior R. T. et al. Fundao tailings dam failures: the environment tragedy of the largest technological disaster of Brazilian mining in global context. *Perspectives in Ecology and Conservation*, 2017, Vol. 15, No. 3, pp. 145–151.
 12. Wilson R., Toro N., Naranjo O. et al. Integration of Geostatistical Modeling into Discrete Event Simulation for Development of Tailings Dam Retreatment Applications. *Miner. Eng.* 2021, Vol. 164, pp. 106814.
 13. Zhen Z. Wu X. Ma B. et al. Propagation Network of Tailings Dam Failure Risk and the Identification of Key Hazards. *Sci. Rep.*, 2022, Vol. 12 (1), pp. 1–17.

Информация об авторе

А. И. Калашник — кандидат технических наук, зав. лабораторией, <https://orcid.org/0000-0001-6567-2877>.

Information about the author

A. I. Kalashnik — PhD (Engineering), Head of Laboratory, <https://orcid.org/0000-0001-6567-2877>.

Статья поступила в редакцию 28.10.2022; одобрена после рецензирования 15.11.2022; принята к публикации 15.11.2022.
The article was submitted 28.10.2022; approved after reviewing 15.11.2022; accepted for publication 15.11.2022.

Научная статья
УДК 551.312.2+623.746-519
doi:10.37614/2949-1185.2022.1.2.014

ИССЛЕДОВАНИЕ БОЛОТ В ЛОГИСТИЧЕСКИХ ЦЕЛЯХ С ПРИМЕНЕНИЕМ БЕСПИЛОТНЫХ ЛЕТАТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ

Любовь Святослаовна Банщикова^{1✉}, Игорь Леонидович Калюжный²

^{1, 2}Государственный гидрологический институт, Санкт-Петербург, Россия

¹balju@rambler.ru[✉]

²hfl@mail.ru

Аннотация

Выбор оптимального расположения трасс на болотном массиве основан на применении ландшафтно-гидрологического подхода, предусматривающего оценку прочностных характеристик в различных типах болотных микроландшафтов. В работе приводятся прочностные характеристики залежи в зависимости от гидрологического режима олиготрофных болот. Генетическая классификация болот согласована с отраслевой инженерной классификацией торфяных оснований, согласно которой болота распределяются по характеру передвижения по ним строительной техники. Выбор трассы на мерзлом плоскобугристом болоте производился с применением квадрокоптера DJI Phantom 3, программ DJI Go (для управления процессом съемки) и Agisoft Photoscan (для обработки полученных материалов). Применение данного аппаратно-программного комплекса позволяет построить цифровую модель рельефа болота, а также ортофотоплан местности и в соответствии с видом болотного ландшафта выбрать оптимальную трассу передвижения технических средств, согласовав ее с несущей способностью болота.

Ключевые слова:

торфяная залежь, свойства болот, беспилотный летательный аппарат

Благодарности:

авторы выражают признательность А. А. Банщикову за оказанную помощь при проведении исследования и организацию полевых работ.

Original article

RESEARCH OF SWAMPS IN LOGISTIC PURPOSES USING THE UNMANNED AERIAL VEHICLES (UAVS)

Lyubov S. Banshchikova^{1✉}, Igor L. Kalyuzhny²

^{1, 2}State Hydrological Institute, Saint Petersburg, Russia

¹balju@rambler.ru[✉]

²hfl@mail.ru

Abstract

The selection of the optimal location of routes on a swamp massif is based on the use of landscape-hydrological approach, which provides the assessment of durability characteristics in various types of swamp microlandscapes. The paper presents the durability characteristics of the swamp field depending on the hydrological regime of oligotrophic swamps. The genetic classification of swamps is consistent with the engineering classification of peatlands, according to which swamps are distributed by the nature of movement of construction vehicles on them. The selection of the route on the frozen flat-bumpy swamp was made using the DJI Phantom 3 drone, the DJI Go program for controlling the shooting process, and the Agisoft Photoscan program for processing the obtained materials. The use of this hardware-software complex allows to build a digital terrain model of the marshes, as well as the orthophoto of the area, and in accordance with local wetland landscape, to select the optimal route of special vehicles movement in harmony with the supporting capability of the swamp.

Keywords:

peat deposit, properties of swamps, unmanned aerial vehicle

Acknowledgments:

he authors are grateful to A. A. Banshchikov for assistance during the research and organization of field work.

Введение

Для проектирования, строительства и эксплуатации объектов промышленной инфраструктуры, в том числе и линейных сооружений на болотных массивах Севера, необходимо располагать методиками прокладки оптимальных трасс с учетом физико-механических свойствах талой и мерзлой торфяной залежи. Вследствие того, что объекты исследования труднодоступны и значительны

по площади, то очевидно, что применение современных средств, в том числе и беспилотных летательных аппаратов (БПЛА), в комплексе с источниками сведений (базами данных) о прочностных свойствах залежи является актуальной задачей.

Целью данных работ является оценка возможности применения БПЛА для проектирования логистических (транспортных) операций на болотах.

Прочностные характеристики болотных микроландшафтов

Ландшафтно-гидрологический подход, который предусматривает определение прочностных характеристик (предельное напряжение сдвигу τ и удельное сопротивление зондированию τ_b) в различных типах болотных микроландшафтов [Калюжный, Лавров, 2002], используется и в настоящее время.

Исследование прочностных характеристик поверхностного слоя и торфяной залежи болот проводится по следующей схеме: в каждом микроландшафте вдоль линии тока болотных вод намечается створ, по которому через каждые 10 м измеряются характеристики τ и τ_b путем применения пенетрометра и сдвигомера-крыльчатки. Опробование проходит через каждые 0,25 м по глубине залежи. Полученные результаты обрабатываются статистически.

С использованием этого подхода в период до 2002 г. были исследованы и определены прочностные характеристики залежи, их зависимость от гидрологического режима микроландшафтов олиготрофных и других типов болот, также было установлено, что с глубиной прочностные свойства возрастают. Это объясняется увеличением плотности торфяной залежи. Наиболее высокими прочностными свойствами обладают торфы микроландшафтов лесной и мохово-лесной групп, величина τ в них достигает 0,25 кг/см², τ_b — до 4–5 кг/см². В моховых и мохово-травяных микроландшафтах эти характеристики составляют 0,15 и 1,5 кг/см² соответственно, а в верхних слоях обводненных топей и мочажин — 0,03 и 0,7 кг/см². Грядово-мочажинные и сходные с ними комплексы имеют высокую несущую способность гряд и низкую мочажин.

Прочностные характеристики тесно связаны с физическими свойствами торфа. Показано, что с увеличением степени разложения торфа (P , %) предельное сопротивление сдвигу и сопротивление вдавливанию увеличиваются. Зависимости аппроксимируются соответствующими выражениями:

$$\tau = 0,0045P + 0,092 \text{ (кг/см}^2\text{)} \text{ и } \tau_b = 0,0596P + 1,219 \text{ (кг/см}^2\text{)}.$$

С увеличением степени увлажнения прочностные свойства торфяной залежи ухудшаются, Зависимость τ от влажности W имеет вид

$$\tau = 10482W^{-1,66},$$

где W указывается в процентах от массы абсолютно сухого вещества торфа.

Между величинами τ и τ_b существует тесная ($r = 0,94$) зависимость вида

$$\tau_b = 9,809\tau + 0,587.$$

Сопротивление на срез верхних горизонтов микроландшафтов с неориентированным микрорельефом, сложенных фуксум-торфом, в зависимости от степени разложения варьирует в пределах: 0,12 кг/см² — при степени 3 %; 0,16 кг/см² — при степени 10 % и 0,19 кг/см² — при степени 20 %.

Пространственную изменчивость микроландшафтов с ориентированным микрорельефом определяют физические свойства гряд и мочажин.

На грядах грядово-мочажинного комплекса предельное сопротивление метрового слоя на сдвиг равно 0,16–0,17 кг/см², на вдавливание — 1,8–2,0 кг/см²; на мочажинах эти показатели меньше: 0,05–0,09 и 0,80–1,60 кг/см² соответственно.

В качестве примера в табл. 1 приведены прочностные и гидрофизические характеристики некоторых микроландшафтов олиготрофных болот.

Прочность мерзлой торфяной залежи зависит от ее влагосодержания: чем оно выше, тем прочнее мерзлый слой. При полном влагонасыщении ($W = 94–96$ %) прочность мерзлого сфагнового очеса достигает 32–36 кг/см².

Таблица 1

Прочностные и гидрофизические характеристики микроландшафтов олиготрофных болот

Микроландшафт	Мощность деятельного слоя, см	Уровень воды, см	Сопротивление, кг/см ²	
			τ	τ_b
Сфагново-кустарничково-сосновый	54	53	0,180	2,38
Сфагново-кустарничковый, облесен	49	42	0,140	1,96
Сфагново-пушицево-осоковый	25	17	0,090	1,69
Сфагново-пушицево-шейхцериевый	16	15	0,025	0,61
Грядово-мочажинный, гряда мочажина	44	35	0,17/0,090	1,87/1,55

Несущая способность болота

Генетическая классификация болот согласована нами с отраслевой инженерной классификацией торфяных оснований [Строительные..., 1981; Справочник..., 1982]. Согласно последней, болота в зависимости от характера передвижения по ним строительной техники делятся на три типа:

I — болота, допускающие неоднократное передвижение техники с удельным давлением 0,2–0,3 кг/см² или работу с помощью средств, обеспечивающих снижение τ_b на поверхность залежи до 0,2 кг/см²;

II — болота, допускающие работу и передвижение техники только по щитам, сланям или дорогам, обеспечивающим снижение τ_b на поверхность залежи до 0,1 кг/см²;

III — болота, заполненные растекающимся торфом и водой, допускающие работу только техники, установленной на понтонах.

В качестве примера приведен фрагмент классификации группы микроландшафтов по характеру передвижения технических средств (табл. 2).

Таблица 2

Фрагмент классификации группы микроландшафтов мохово-лесной группы по характеру передвижения технических средств

II тип	I тип	II тип	I тип	III тип
Сфагново-сосново-кустарничковый	Сфагново-кустарничково-сосновый	Сфагново-пушицево-сосновый	Сфагново-кустарничково-кедровый	Сфагново-осоково-шейхцериевый

Несущая способность торфяной залежи (b) рассчитывается по формуле

$$b = b_c + b_{cp} / (L_o / F) \text{ (кг/см}^2\text{)},$$

где b_c — сопротивление торфа на сжатие, кг/см²; b_{cp} — сопротивление на срез, кг/1 пог. см периметра опорной площади; F — опорная площадь машины, см²; L_o — длина периметра опорной площади, см.

Проходимость гусеничных машин по болоту в теплый период года должна удовлетворять общеизвестному требованию:

$$Q \leq 0,76 \text{ и } Z_o \leq 0,7K_M,$$

где Q — удельное давление машины на поверхность болота, кг/см²; Z_o — осадка залежи под массой машины, см; K_M — клиренс гусеничной машины, см.

В холодный период года проходимость техники по болотам существенно улучшается из-за наличия мерзлого слоя, прочность которого в десятки раз больше, чем талого слоя залежи.

Наличие индивидуальных связей прочностных характеристик по глубине торфяной залежи и типов болотных микроландшафтов открывает возможности практического применения оценки проходимости различных видов технических средств по болотам.

Опыт применения беспилотных летательных аппаратов для оценки проходимости болот

Использование наземных методов исследования болот для выбора оптимальных трасс — это длительный, трудоемкий и дорогостоящий процесс, порой осложненный наличием непроходимых участков. Поэтому использование дистанционных методов, в том числе с использованием БПЛА, позволяющих оперативно получить съемку исследуемого участка, является приоритетным.

Беспилотные летательные аппараты большей частью используют для мониторинга болот, изучения экологических процессов, оценки объема торфа, определения параметров микрорельефа [Шахматов, Орлов, 2017], однако аэросъемка для исследования болот с целью выбора оптимальных трасс ранее не проводилась.

Дешифрируя полученные с БПЛА данные, можем получить электронную типологическую карту болотного массива с выделением микроландшафтов и элементов гидрографической сети. Оператор выбирает оптимальный путь посредством оценки различных вариантов трассы, сообразуясь с удельным давлением, оказываемым на залежь конкретным техническим средством.

В качестве примера рассматривается выбор оптимальных путей передвижения на участке Ловозерского болота (Кольский полуостров, река Вирма, рис. 1), которое является типичным болотным массивом для зоны бугристых болот европейской территории России [Батуев, Калюжный, 2018].



Рис. 1. Участок Ловозерского болота (Кольский полуостров, река Вирма), июнь 2019 г.

Плоскобугристо-топяной микроландшафт представлен плоскими мерзлыми буграми и топиями. Поверхность бугров плоская, склоны крутые, высота над поверхностью понижений составляет 0,7–1,2 м, реже — до 2,5 м. Микрорельеф поверхности бугров слабокочковатый, на буграх господствуют олиготрофные мохово-лишайниково-кустарничковые сообщества, в топиях — мезотрофные сфагново-осоково-пушицевые. Бугры разделены ложбинами, малопроточными и транзитными топиями.

В работе был использован квадрокоптер DJI Phantom 3 с программным обеспечением DJI Go для управления процессом съемки, программное обеспечение Agisoft Photoscan и Golden Software Surfer для обработки полученных материалов.

Съемка производилась в режиме зависания и контролировалась по GPS: высота полета — 30 м, продольное перекрытие снимков — 75 %, поперечное перекрытие — 80 %.

Погодные условия: температура воздуха — + 10 °С, скорость ветра — 2 м/с, облачность — 8/10 баллов. В результате было получено 270 снимков, обработанных по авторской методике, которая

адаптирована для болот. Процедура обработки состояла из выравнивания изображений (с использованием опорных точек), построения плотного облака, создания текстуры и ортофотоплана местности на точной геодезической основе (рис. 2).

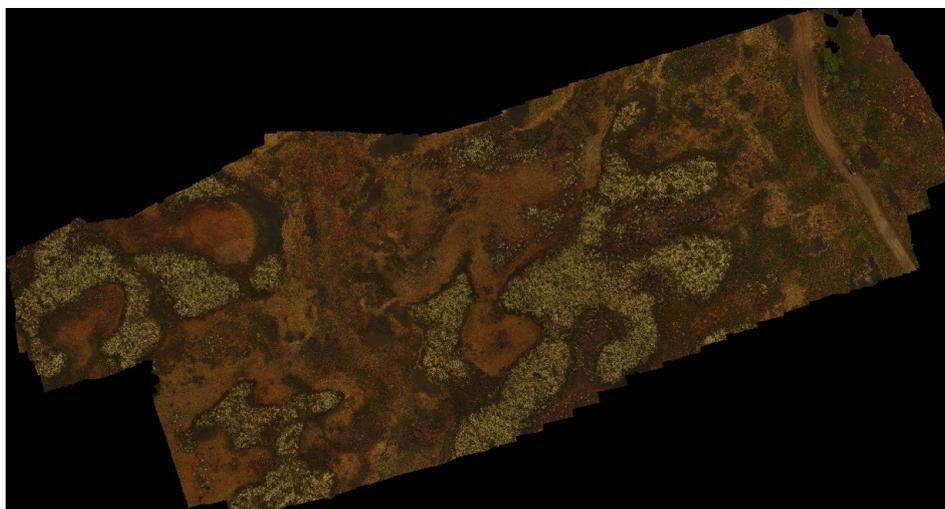


Рис. 2. Ортофотоплан участка болота с выделением элементов микрорельефа

На ортофотоплане легко выделяются болотные сообщества с травянистой, кустарниковой и древесной растительностью, а также обводненные проточные топи с отметками поверхности ниже 153,8 м абс. С помощью фотограмметрических методов создана цифровая модель рельефа (ЦМР) болота, на которой определяется расчлененность микрорельефа и строится сетка стока болотных вод (рис. 3). При помощи встроенных алгоритмов используемого программного обеспечения производится визуализация локальных водосборов и тальвегов микроручейковой сети, что даёт возможность более аргументированно задать маршрут движения транспорта по болотному массиву, используя водоразделы или наименее обводненные участки (рис. 4). Построенные продольные профили по заданному маршруту позволяют оценить изменчивость высот по трассе (рис. 5).

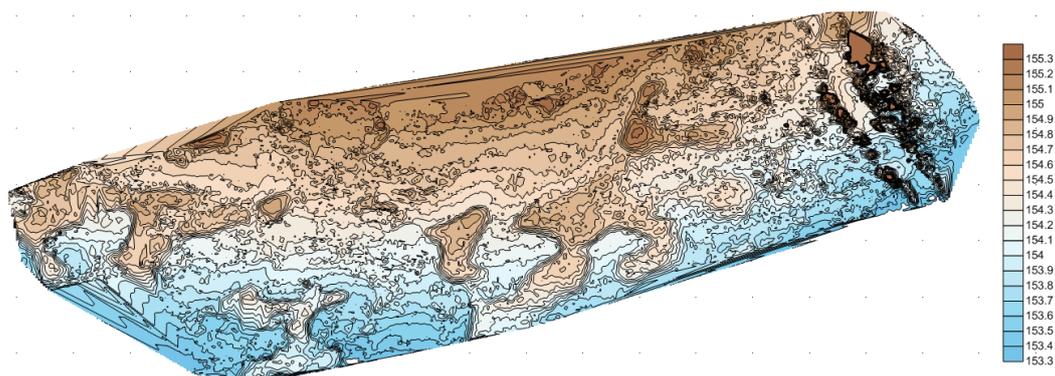


Рис. 3. План участка болота с горизонталями (основные горизонтالي проведены через 0,1 м)

Смоделируем задачу: транспортировка груза по маршруту (пункты 1–2). На рис. 5 представлены конкурирующие варианты прокладки маршрута для преодоления участка болотного массива: на маршруте А-А, наиболее очевидном, после дешифровки выявлены элементы микроручейковой сети; маршрут В-В предполагает наличие более выраженного рельефа с буграми и перепадом высот до 0,6 м; маршрут С-С выглядит наиболее оптимальным, совмещает спокойный рельеф и отсутствие

препятствий в виде обводненных участков и тальвегов микроручейковой сети. Болотные воды после снеготаяния или дождя на бугре не задерживаются и стекают в транзитную мочажину с отметкой поверхности 153,7 м абс и ниже.

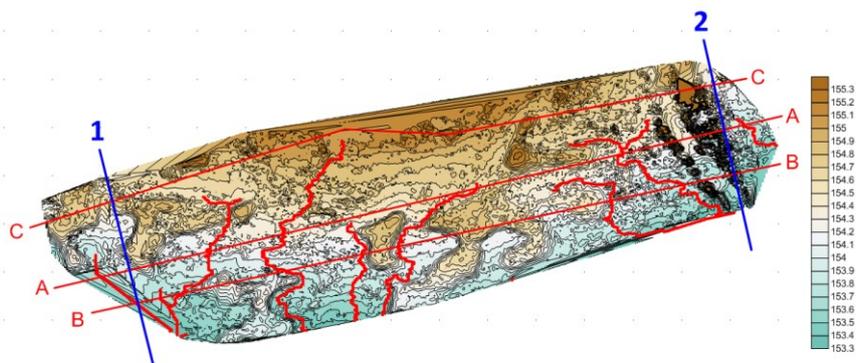


Рис. 4. Карта-план участка болота с выделением микроручейковой сети

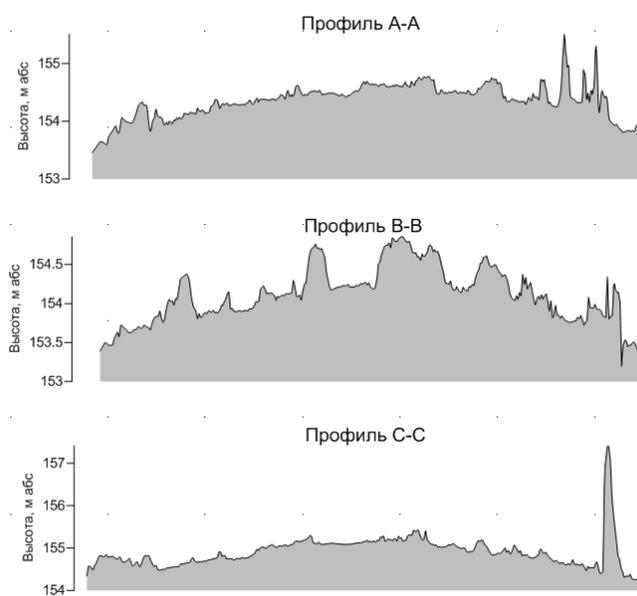


Рис. 5. Продольные профили А-А, В-В, С-С на участке Ловозерского болотного массива

По своему строению склон бугра близок к гряде грядово-мочажинного комплекса с предельным напряжением сдвигу $\tau = 0,17 \text{ кг/см}^2$ и сопротивлением зондированию $\tau_v = 1,87 \text{ кг/см}^2$ (см. табл. 1). В теплый период года талый слой залежи на склоне составляет 40–50 см и располагается на мерзлом основании, что усиливает несущую способность болота. По проходимости эту часть болота можно отнести к I типу, позволяющему транспорт тяжелой техники, усиление древесной гатью необходимо осуществить только при въезде на трассу.

Таким образом, результаты, полученные в ходе аэрофотосъемочных и дешифровальных работ, проведенных с применением имеющихся сведений о прочностных свойствах залежи и соотнесенных с ними паттернами (визуальными образами болотных микроландшафтов), могут быть применены при разработке (трассировке) обоснованного маршрута передвижения транспортных средств различных классов с последующей загрузкой маршрута в навигационные устройства операторов данных транспортных средств.

Список источников

1. Батуев В. И., Калюжный И. Л. Гидрологический режим и промерзание бугристых болот Европейского Севера России // Инженерные изыскания. 2018. Т. XII, № 9. С. 38–48.
2. Калюжный И. Л., Лавров С. А. Прочностные свойства торфяной залежи олиготрофных болот и их оценка при планировании и проведении транспортных операций, обеспечивающих аварийно-восстановительные работы на магистральных трубопроводах // Сборник работ по гидрологии. СПб.: Гидрометеиздат, 2002. № 25. С. 3–50.
3. Справочник по торфу / И. Ф. Ларгин [и др.]. М.: Недра, 1982. 760 с.
4. Строительные нормы и правила. СНиП-III-42-80. Правила производства и приемки работ. Магистральные трубопроводы. М.: Госстандарт, 1981. 80 с.
5. Шахматов К. Л., Орлов Т. В. Использование беспилотных летательных аппаратов для мониторинга восстанавливаемых болотных экосистем // Труды Инсторфа. 2017. № 16 (69). С. 11–18.

References

1. Batuyev V. I., Kalyuzhnyy I. L. *Gidrologicheskiy rezhim i promerzaniye bugristykh bolot Yevropeyskogo Severa Rossii* [Hydrological regime and freezing of hummocky bogs on the European North of Russia]. *Inzhenernyye izyskaniya* [Engineering Survey], 2018, Vol. 12, No. 9, pp. 38–48 (In Russ.).
2. Kalyuzhnyy I. L., Lavrov S. A. *Prochnostnyye svoystva torfyanoy zalezhi oligotrofnykh bolot i ikh otsenka pri planirovani i provedenii transportnykh operatsiy, obespechivayushchikh aviariynovosstanovitel'nyye raboty na magistral'nykh* [Strength properties of oligotrophic bogs peat deposits and its assessment in planning and carrying out transport operations providing emergency recovery work on main pipelines]. *Sbornik rabot po gidrologii* [Collection of works on hydrology]. Saint-Petersburg, Gidrometeoizdat, 2002, No. 25, pp. 3–50 (In Russ.).
3. Largin I. F., Korchunov S. S. Malkov L. M., Olenin A. S., Lazarev A. V. *Spravochnik po torfu* [Peat Handbook]. Moscow, Nedra, 1982, 760 p.
4. *Stroitel'nyye normy i pravila. SNiP-III-42-80. Pravila proizvodstva i priyemki rabot. Magistral'nyye truboprovody* [Building codes and regulations. SNiP-III-42-80. Rules of production and acceptance of works. Main pipelines]. Moscow, Gosstandart, 1981, 80 p.
5. Shakhmatov K. L., Orlov T. V. *Ispol'zovaniye bespilotnykh letatel'nykh apparatov dlya monitoringa vosstanavlivayemykh bolotnykh ekosistem* [Use of unnamed aerial vehicles for monitoring of restoration of abandoned peatlands]. *Trudy Instorfa* [Proceedings of Instorf], 2017, Vol. 69, No. 16, pp. 11–18 (In Russ.).

Информация об авторах

Л. С. Банщикова — кандидат географических наук, старший научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0002-5878-1458>;
И. Л. Калюжный — кандидат технических наук, зав. лабораторией, <https://orcid.org/0000-0000-0002-5178-6993>.

Information about the authors

L. S. Banshchikova — PhD (Geography), Senior Researcher, <https://orcid.org/0000-0002-5878-1458>;
I. L. Kalyuzhny — PhD (Engineering), Head of Laboratory, <https://orcid.org/0000-0000-0002-5178-6993>.

Статья поступила в редакцию 05.12.2021; одобрена после рецензирования 15.06.2022; принята к публикации 15.09.2022.
The article was submitted 05.12.2021; approved after reviewing 15.06.2022; accepted for publication 15.09.2022.

Научная статья
УДК 581.19*632.152
doi:10.37614/2949-1185.2022.1.2.015

ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ЛИГНИН В РАСТЕНИЯХ ЕЛОВЫХ И СОСНОВЫХ ЛЕСОВ В УСЛОВИЯХ ПРОМЫШЛЕННОГО ВОЗДУШНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Наталья Александровна Артемкина

Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия, n.artemkina@ksc.ru

Аннотация

Установлено изменение содержания фенольных соединений и лигнина в хвое/листьях шести видов растений, произрастающих в еловых и сосновых лесах Кольского полуострова, в том числе подверженных промышленному воздушному загрязнению (Cu, Ni) различной степени интенсивности. Полученные результаты свидетельствуют о том, что реакция на промышленное загрязнение в значительной степени зависит от вида растения и места произрастания. Одни виды растений адаптируются к повышенным антропогенным нагрузкам за счет повышения концентраций фенольных соединений и лигнина, другие, наоборот, снижают эти показатели. Такие изменения в многолетних органах растений (хвое/листьях) могут привести к изменению скорости разложения их опада, что может повлиять на функционирование экосистем, например, замедлить биогеохимические циклы элементов питания. Очень перспективным выглядит биохимический мониторинг вечнозеленого кустарничка водяники *Empetrum hermaphroditum* из-за его устойчивости к загрязнению и однозначной реакции на него как в еловых, так и в сосновых лесах.

Ключевые слова:

Picea obovata, *Pinus sylvestris*, мониторинг, промышленное загрязнение, фенольные соединения, лигнин, тяжелые металлы.

Финансирование:

работа выполнена в рамках государственного задания темы НИР № 1021051803679-9 и проекта НОЦ «Комплексные исследования лесов Мурманской области».

Original article

PHENOLICS AND LIGNIN IN PLANTS OF SPRUCE AND PINE FORESTS UNDER INDUSTRIAL AIR POLLUTION

Natalia A. Artemkina

Institute of North Industrial Ecology Problems of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia, n.artemkina@ksc.ru

Abstract

The changes in the content of phenolic compounds and lignin in the needles/leaves of six plant species growing in spruce and pine forests of the Kola Peninsula, including those exposed to industrial air pollution (Cu, Ni) of varying degrees of intensity, were established. The results obtained indicate that the reaction to industrial pollution largely depends on the type of plant and the place of growth. Some plant species adapt to increased anthropogenic loads by increasing concentrations of phenolic compounds and lignin, while others, on the contrary, reduce these indicators. Such changes in perennial needles/leaves of plants can lead to a change in the rate of decomposition of this litter, which can affect the functioning of the ecosystem (for example: slowing down the biogeochemical cycles of nutrients). Biochemical monitoring of *Empetrum hermaphroditum* looks very promising, because of its resistance to contamination and an unambiguous reaction to it in both spruce and pine forests.

Keywords:

Picea obovata, *Pinus sylvestris*, monitoring, industrial pollution, phenolic compounds, lignin, heavy metals

Funding:

This study was carried out as part of government contracts with Institute of Industrial Ecology Problems in the North number 1021051803679-9 as well as project of Scientific and educational center of the world level "Integrated research of forests of the Murmansk Region".

Введение

Основным антропогенным фактором, влияющим на условия произрастания растений в центральной части Мурманской области, является воздушное промышленное загрязнение, связанное с деятельностью Мончегорской площадки АО «Кольская горно-металлургическая компания» (КГМК) ПАО «ГМК

Норильский никель» (г. Мончегорск, 67°51'N 32°48'E). Промышленные выбросы (Ni, Cu, SO₂) служат одной из главных причин повреждения лесов [Kashulina et al., 2014]. Для лучшего понимания возможных механизмов адаптации лесных сообществ, испытывающих техногенные воздействия, необходимо комплексное изучение реакций растений-доминантов.

Брусника (*Vaccinium vitis-idaea* L.), черника (*V. myrtillus* L.) и вороника (*Empetrum hermaphroditum* Hager.) являются кустарничками-доминантами в напочвенном покрове северотаежных еловых и сосновых лесов. В подлеске повсеместно встречается береза пушистая (*Betula pubescens* Ehrh.). Химический состав хвои/листьев этих видов растений, а именно определение тяжелых металлов, наряду с хвоей/листьями лесобразующих пород — ели (*Picea obovata* L.) и сосны (*Pinus sylvestris* L.), широко используется в экологическом мониторинге. В более ранних исследованиях была установлена реакция на промышленное загрязнение для сосны [Афанасьева и др., 2010], ели и сосны [Сухарева, Лукина, 2014], сосны, черники, брусники, голубики (*Vaccinium uliginosum* L.), вороники и толокнянки (*Arctostaphylos uva-ursi* (L.) Spreng.) [Лянгузова, 2017], березы пушистой [Зверев, 2009].

Вторичные метаболиты имеют большое значение для выживания растений под действием абиотических факторов окружающей среды, в частности, в условиях загрязнения тяжелыми металлами. Фенольные соединения (флавоноиды, танины, лигнин и др.) — самый богатый класс вторичных метаболитов. С каждым годом увеличивается количество работ, подтверждающих, что фенольные соединения успешно выступают в качестве антиокислительных и антирадикальных соединений при усилении техногенной нагрузки, обусловленной накоплением тяжелых металлов [Role of secondary..., 2013; Carbon fluxes..., 2015]. Установлено, что увеличенная концентрация тяжелых металлов смещает баланс свободного радикального метаболизма к накоплению одной из активных форм кислорода (АФК) — H₂O₂, накопление высоких уровней АФК потенциально вредно для растительных клеток, вызывает повреждение ДНК, протеинов, липидов, пигментов и компонентов мембран, что, в свою очередь, приводит к окислительному стрессу. Антиокислительные свойства фенольных соединений позволяют им, жертвуя электронами, связывать свободные радикалы. Гидроксильные группы фенольных соединений инактивируют ионы металлов (например, железо, медь, никель), образуя хелатные комплексы, и подавляют реакцию Фентона, которая, как полагают, является самым важным источником АФК [Heavy metal-induced..., 2013; Role of secondary..., 2013]. Отдельно можно отметить повышение содержания лигнина в растениях при загрязнении тяжелыми металлами [Abiotic..., 2010; Cell wall..., 2015], однако все зависит от типа металла и вида растения [Abiotic..., 2010].

Нам известно, что накопление фенилпропаноидов является механизмом защиты от окислительного повреждения фотосинтетического аппарата в условиях стресса при загрязнении тяжелыми металлами [Abiotic..., 2010; Heavy metal-induced..., 2013; Role of secondary..., 2013; Carbon fluxes..., 2015; Cell wall..., 2015]. Поскольку содержание фенольных соединений зависит от концентраций тяжелых металлов, их можно использовать в качестве биомаркеров состояния окружающей среды вокруг металлургических предприятий, кроме того, фенилпропаноиды играют существенную роль в экосистемах [Plant phenolics..., 2013; Plant secondary..., 2016]. Действие абиотического стрессового фактора — загрязнения тяжелыми металлами — является причиной изменения их количественного и качественного состава [Mroz, Demczuk, 2010; Артемкина, 2010а, б, 2012; The effects..., 2012; Long-term..., 2013], что, в свою очередь, может повлиять на другие параметры экосистем [Plant-soil feedbacks..., 2013; Артемкина и др., 2018].

Целью данной работы являлось изучение особенностей изменения содержания лигнина, а также фенольных соединений (ФС) шести видов растений, отобранных на разных стадиях деградации еловых и сосновых лесов, вызванной воздушным промышленным загрязнением,

Материалы и методы

Еловые леса. Объектом исследований послужили многолетние хвоя/листья следующих растений: *Picea obovata*, *Betula pubescens*, *Vaccinium vitis-idaea*, *Vaccinium myrtillus*, *Empetrum hermaphroditum*, произрастающих в ельниках Мурманской области на разных стадиях их техногенной трансформации, обусловленной различным уровнем воздушного загрязнения выбросами медно-никелевого комбината «Североникель».

Расположение объектов исследования на территории Кольского полуострова: фоновая территория (200 км от комбината «Североникель», 67°29'N, 32°12'E), дефолирующие леса (30 км, 67°38'N, 32°41'E) и техногенное редколесье (7 км, 67°51'N, 32°47'E). Образцы фотосинтетических органов (хвоя/листья) растений были собраны в октябре 1996 г. в пятикратной повторности с каждого объекта исследования [Mass-loss..., 2017].

Сосновые леса. Объектом исследований послужили многолетние хвоя/листья следующих растений: *Pinus sylvestris*, *Betula pubescens*, *Vaccinium vitis-idaea*, *Vaccinium myrtillus*, *Empetrum hermaphroditum*, произрастающих в сосняках Кольского полуострова на разных стадиях их техногенной трансформации.

Расположение объектов исследования на территории Мурманской области: фоновая территория (110 км от медно-никелевого комбината «Североникель», 67°62'N, 30°32'E), дефолирующие леса (31 км, 67°38'N, 32°42'E) и техногенное редколесье (10 км, 67°49'N, 32°46'E). Образцы фотосинтетических органов (хвоя/листья) растений были собраны в сентябре 1997 г. в пятикратной повторности с каждого объекта исследования [Влияние..., 2019].

Определение фенольных соединений (ФС). Точную навеску измельченного сухого образца, равную 0,130 г, взвешивали в пробирке на 15 мл с завинчивающейся пробкой, прибавляли 2,5 мл 80 %-го этанола, встряхивали, оставляли на 2 часа при комнатной температуре. Экстракцию повторяли 4 раза, полученные извлечения объединяли и центрифугировали 10 мин при 2500 об/мин. Количественное определение суммы ФС в образцах проводили фотоколориметрическим методом с реактивом Фолина — Чокальтеу (Sigma). К 0,1 мл этанольного экстракта добавили 7 мл дистиллированной воды, тщательно перемешали, прибавили 0,2 мл реактива Фолина — Чокальтеу и 2 мл 20 %-го Na₂CO₃, тщательно перемешивали, выдерживали 30 мин. Снимали на фотометре КФК-3 (730 нм) в кюветах на 10 см. Расчет количества ФС проводили по калибровочным графикам, построенным по кверцетину.

Определение лигнина. Навеску 0,5 г измельченного сухого образца взвешивали (W1) в колбе на 250 мл, добавляли 100 мл раствора ЦТАБ (1 г цетилтриметиламмония бромида в 100 мл 0,5M H₂SO₄) и 6 капель 2-октанола (для предотвращения вспенивания). Кипятили полученную смесь в течение часа на песчаной бане. Образовавшуюся суспензию фильтровали под вакуумом через пористый фильтр (пор 100) с помощью насадки Вюрца и присоединенного водяного насоса. Полученные волокна 3 раза промывали 50 мл дистиллированной горячей водой и ацетоном до обесцвечивания фильтрата. Волокна помещали в стеклянные бюксы на 10 мл, сушили в течение 2 часов при температуре 105 °С, охлаждали и взвешивали. К сухому остатку добавляли 6 мл 72 %-й H₂SO₄, перемешивали и оставляли на 3 часа. Затем смесь снова фильтровали, промывали дистиллированной горячей водой и ацетоном, остаток помещали в стеклянные бюксы на 10 мл, высушивали в течение 2 часов при температуре 105 °С, охлаждали и взвешивали (W2), переносили в фарфоровые тигли и озоляли в течение 2 часов при температуре 550 °С, охлаждали и взвешивали (W3). Содержание лигнина (%) вычисляли по формуле

$$(W2 - W3) \cdot 100 / W1.$$

Статистическая обработка данных проведена с использованием пакета Statistica 7.

Результаты и обсуждение

Фенольные соединения. Сравнительная характеристика содержания ФС в доминирующих растениях ельников и сосняков представлена на рис. 1. Определили, что уровень содержания ФС в многолетних органах растений следующий, мг/г: листья *Vaccinium vitis-idaea* 97,2–138,5 > листья *Vaccinium myrtillus* 79,7–134,8 > хвоя *Picea obovata* 67,9–86,3 > хвоя *Pinus sylvestris* 39,4–57,8 > листья *Betula pubescens* 26,5–68,6 > листья *Empetrum hermaphroditum* 13,4–44,0. Таким образом, максимальное содержание ФС характерно для кустарничков рода *Vaccinium*, минимальное — для водяники *Empetrum hermaphroditum*. На основании данных, представленных на рис. 1, можно подчеркнуть биогеоценотическую изменчивость содержания ФС в растениях напочвенного покрова и березы.

Анализ данных показал, что концентрации ФС в листьях *Betula pubescens* ($p < 0,003$), *Vaccinium vitis-idaea* ($p < 0,007$), *Vaccinium myrtillus* ($p < 0,015$), *Empetrum hermaphroditum* ($p < 0,08$) сосновых лесов выше, чем еловых. Ранее мы установили, что растения сосновых лесов содержат примерно такое

же количество Ni и Cu, что и растения еловых лесов, за исключением вороники [Mass-loss..., 2017; Влияние..., 2019], поэтому дополнительным фактором влияния может быть световой режим биогеоценозов: в сосняках освещенность лучше, чем в ельниках, а ФС, в том числе лигнин, накапливаются под действием УФ-излучения [Фотохимические..., 2009; Abiotic..., 2010].

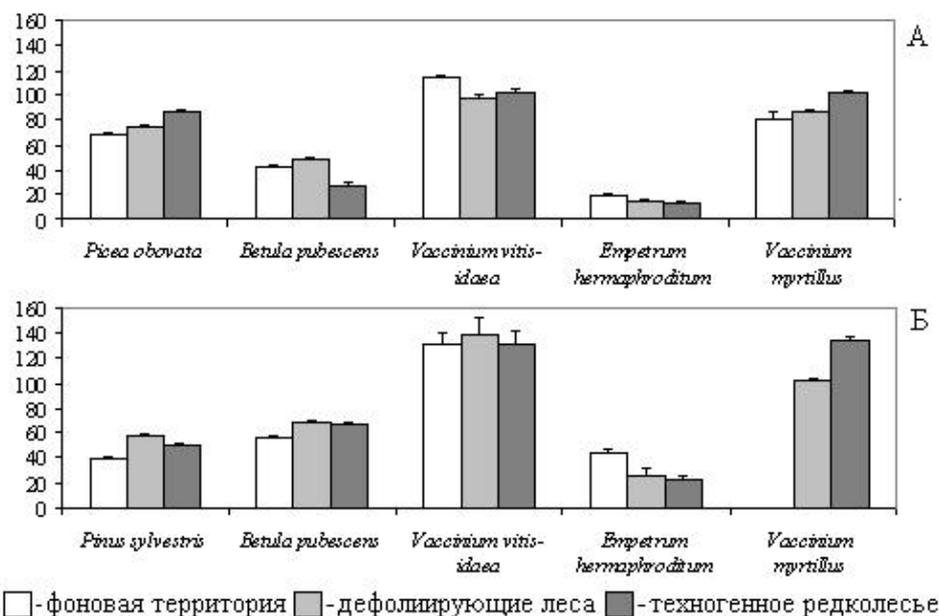


Рис. 1. Содержание фенольных соединений (мг/г) в различных видах растений еловых (А) и сосновых (Б) лесов, произрастающих в условиях антропогенного загрязнения различной интенсивности

В ельниках в хвое *Picea obovata* и листьях *Vaccinium myrtillus* происходит накопление ФС на загрязненных территориях по сравнению с фоном, а в листьях остальных растений, наоборот, отмечено снижение содержания этих соединений. В сосняках повышение концентраций ФС в техногенном редколесье по сравнению с фоном наблюдается в хвое *Pinus sylvestris*, листьях *Betula pubescens* и *Vaccinium myrtillus*. Только в листьях *Empetrum hermaphroditum* происходит достоверное снижение содержания ФС ($p < 0,05$) в обоих типах леса. Для некоторых растений (*Betula pubescens* в сосновых и еловых лесах; *Pinus sylvestris*) характерно повышение концентрации ФС в дефолирующих лесах, с последующим ее снижением на стадии техногенного редколесья. Ранее И. Л. Фуксман с соавторами установили такую закономерность для хвои *Pinus sylvestris*, подверженной воздействию промышленных поллютантов [Физиолого-биохимическая..., 1997]. Была установлена двухфазная реакция ФС растений на произрастание в условиях загрязнения. В первой фазе происходило усиление синтеза фенольных соединений, во второй (при дальнейшем увеличении концентраций поллютантов) наблюдалось угнетение метаболических процессов производства ФС, то есть рост содержания ФС в растениях может идти только до определенного уровня загрязнения тяжелыми металлами и для каждого растения этот уровень индивидуален.

Лигнин. По содержанию лигнина (%) в различных растениях (рис. 2) можно предложить следующий ряд: листья *Empetrum hermaphroditum* 36,4–44,1 > листья *Betula pubescens* 18,7–33,1 > хвоя *Pinus sylvestris* 18,2–21,4 ~ листья *Vaccinium myrtillus* 10,9–27,9 ~ хвоя *Picea obovata* 15,7–16,2 > листья *Vaccinium vitis-idaea* 11,7–15,1. При приближении к источнику загрязнения отмечено накопление лигнина в исходных образцах листьев *B. pubescens*, *V. myrtillus* и *E. hermaphroditum* в еловых лесах, а также *E. hermaphroditum* в сосновых лесах. Снижение его содержания в листьях *V. vitis-idaea* в еловых и сосновых лесах и в листьях *V. myrtillus* в сосновых лесах. В остальных случаях определенных тенденций в изменении количества лигнина в зависимости от интенсивности загрязнения не выявлено. Концентрации лигнина на стадии техногенного редколесья достоверно ($p < 0,05$) выше в листьях

B. pubescens и *V. myrtillus* в еловых лесах. На остальных стадиях техногенной трансформации обоих типов лесов явных отличий в содержании лигнина в различных растениях не установлено ($p > 0,05$). Известно, что при загрязнении тяжелыми металлами либо изменяется содержание лигнина, либо лигнин начинает действовать как абсорбирующая матрица для металлов.

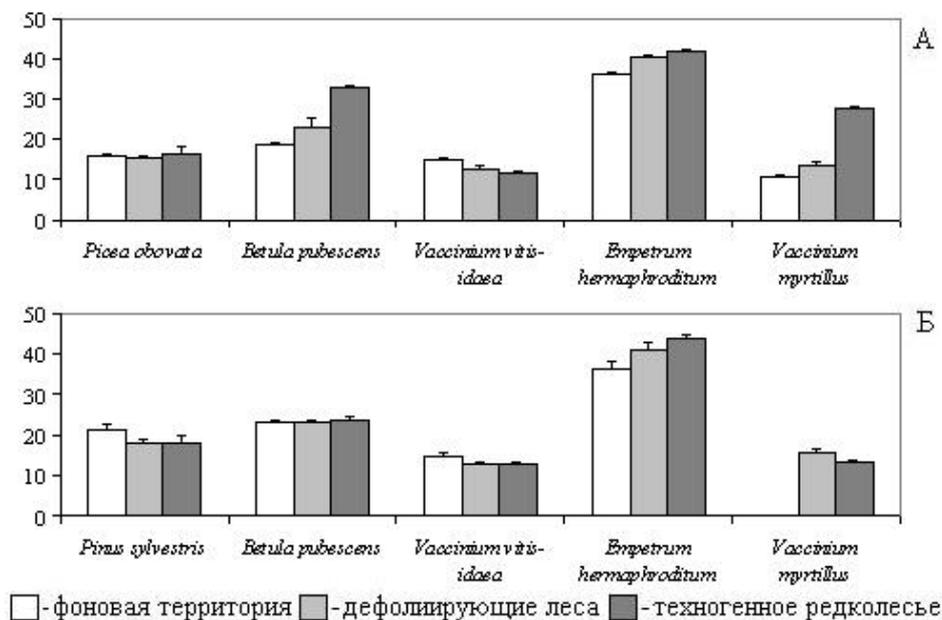


Рис. 2. Содержание лигнина (%) в различных видах растений еловых (А) и сосновых (Б) лесов, произрастающих в условиях антропогенного загрязнения различной интенсивности

Медь (Cu) увеличивает биосинтез лигнина за счет активизации деятельности биосинтеза лигниновых ферментов, таких как PAL [L-phenylalanine ammonia-lyase; L-фенилаланин-аммоний-лиаза (EC 4,3,1,24)] и CAD [cinnamyl-alcohol dehydrogenase; циннамил-алкоголь дегидрогеназа (EC 1,1,1,195)]. Другие металлы тоже могут влиять на накопление лигнина [Abiotic..., 2010; Lignins..., 2014]. На биосинтезе лигнина одновременно сказываются многие факторы окружающей среды, и при их наложении для различных растений могут проявляться совершенно противоположные эффекты (повышение или понижение содержания лигнина, а также отсутствие реакции на воздействие) [Abiotic..., 2010].

Заключение

Приведенные материалы свидетельствуют о том, что реакция на промышленное загрязнение в значительной степени зависит от вида растения и места его произрастания. Одни виды адаптируются к повышенным антропогенным нагрузкам за счет повышения концентраций фенольных соединений (хвоя *Picea obovata*, листья *Betula pubescens* в сосновых лесах и *Vaccinium myrtillus* в еловых и сосновых лесах) и лигнина (листья *Betula pubescens* в еловых и сосновых лесах, *Vaccinium myrtillus* в еловых лесах и *Empetrum hermaphroditum* в еловых и сосновых лесах), другие, наоборот, снижают содержание фенольных соединений (хвоя *Pinus sylvestris*, листья *Betula pubescens* в еловых лесах), *Empetrum hermaphroditum* в еловых и сосновых лесах) и лигнина (хвоя *Pinus sylvestris*, листья *Vaccinium vitis-idaea* в еловых и сосновых лесах), *Vaccinium myrtillus* в сосновых лесах). Изменение содержания фенольных соединений и лигнина в хвое/листьях многолетних растений может привести к изменению скорости разложения этого опада, что, в свою очередь, отразится на функционировании экосистем, например, замедлятся биогеохимические циклы элементов питания. Кустарничек *Empetrum hermaphroditum* из-за устойчивости к загрязнению и однозначной реакции на него как в еловых, так и сосновых лесах можно использовать в биохимическом мониторинге.

Список источников

1. *Артемкина Н. А., Орлова М. А., Лукина Н. В.* Микромозаика растительности и вариабельность химического состава L-горизонтов северотаежных ельников кустарничково-зеленомошных // *Лесоведение*. 2018. № 2. С. 97–106. doi:10.7868/S002411481802002X.
2. *Артемкина Н. А.* Особенности накопления фенольных соединений в *Empetrum hermaphroditum* HAGER, в различных экологических условиях // *Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы V Всерос. конф. с междунар. участием / под редакцией Н. Г. Базарновой, В. И. Маркина*. 2012. С. 499–501.
3. *Артемкина Н. А.* Содержание фенольных соединений в *V. vitis-idaea* L. сосновых лесов Кольского полуострова // *Химия растительного сырья*. 2010. № 3. С. 153–160.
4. *Артемкина Н. А.* Содержание фенольных соединений и элементный состав в *Vaccinium vitis-idaea* (Ericaceae) в еловых лесах Кольского полуострова в условиях техногенного загрязнения // *Растительные ресурсы*. 2010. Т. 46, № 2. С. 86–98.
5. *Афанасьева Л. В., Михайлова Т. А., Кашин В. К.* Состояние сосновых древостоев в условиях техногенного загрязнения в Республике Бурятия // *Растительные ресурсы*. 2010. Т. 46, № 2. С. 51–61.
6. Влияние аэротехногенного загрязнения на скорость разложения растительных остатков в сосновых лесах на северном пределе распространения / *Е. А. Иванова [и др.]* // *Лесоведение*. 2019. № 6. С. 533–546. doi:10.1134/S0024114819060044.
7. *Зверев В. Е.* Смертность и возобновление березы извилистой в зоне воздействия медно-никелевого комбината в период значительного сокращения выбросов: результаты 15-летнего мониторинга // *Экология*. 2009. № 4. С. 271–277.
8. *Лянгузова И. В.* Динамические тренды содержания тяжелых металлов в растениях и почвах при разном режиме аэротехногенной нагрузки // *Экология*. 2017. № 4. С. 250–260. doi:10.7868/S0367059717040114.
9. *Сухарева Т. А., Лукина Н. В.* Минеральный состав ассимилирующих органов хвойных деревьев после снижения уровня атмосферного загрязнения на Кольском полуострове // *Экология*. 2014. № 2. С. 97–104. doi:10.7868/S0367059714020085.
10. Физиолого-биохимическая индикация состояния сосны обыкновенной в связи с воздействием промышленных поллютантов / *И. Л. Фуксман [и др.]* // *Экология*. 1997. № 3. С. 213–217.
11. Фотохимические процессы в растениях на Севере и окружающая среда / *П. А. Кашулин [и др.]* // *Вестник МГТУ*. 2009. Т. 12, № 1. С. 137–142.
12. Abiotic and biotic stresses and changes in the lignin content and composition in plants / *J. C. Moura [et al.]* // *J. integrative plant biology*. 2010. Vol. 52, No. 4. P. 360–376. doi:10.1111/j.1744-7909.2010.00892.x.
13. Carbon fluxes between primary metabolism and phenolic pathway in plant tissues under stress / *S. Caretto [et al.]* // *Intern. J. Molecular Sci.* 2015. Vol. 16, No. 11. P. 26378–26394. doi:10.3390/ijms161125967.
14. Cell wall metabolism in response to abiotic stress / *H. Le Gall [et al.]* // *Plants*. 2015. Vol. 4, No. 1. P. 112–166. doi:10.3390/plants4010112.
15. Heavy metal-induced oxidative damage, defense reactions, and detoxification mechanisms in plants / *O. Sytar [et al.]* // *Acta physiologiae plantarum*. 2013. Vol. 35, No. 4. P. 985–999. doi:10.1007/s11738-012-1169-6.
16. *Kashulina G., Caritat P., Reimann C.* Snow and rain chemistry around the “Severonikel” industrial complex, NW Russia: Current status and retrospective analysis // *Atmospheric Environment*. 2014. Vol. 89. P. 672–682. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.03.008>.
17. Long-term effects of boron and copper on phenolics and monoterpenes in Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) needles / *A. Rummukainen [et al.]* // *Plant and soil*. 2013. Vol. 373. No. 1–2. P. 485–499. doi:10.1007/s11104-013-1817-7.
18. Mass-loss rates from decomposition of plant residues in spruce forests near the northern tree line subject to strong air pollution / *N. V. Lukina [et al.]* // *Environmental Science and Pollution Research*. 2017. Vol. 24, No. 24. P. 19874–19887. doi:10.1007/s11356-017-9348-z.
19. *Mroz L., Demczuk M.* Contents of phenolics and chemical elements in bilberry (*Vaccinium myrtillus* L.) leaves from copper smelter area (SW Poland) // *Polish J. Ecology* 2010. Vol. 58, No. 3. P. 475–486.

20. Physiological Mechanisms and Adaptation Strategies in Plants Under Changing Environment / R. Bhardwaj [et al.]; eds. P. Ahmad, M. R. Wani. New York: Springer Science; Business Media, 2014. P. 267–296. doi:10.1007/978-1-4614-8591-9_10.
21. Plant phenolics: Recent advances on their biosynthesis, genetics, and ecophysiology / V. Cheynier [et al.] // *Plant Physiology and Biochemistry*. 2013. Vol. 72. P. 1–20. <http://dx.doi.org/10.1016/j.plaphy.2013.05.009>.
22. Plant secondary metabolites: a key driver of litter decomposition and soil nutrient cycling / M. Chomel [et al.] // *J. Ecology*. 2016. Vol. 104, No. 6. P. 1527–1541. doi:10.1111/1365-2745.12644.
23. Plant-soil feedbacks: the past, the present and future challenges / W. H. Van der Putten [et al.] // *J. Ecology*. 2013. Vol. 101, No. 2. P. 265–76. doi:10.1111/1365-2745.12054.
24. Role of secondary metabolites and brassinosteroids in plant defense against environmental stresses / A. Bartwal [et al.] // *J. Plant Growth Regulation*. 2013. Vol. 32, No. 1. P. 216–232. doi:10.1007/s00344-012-9272-x.
25. The effects of simulated acid rain and heavy metal pollution on the mountain birch-autumnal moth interaction / T. van Ooik [et al.] // *Chemoecology*. 2012. Vol. 22, No. 4. P. 251–262. doi:10.1007/s00049-012-0114-x.

References

1. Artemkina N. A., Orlova M. A., Lukina N. V. Mikromozaika rastitel'nosti i variabel'nost' khimicheskogo sostava L-gorizontov severotayezhnykh yel'nikov kustarnichkovo-zelenomoshnykh [Microscale mosaic of vegetation and variability in chemical composition of subhorizon L in dwarf-shrub-moss spruce forests of the north taiga]. *Lesovedeniye* [Contemporary Problems of Ecology], 2018, No. 2, pp. 97–106 (In Russ.).
2. Artemkina N. A. Osobennosti nakopleniya fenol'nykh soyedineniy v *Empetrum hermaphroditum* HAGER, v razlichnykh ekologicheskikh usloviyakh [Features of the accumulation of phenolic compounds in *Empetrum hermaphroditum* HAGER, in various environmental conditions]. *Materialy V Vserossiyskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiyem "Novyye dostizheniya v khimii i khimicheskoy tekhnologii rastitel'nogo syr'ya"* [Materials of the V All-Russian Conference with International Participation "New advances in chemistry and chemical technology of plant raw materials"], 2012, pp. 499–501 (In Russ.).
3. Artemkina N. A. Soderzhaniye fenol'nykh soyedineniy v *V. vitis-idaea* L. sosnovykh lesov Kol'skogo poluostrova [The content of phenolic compounds in *V. vitis-idaea* L. pine forests of the Kola Peninsula]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of Plant Raw Material], 2010, No. 3, pp. 153–160 (In Russ.).
4. Artemkina N. A. Soderzhaniye fenol'nykh soyedineniy i elementnyy sostav v *Vaccinium vitis-idaea* (Ericaceae) v yelovykh lesakh Kol'skogo poluostrova v usloviyakh tekhnogenogo zagryazneniya [The content of phenolic compounds and elemental composition in *Vaccinium vitis-idaea* (Ericaceae) in the spruce forests of the Kola Peninsula under the technogenic pollution]. *Rastitel'nyye resursy* [Plant resources], 2010, Vol. 46, No. 2, pp. 86–98 (In Russ.).
5. Afanas'yeva L. V., Mikhaylova T. A., Kashin V. K. Sostoyaniye sosnovykh drevostoyev v usloviyakh tekhnogenogo zagryazneniya v Respublike Buryatiya [State of pine forest stands in conditions of technogenic pollution in the Republic of Buryatia]. *Rastitel'nyye resursy* [Plant resources], 2010, Vol. 46, No. 2, pp. 51–61 (In Russ.).
6. Ivanova Ye. A., Lukina N. V., Danilova M. A., Artemkina N. A., Smirnov V. E., Yershov V. V., Isayeva L. G. Vliyaniye aerotekhnogenogo zagryazneniya na skorost' razlozheniya rastitel'nykh ostatkov v sosnovykh lesakh na severnom predele rasprostraneniya [The effect of air pollution on the rate of decomposition of plant litter at the northern limit of pine forests]. *Lesovedeniye* [Contemporary Problems of Ecology], 2019, No. 6, pp. 533–546 (In Russ.).
7. Zverev V. Ye. Smertnost' i vozobnovleniye berezy izvilistoy v zone vozdeystviya medno-nikelevogo kombinata v period znachitel'nogo sokrashcheniya vybrosov: rezul'taty 15-letnego monitoringa [Mortality and recruitment of mountain birch (*Betula pubescens* ssp. *czerepanovii*) in the impact zone of a copper-nickel smelter in the period of significant reduction of emission: the results of 15-year monitoring]. *Ekologiya* [Russian Journal of Ecology], 2009, No. 4, pp. 271–277 (In Russ.).

8. Lyanguzova I. V. Dinamicheskiye trendy sodержaniya tyazhelykh metallov v rasteniyakh i pochvakh pri raznom rezhime aerotekhnogennoy nagruzki [Dynamic trends of heavy metal contents in plants and soil under different industrial air pollution regimes]. *Ekologiya* [Russian Journal of Ecology], 2017, No. 4, pp. 250–260 (In Russ.).
9. Sukhareva T. A., Lukina N. V. Mineral'nyy sostav assimiliruyushchikh organov khvoynykh derev'yev posle snizheniya urovnya atmosfernogo zagryazneniya na Kol'skom poluostrove [Mineral composition of assimilative organs of conifers after reduction of atmospheric pollution in the Kola Peninsula]. *Ekologiya* [Russian Journal of Ecology], 2014, No. 2, pp. 97–104 (In Russ.).
10. Fuksman I. L., Poykalaynen Ya. Shreders S. M., Kanyuchkova G. K., Chinenova L. A. Fiziologo-biokhimicheskaya indikatsiya sostoyaniya sosny obyknovennoy v svyazi s vozdeystviyem promyshlennykh pollyutantov [Physiological and biochemical indication of the state of Scots pine in connection with the impact of industrial pollutants]. *Ekologiya* [Russian Journal of Ecology], 1997, No. 3, pp. 213–217 (In Russ.).
11. Kashulin P. A., Kalacheva N. V., Artemkina N. A., Chernous S. A. Fotokhimicheskiye protsessy v rasteniyakh na Severe i okruzhayushchaya sreda [Photochemical processes in plants in the North conditions and the environment]. *Vestnik Murmanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Vestnik of MSTU], 2009, Vol. 12, No. 1, pp. 137–142 (In Russ.).
12. Moura J. C., Bonine C. A., de Oliveira F. V., Dornelas M. C., Mazzafera P. Abiotic and biotic stresses and changes in the lignin content and composition in plants. *Journal of integrative plant biology*, 2010, Vol. 52, No. 4, pp. 360–376, doi: 10.1111/j.1744-7909.2010.00892.x.
13. Caretto S., Linsalata V., Colella G., Mita G., Lattanzio V. Carbon fluxes between primary metabolism and phenolic pathway in plant tissues under stress. *International Journal of Molecular Sciences*, 2015, Vol. 16, No. 11, pp. 26378–26394, doi:10.3390/ijms161125967.
14. Le Gall H., Philippe F., Doman J. M., Gillet F., Pelloux J., Rayon C. Cell wall metabolism in response to abiotic stress. *Plants*, 2015, Vol. 4, No. 1, pp. 112–166, doi:10.3390/plants4010112.
15. Sytar O., Kumar A., Latowski D., Kuczynska P., Strzałka K., Prasad M. N. Heavy metal-induced oxidative damage, defense reactions, and detoxification mechanisms in plants. *Acta physiologiae plantarum*, 2013, Vol. 35, No. 4, pp. 985–999, doi:10.1007/s11738-012-1169-6.
16. Kashulina G., Caritat P., Reimann C. Snow and rain chemistry around the “Severonikel” industrial complex, NW Russia: Current status and retrospective analysis. *Atmospheric Environment*, 2014, Vol. 89, pp. 672–682, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.03.008>.
17. Rummukainen A., Julkunen-Tiitto R., Ryyppö A., Kaunisto S., Kilpeläinen J., Lehto T. Long-term effects of boron and copper on phenolics and monoterpenes in Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) needles. *Plant and soil*, 2013, Vol. 373, No. 1–2, pp. 485–499, doi:10.1007/s11104-013-1817-7.
18. Lukina N. V., Orlova M. A., Steinnes E., Artemkina N. A., Gorbacheva T. T., Smirnov V. E., Belova E. A. Mass-loss rates from decomposition of plant residues in spruce forests near the northern tree line subject to strong air pollution. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, Vol. 24, No. 24, pp. 19874–19887, doi:10.1007/s11356-017-9348-z.
19. Mroz L., Demczuk M. Contents of phenolics and chemical elements in bilberry (*Vaccinium myrtillus* L.) leaves from copper smelter area (SW Poland). *Polish Journal of Ecology* 2010, Vol. 58, No. 3, pp. 475–486.
20. Bhardwaj R., Handa N., Sharma R., Kaur H., Kohli S., Kumar V., Kaur P. Lignins and abiotic stress: An overview. *Physiological Mechanisms and Adaptation Strategies in Plants Under Changing Environment*. New York, Springer Science+Business Media 2014, pp. 267–296, doi:10.1007/978-1-4614-8591-9_10.
21. Cheynier V., Comte G., Davies K. M., Lattanzio V., Martens S. Plant phenolics: Recent advances on their biosynthesis, genetics, and ecophysiology. *Plant Physiology and Biochemistry*, 2013, Vol. 72, pp. 1–20, <http://dx.doi.org/10.1016/j.plaphy.2013.05.009>.
22. Chomel M., Guittonny-Larchevêque M., Fernandez C., Gallet C., DesRochers A., Paré D., Jackson B. G., Baldy V. Plant secondary metabolites: a key driver of litter decomposition and soil nutrient cycling. *Journal of Ecology*, 2016, Vol. 104. No. 6, pp. 1527–1541, doi:10.1111/1365-2745.12644.

23. Van der Putten W. H., Bardgett R. D., Bever J. D., Bezemer T. M., Casper B. B., Fukami T., Kardol P., Klironomos J. N., Kulmatiski A., Schweitzer J. A., Suding K. N., Van de Voorde T. F., Wardle D. A. Plant-soil feedbacks: the past, the present and future challenges. *Journal of Ecology*, 2013, Vol. 101, No. 2, pp. 265–276, doi:10.1111/1365-2745.12054.
24. Bartwal A., Mall R., Lohani P., Guru S. K., Arora S. Role of secondary metabolites and brassinosteroids in plant defense against environmental stresses. *Journal of Plant Growth Regulation*, 2013, Vol. 32, No. 1, pp. 216–232, doi:10.1007/s00344-012-9272-x.
25. van Ooik T., Rantala M. J., Salminen J. P., Yang S., Neuvonen S., Ruuhola T. The effects of simulated acid rain and heavy metal pollution on the mountain birch–autumnal moth interaction. *Chemoecology*, 2012, Vol. 22, No. 4, pp. 251–262, doi:10.1007/s00049-012-0114-x.

Информация об авторе

Н. А. Артемкина — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0003-0350-0783>.

Information about the author

N. A. Artemkina — PhD (Chemistry), Senior Researcher, <https://orcid.org/0000-0003-0350-0783>.

Статья поступила в редакцию 07.05.2022; одобрена после рецензирования 03.08.2022; принята к публикации 24.09.2022.
The article was submitted 07.05.2022; approved after reviewing 03.08.2022; accepted for publication 24.09.2022.

Научная статья
УДК 581.52
doi:10.37614/2949-1185.2022.1.2.016

ОТЛИЧИЯ ФЛОРЫ И РАСТИТЕЛЬНОСТИ ГОЛЬЦОВО-ПУСТЫННОГО И ГОРНО-ТУНДРОВОГО ПОЯСОВ НА ПРИМЕРЕ ХИБИНСКИХ И ЛОВОЗЕРСКИХ ГОР (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)

**Алена Дмитриевна Данилова^{1✉}, Наталья Евгеньевна Королева²,
Александр Борисович Новаковский³**

^{1, 2}Полярно-альпийский ботанический сад-институт имени Н.А. Аврорина Кольского научного центра РАН

³Институт биологии КомиНЦ УрО РАН

¹daniovalona@yandex.ru[✉]

²flora012011@yandex.ru

³novakovsky@ib.komisc.ru

Аннотация

В дополнение к имеющимся данным по дифференциации флоры гольцовых пустынь и горных тундр Хибинских и Ловозерских гор синтаксономический анализ растительности с использованием NMS-ординации также показал различие между поясами и дал возможность разграничить кустарничковые и лишайниковые сообщества и травяные и мелкотравно-моховые приснеговые сообщества в пределах горных тундр.

Ключевые слова:

гольцовые пустыни, горно-тундровый пояс, NMS-ординация, классификация Браун-Бланке, растительность, Хибинские горы, Кольский полуостров

Финансирование:

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-14-20002, <https://rscf.ru/project/22-14-20002>. Благодарим рецензентов за тщательный анализ статьи и высказанные ценные замечания.

Original article

DIFFERENTIATION OF FLORA AND VEGETATION OF THE TUNDRA AND FJELL FIELD IN Khibiny AND LOVOZERO MASSIF (KOLA PENINSULA)

Alyona D. Danilova^{1✉}, Natalia E. Koroleva², Alexander B. Novakovsky²

^{1, 2}*Avrors Polar-Alpine Botanical Garden-Institute of Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*

³*Institute of Biology, Komi Scientific Center, Ural Branch, Russian Academy of Sciences*

¹daniovalona@yandex.ru[✉]

²flora012011@yandex.ru

³novakovsky@ib.komisc.ru

Abstract

As it was earlier supported by flora differences, the syntaxonomic analysis of fjell field and tundra vegetation in Khibiny and Lovozero Mountains with use of NMS ordination also showed the difference between the belts, as well as differentiation within the tundra belt between dwarf shrub and lichens-dominated vegetation and grass and grass-and-moss snowbed communities.

Keywords:

fjell field, mountain tundra belt, NMS ordination, Braun-Blanquet classification, vegetation, Khibiny Massif, Kola Peninsula

Funding:

This study was carried out as project of the Russian Science Foundation, grant number 22-14-20002, <https://rscf.ru/project/22-14-20002>. Thanks to the reviewers for valuable comments.

Введение

Растительный покров Арктики особенно чутко реагирует на климатические изменения. Рубежи природных зон и поясов, особенно северный и верхний предел леса и сомкнутой тундровой растительности — это важнейшие природные объекты, на которых изучают и фиксируют реакцию арктических экосистем на происходящие климатические изменения. В Хибинах в последние десятилетия активно изучается подъем верхней границы леса [Демин, 2012; Upward treeline..., 2022 и др.]. Гораздо в меньшей степени изучены пояса выше древесной растительности в горной Арктике, хотя

такие знания необходимы, в частности, для изучения реакции экосистем на климатические изменения, так как при малой протяженности поясов изменения в составе растительности и расположении их границ происходят быстрее, чем в зональных тундровых сообществах на равнине,

Выше древесной растительности в самых высоких горах Кольского полуострова — Хибинских и Ловозерских — выражены пояса горных тундр и гольцовых пустынь, которые являются наиболее протяженными, например, в Хибинах они занимают 39 % общей площади горного массива [Алексеев и др., 2017]. Природные условия в гольцовых пустынях наиболее суровые: по данным метеостанции «Фосагро», расположенной на высоте 1075 м над уровнем моря (далее приводится высота в метрах над уровнем моря), среднегодовая температура $-3,3$ °С, средняя температура в месяцы с положительными температурами (май-сентябрь) — $5,1$ °С. В арктических тундрах Западного Шпицбергена, по данным метеостанции Баренцбург, средняя температура в такие месяцы более чем в два раза выше ($12,1$ °С) [Möller, 2000].

Относительно разделения поясов гольцовых пустынь и горных тундр существуют разные точки зрения: одни ботаники, начиная с конца XIX века, выделяют пояс несомкнутой растительности, отличая его от горно-тундрового [Аврорин и др., 1936; Раменская, 1983; Куваев, 1985 и др.], другие рассматривают пояс несомкнутой растительности как часть горно-тундрового [Мишкин, 1953; Шляков, 1961; Костина, 2001 и др.].

Основная особенность пояса гольцовых пустынь — несомкнутый характер растительности и преобладание каменистых и щебнистых поверхностей [Горчаковский, 1966, 1975; Куваев, 1985, 2006]. Фитоценозы занимают 5–10 % площади, а в их составе преобладают мохообразные и лишайники. Растительность горных тундр, в отличие от гольцовых пустынь, имеет в основном сомкнутый характер, преобладающую долю составляют кустарники и кустарнички, травяные сообщества занимают небольшую площадь, мохообразные и лишайники образуют напочвенный покров разной степени сомкнутости.

Цель статьи — определить, как и насколько различаются флора и растительность поясов выше границы древесной растительности, то есть гольцовых пустынь и горных тундр.

Объекты и методы

Гольцовые пустыни (холодные гольцовые пустыни) встречаются в самых высоких горах Кольского полуострова, в том числе в Хибинских и Ловозерских, на высоте 900–1200 м, горно-тундровый пояс — на высоте от 500 до 900 м. Различия между поясами как по флористическим, так и по геоботаническим данным рассматривали на примере Хибинских гор и Ловозерских гор, так как флора и растительность здесь наиболее полно изучены. Характеристика флоры выполнена по результатам хорологического анализа [Королева и др., 2021]. Анализ поясной растительности проведен с помощью метода Брауна-Бланке: 90 геоботанических описаний в 7 ассоциациях гольцовых пустынь [Данилова и др., в печати] и 129 описаний в 13 ассоциациях горно-тундрового пояса [Королева, 1990, 2001; Синтаксономия..., 2019].

Для анализа соотношения между сообществами ассоциаций и их взаимного распределения использовали метод неметрического многомерного шкалирования (NMS) в программе ExStatR [Новаковский, 2016], в качестве меры сходства/расстояния — коэффициент Сьеренсена — Чекановского.

Названия видов сосудистых растений приведены на основе базы таксономических данных «Всемирная флора онлайн» [An Online Flora..., 2021], мохообразных — по спискам, составленным М. С. Игнатовым с соавторами [Check-list of mosses..., 2006] и Н. А. Константиновой с коллегами [Checklist of liverworts..., 2009]; лишайников — по [Lichen-forming..., 2004].

Результаты и обсуждение

Флора сосудистых растений поясов гольцовых пустынь и горных тундр

Флора пояса рассматривается как одна из высших ступеней иерархии парциальных флор на уровне макрэкотопа [Юрцев, Сёмкин, 1980] или как локальная флора [Секретарёва, 2011].

Анализ биогеографических элементов в парциальных флорах поясов горных тундр и гольцовых пустынь в Хибинских и Ловозерских горах показал различия между ними [Королева и др., 2021].

Флора горных тундр (192 вида) почти в 3 раза богаче таковой гольцовых пустынь (70 видов). В горных тундрах арктическая фракция (включая арктические, аркто-альпийские и аркто-гольцовые виды) составляет 43 %, гипоарктическая (включая гипоарктические и гипоарктогорные) — 27 %, бореальная (включая арктобореальные, арктобореально-монтанные, бореальные, бореально-монтанные и бореально-неморальные виды) — 26 %, полизональная — 4 %.

В гольцовых пустынях преобладает арктическая фракция (65 %), гипоарктическая составляет 21 %, арктобореальная (включая арктобореально-монтанную) — 4 %, полизональная — 10 % (рис. 1). Соотношение фракций во флорах поясов соответствует различиям между арктическим и гипоарктическим типами флоры, что подтверждает дифференциацию поясов.

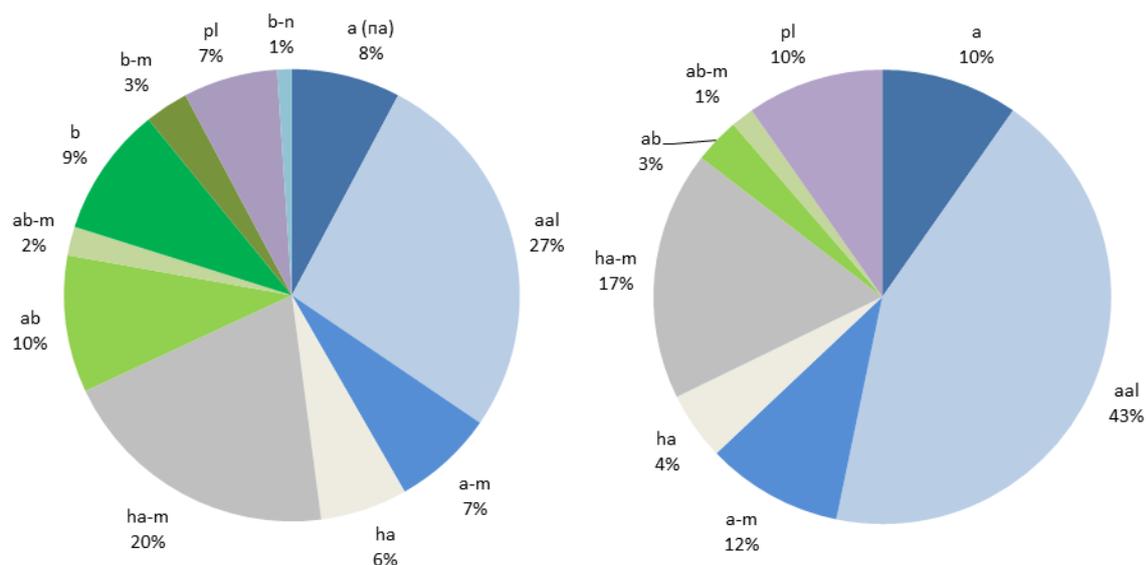


Рис. 1. Соотношение широтных элементов во флоре горно-тундрового пояса (слева) и пояса гольцовых пустынь (справа). Широтные элементы [цит. по: Королева и др., 2021, с. 29]: а — арктические; па — почти арктические; aal — арктоальпийские; а-м — мета-арктические (аркто-гольцовые); ha — гипоарктические; ha-m — гипоаркто-монтанные; b — бореальные; ab — аркто-бореальные; ab-m — аркто-бореально-монтанные; b-m — бореально-монтанные; pl — полизональные; n-b — неморально-бореальные виды

Синтаксономическая структура растительности пояса гольцовых пустынь

Краткая характеристика ассоциаций приводится по следующему плану: диагностические виды, состав и структура, экология и распространение.

Пояс гольцовых пустынь. Асс. *Andreaea rupestris* — *Racomitrium microcarpi* ass. nov. prov (*Andr. Rup.* — *Rac. Micr.*).

Диагностические виды (ДВ): *Andreaea rupestris*, *Bucklandiella microcarpa* (д — доминант). Основу сообществ составляют мхи *Andreaea rupestris*, *Bucklandiella microcarpa* и *Racomitrium lanuginosum*. Из лишайников наиболее обычны листоватые *Cetraria islandica*, *Cetrariella delisei* и кустистый *Stereocaulon alpinum*. Моховые подушки с отдельными лишайниками и единичными сосудистыми растениями расположены вблизи снежных пятен, не тающих до конца июля, на мелком и среднем щебне, на высоте от 1000 до 1050 м н. ур. м.

Асс. *Racomitrium lanuginosum* — *Flavocetrarietum nivalis* ass. nov. prov (*Rac. Lan.* — *Flav. niv.*).

ДВ: *Alectoria ochroleuca*, *Flavocetraria nivalis*, *F. cucullata*, *Racomitrium lanuginosum*, *Saxifraga oppositifolia*. Преобладают и создают серо-беловатый аспект лишайники из группы диагностических видов. Мохово-лишайниковые несомкнутые сообщества с единичными травами и кустарничками наиболее типичны и широко распространены в бесснежных и малоснежных местообитаниях на плато и вершинах, на высоте от 920 до 1070 м н. ур. м.

Асс. *Cetrariello delisei* — *Racomitrium lanuginosi* ass. nov. prov (*Cetr. del.* — *Rac. lan.*).

ДВ: *Cetraria ericetorum*, *Cetrariella delisei*, *Flavocetraria nivalis* (д), *Racomitrium lanuginosum* (д), *Rhizocarpon geographicum*, *Stereocaulon alpinum*, *Umbilicaria cylindrica*, *U. hyperborean*. *U. proboscidea*. Эпилитные лишайники (накипной *Rhizocarpon geographicum* и листоватые *Umbilicaria cylindrica*, *U. hyperborea* и др.) сплошь покрывают мелкий и средний щебень, на нем располагаются мохово-лишайниковые подушки и на мелкоземме между щебнем — единичные виды сосудистых растений. Сообщества встречаются на высоте от 920 до 1070 м н. ур. м., в условиях мощного и плотного снегового покрова и вымокания субстрата, когда после таяния снега вода в сообществах стоит до начала июля.

Асс. *Anthelio* — *Luzuletum arcuatae* Nordh, 1928 (Anth. — Luz. arc.).

ДВ: *Anthelia juratzkana*, *Harrimanella hypnoides*, *Gymnomitrium concinnatum* (д), *G. corallioides*, *Marsupella apiculata*, *Micarea incrassata*, *Ochrolechia frigida*, *Pseudolophozia sudetica*. Сообщества из печеночников и корковых лишайников из группы диагностических видов, с единичными сосудистыми растениями и хионофобными кустистыми лишайниками, особенно распространены на высоких плато Ловозерских гор, на высоте от 800 до 1115 м н. ур. м., а также в Скандинавских горах, горах Шпицбергена и Гренландии, где возможно выделение ассоциаций-викариантов.

Асс. *Cetrariello delisei* — *Harrimanelletum hypnoidis* ass. nov. prov (*Cetr. del.* — *Harr.*).

ДВ: *Andreaea rupestris*, *Carex bigelowii*, *Cetrariella delisei*, *Gymnomitrium concinnatum*, *Harrimanella hypnoides*, *Huperzia arctica*, *Hymenoloma crispulum*, *Marsupella apiculate*. Отличия данной ассоциации от предыдущей — меньшее покрытие и постоянство печеночников и корковых лишайников, большее участие кустарничков и трав. Сообщества распространены в малоснежных участках, на щебнистых плато, на высоте от 825 до 1070 м н. ур. м.

Асс. *Racomitrio lanuginose* — *Dryadetum octopetalae* Telyatnikov 2010, вариант *inops* (*Rac.* — *Dryad.*, *inops*).

ДВ: *Antennaria dioica*, *Dryas octopetala*, *Festuca ovina*, *Vaccinium vitis-idaea* ssp. *minus*. Сообщества с большой долей кустарничков (*Dryas octopetala* — создает аспект во время цветения, *Salix polaris*, *Empetrum hermaphroditum*, *Phyllodoce coerulea* и *Vaccinium uliginosum*), а также граминоидов (*Festuca ovina* и *Juncus trifidus*). Сообщества расположены на малоснежных и хорошо дренированных участках горных склонов и окрайках плато, на высоте от 860 до 1000 м н. ур. м., имеют переходный характер к дриадово-лишайниковым горным тундрам.

Асс. *Flavocetrario nivalis* — *Caricetum bigelowii* ass. nov. prov (*Flav. niv.* — *Car. big.*).

ДВ: *Carex bigelowii*, *Juncus trifidus*, *Salix polaris*, *Sphenolobus minutus*. Основу сообществ формируют дерновины граминоидов *Carex bigelowii* и *Juncus trifidus*, лишайники и мхи расположены по краям и в самой куртине. Сообщества нечасто встречаются на окрайках плато и участках склонов с умеренным снежным покровом, на высоте от 850 до 1070 м н. ур. м.

Горно-тундровый пояс. Асс. *Arctoo alpinae* — *Empetretum hermaphroditi* (Zinserling 1935) Koroleva 1994 (Arc. — Emp.).

ДВ: *Arctous alpina*, *Ptilidium ciliare*. В сообществах часто выражен низкий ярус кустарничков (*Betula nana* и *Juniperus sibirica*), в кустарничковом ярусе преобладают *Arctous alpina*, *Empetrum hermaphroditum*, *Vaccinium uliginosum*; хорошо развит мохово-лишайниковый покров (*Barbilophozia lycopodioides*, *Dicranum* spp., *Pleurozium schreberi*, *Ptilidium ciliare*; *Cetraria islandica*, *Nephroma arcticum*, виды родов *Peltigera* и *Cladonia*). Сообщества встречаются в условиях умеренного снежного покрова и увлажнения на протяжении всего горно-тундрового пояса, на высоте от 500 до 800 м н. ур. м.

Асс. *Empetro* — *Betuletum nanae* Nordh. 1943 (Emp. — Bet.).

ДВ: *Betula nana*, *Cladonia stellaris*. В кустарничковом ярусе преобладают *Empetrum hermaphroditum* и *Betula nana*, последняя иногда формирует невысокий кустарниковый ярус. В лишайниковом ярусе — *Flavocetraria nivalis* и *Cladonia stellaris*. Сообщества на всем протяжении горно-тундрового пояса приурочены к выпуклым участкам склонов, где снежный покров не превышает 0,5 м, иногда отсутствует, встречаются на высоте от 500 до 800 м н. ур. м.

Асс. *Juncetum trifidi* Nordh. 1936 (Juncet.).

ДВ: *Juncus trifidus*. В сообществах преобладает *Juncus trifidus*, встречаются *Carex bigelowii*, *Festuca ovina*, *Empetrum hermaphroditum*, а в мохово-лишайниковом ярусе — обычные для приснеговых сообществ виды (*Cetraria islandica*, *Kiaeria starkei*, *Racomitrium microcarpon*, *Stereocaulon alpinum*).

Сообщества расположены вблизи снежников и на щебнистых осыпях, на всем протяжении горно-тундрового пояса, но в основном в средней и верхней частях, на высоте от 650 до 800 м н. ур. м.

Асс. *Carici bigelowii* — *Nardetum strictae* (Samuelsson 1916) Nordh. 1936 (Car. — Nard.).

ДВ: *Nardus stricta*, *Diphasiastrum alpinum*. Монодоминантные луговины с почти сомкнутым покровом *Nardus stricta*, также присутствуют *Carex bigelowii*, *Diphasiastrum alpinum*, *Persicaria vivipara*, *Solidago lapponica*. Сообщества располагаются в котловинах и ложбинах временных водотоков, в горно-тундровом поясе неподалеку от тающих снежников, на высоте от 400 до 650 м н. ур. м.

Асс. *Cassiopo* — *Salicetum herbaceae* (Fries 1913) Nordh. 1936 (Cass. — Sal.).

ДВ: *Harrimanella hypnoides*, *Salix polaris*, *Kiaeria starkei*. Сообщества со сплошным покровом из печеночников (*Anthelia juratzkana*, *Gymnomitrium* spp., *Marsupella* spp. и др.) и мхов (*Kiaeria starkei* и *Racomitrium* spp.), из сосудистых характерны *Anthoxanthum alpinum*, *Omalotheca supina*, *Persicaria vivipara*, *Sibbaldia procumbens* и *Veronica alpina*, из лишайников — *Solorina crocea* и *Stereocaulon alpinum*. Сообщества расположены около тающих снежников, в верхней части горно-тундрового пояса, на высоте от 650 до 800 м н. ур. м.

Асс. *Alectorio* — *Arctostaphyletum uvae-ursi* Dahl 1956 (Alect. — Arctost.).

ДВ: *Arctostaphylos uva-ursi*. Сообщества с упрощенной вертикальной и мозаичной горизонтальной структурой, где яркость не выражена и единственный доминант — *Arctostaphylos uva-ursi*. Лишайники *Flavocetraria nivalis* и *Alectoria ochroleuca* образуют прерывистый покров. Сообщества обычны на наиболее теплых склонах южной экспозиции, на вершинах невысоких моренных всхолмлений, где снежный покров тает в середине апреля — мае, что обуславливает более термофильный и хионофобный характер этих сообществ. Интервал высот — 450–500 м н. ур. м.

Асс. *Cetrarietum nivalis* Dahl 1956 (Cetr. niv.).

ДВ: *Flavocetraria nivalis*. Монодоминантные, гомотонные сообщества со сплошным покровом лишайников *Alectoria ochroleuca*, *A. nigricans*, *Cetraria ericetorum*, *Cladonia stellaris*, *Flavocetraria nivalis*, *Thamnotia vermicularis*. Мхи немногочисленны (*Polytrichum piliferum*, *Racomitrium lanuginosum*), как и сосудистые растения (*Diapensia lapponica*, *Empetrum hermaphroditum*, *Loiseleuria procumbens*, *Silene acaulis*, *Vaccinium uliginosum*, *V. vitis-idaea*). Сообщества широко распространены на вершинах невысоких гор, на склонах в верхней части горно-тундрового пояса — на высотах 650–800 м н. ур. м. и схожи с сообществами следующей ассоциации.

Асс. *Loiseleurio* — *Diapensietum* Nordh. 1943 (Lois. — Diap.).

ДВ: *Diapensia lapponica*, *Loiseleuria procumbens*, *Silene acaulis*. Вертикальная структура слабо выражена, горизонтальная — мозаичная. Растительный покров составлен в основном лишайниками *Flavocetraria nivalis*, *Cetraria islandica*, *Alectoria ochroleuca*, из мхов часто встречаются *Bucklandiella microcarpa* и *Racomitrium lanuginosum*, из сосудистых — диагностические виды ассоциации и *Carex bigelowii*, *Empetrum hermaphroditum*, *Festuca ovina*. Местообитания ассоциации — выпуклые бесснежные каменистые участки в верхней части горных склонов и на вершинах, на высотах 650–800 м н. ур. м. Ассоциация схожа с сообществами гольцовых пустынь из-за доминирования хионофобных лишайников.

Асс. *Festuco* — *Cetrarietum nivalis* Nordh. 1954 (Fest. — Cetr. niv.).

ДВ: *Festuca ovina*, *Cetraria islandica*. Моно- или олигодоминантные сообщества, характерными видами которых являются граминоиды *Festuca ovina*, *Carex bigelowii* и кустарничек *Empetrum hermaphroditum*. В мохово-лишайниковом покрове наиболее обычны *Bucklandiella microcarpa* и *Cetraria islandica*. Сообщества нечасто встречаются на высоте 650–800 м н. ур. м.

Асс. *Anthoxantho alpine* — *Deschampsietum flexuosae* Nordh. 1943 (Anth. — Desch.).

ДВ: *Avenella flexuosa*, *Anthoxanthum alpinum*. Облик сообществ формирует луговик *Avenella flexuosa*, при доминировании которого создается характерный красноватый аспект, особенно во время цветения и плодоношения. Постоянно присутствуют *Solidago lapponica* и *Vaccinium myrtillus*, *Carex bigelowii*, *Juncus trifidus*, *Phyllodoce caerulea*. В напочвенном покрове обычны *Kiaeria starkei* и *Barbilophozia lycopodioides*. Сообщества распространены неподалеку от снежников и долин ручьев, на высоте 550–600 м н. ур. м.

Асс. *Salici herbaceae* — *Caricetum bigelowii* Koroleva et Kopeina 2019 (Sal. — Caric.).

ДВ: *Alchemilla alpina*, *Cardamine bellidifolia*, *Carex bigelowii*, *Diplophyllum taxifolium*, *Lophozia wenzelii*. Кустарничково-травяные сообщества с довольно богатым видовым составом. Из сосудистых преобладают *Carex bigelowii*, *Salix herbacea*, из мохообразных — *Barbilophozia hatcheri*, *Diplophyllum taxifolium*, *Kiaeria starkei*. Встречен вид из Красной книги Мурманской области [2014] манжетка альпийская (*Alchemilla alpina*). Сообщества, как правило, небольших размеров, иногда имеют вид узких полос в 1–3 м шириной, вблизи водотоков располагаются неподалеку от тающих снежников, на высоте около 500 м н. ур. м., довольно рано освобождаются от снега.

Асс. *Hieracio alpina* — *Caricetum bigelowii* Koroleva et Kopeina 2019 (Hier. — Caric.).

ДВ: *Antennaria dioica*, *Carex bigelowii*, *Hieracium alpinum*. На горно-тундровых луговинах преобладают невысокие граминоиды и мезофитные травы и кустарнички (*Anthoxanthum alpinum*, *Avenella flexuosa*, *Carex bigelowii*, *Vaccinium myrtillus*), в разреженном нижнем подъярусе — *Salix reticulata*, *Dryas octopetala*, *Silene acaulis*, *Harrimanella hypnoides*. В лишайниково-моховом покрове — *Barbilophozia lycopodioides*, *Sanionia uncinata* и *Cetraria islandica*. Сообщества распространены на довольно крутых и сырых склонах разной экспозиции, вблизи тающих снежных пятен и водотоков, на высоте около 600 м н. ур. м.

Ординация растительных сообществ поясов гольцовых пустынь и горных тундр

Анализ расположения сообществ двух поясов с использованием NMS-ординации показал, что отчетливо отделяются друг от друга три группы: группа 1 в левой области диаграммы включает сообщества гольцовых пустынь, группы 2 и 3 в правой области — сообщества горно-тундрового пояса (кустарничковые и лишайниковые — группа 2 и мохово-травяные — группа 3) (рис. 2). На ординационной диаграмме отсутствуют отчетливые границы между ассоциациями, сообщества распределены континуально.

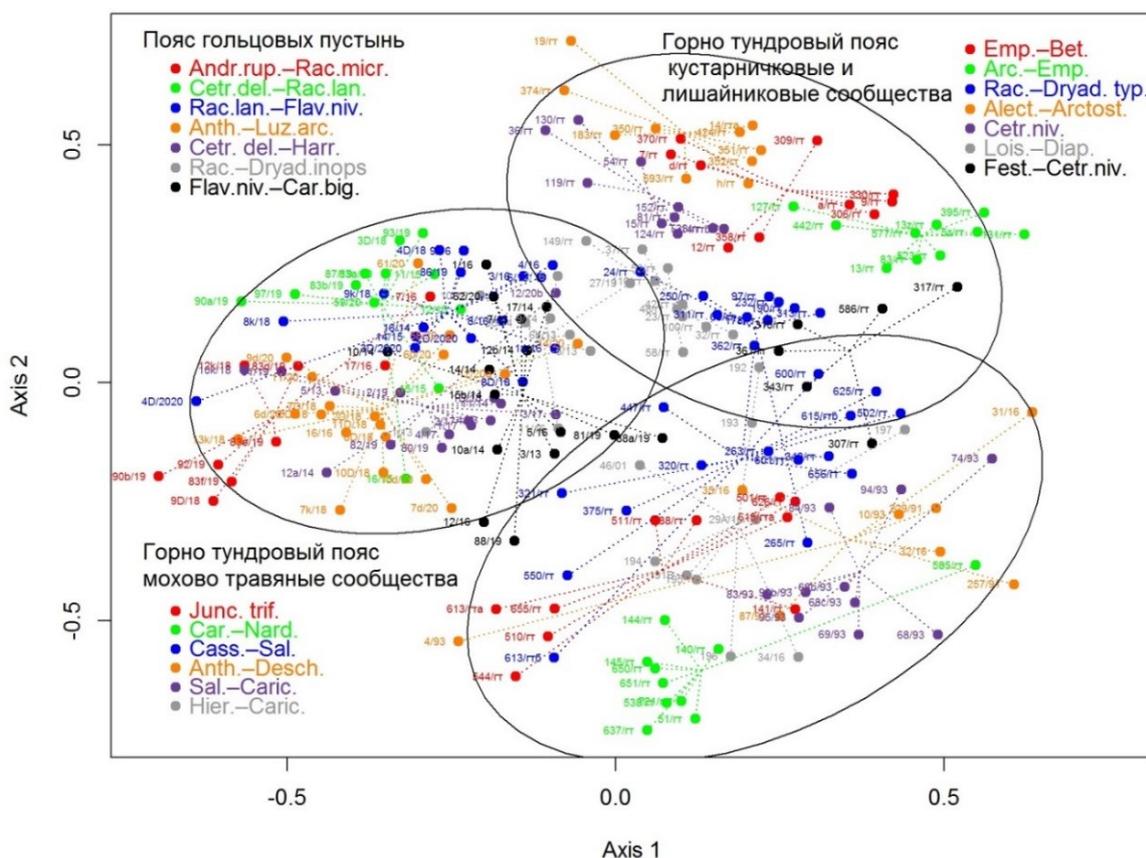


Рис. 2. Ординация ассоциаций горно-тундрового пояса и пояса холодных гольцовых пустынь Хибинских и Ловозерских гор. Объяснение сокращений названий ассоциаций в тексте

В левой части группы описаний гольцовых пустынь отграничены приснеговые сообщества асс. *Andreaea rupestris* — *Racomitrium microcarpi*, которые находятся вблизи снежников, в условиях экстремально короткого вегетационного сезона. Это самые бедные видами и простые по структуре, по сравнению с другими, сообщества гольцовых пустынь, что и объясняет обособленное положение ассоциации на диаграмме.

В значительной степени схожи ассоциации *Cetrariello delisei* — *Racomitrium lanuginosi* и *Racomitrio lanuginosi* — *Flavocetrarium nivalis*, описания которых занимают центральную и верхнюю области группы описаний пояса гольцовых пустынь. Их объединяет доминирование хионофобных лишайников и мха *Racomitrium lanuginosum*.

В центральном положении «облака» точек гольцовых пустынь хорошо отделяются ассоциации *Anthelio* — *Luzuletum arcuatae* и *Cetrariello delisei* — *Harrimanelletum hypnoidis*. У обеих ассоциаций есть общие постоянные виды: сосудистые *Harrimanella hypnoides* и *Salix polaris*, печеночники *Anthelia juratzkana*, *Fuscocephalozia albescens*, *Gymnomitrium concinatum*, *G. corallioides*, *Lophozia wenzelii* var. *groenlandica*, *Marsupella apiculata*, *Pseudolophozia sudetica* и др. — и напочвенные корковые лишайники (*Ochrolechia frigida*), что объясняет близкое расположение двух ассоциаций на диаграмме. Присутствие видов из состава диагностических для союза *Cassiope Salicion herbaceae* Nordh. 1943 сближает эти ассоциации с горно-тундровыми приснежниковыми синтаксонами, в первую очередь асс. *Cassiope* — *Salicetum herbaceae*. Но мы не относим эти ассоциации к *Cassiope* — *Salicion herbaceae* из-за значительной доли в покрове хионофобных лишайников (*Alectoria ochroleuca*, *Flavocetraria nivalis* и др.) и отсутствия большинства диагностических видов союза.

Также отчетливо, но уже в правой области «облака» описаний гольцовых пустынь отделены наиболее сложные по структуре сообщества ассоциаций *Flavocetrario nivalis* — *Caricetum bigelowii* и *Racomitrio lanuginosi* — *Dryadetum octopetalae* вариант inops, которые можно считать переходными к горным тундрам. Асс. *Flavocetrario nivalis* — *Caricetum bigelowii* связана с горно-тундровыми луговинами асс. *Hieracio alpine* — *Caricetum bigelowii* и *Salici herbaceae* — *Caricetum bigelowii*. Гольцово-пустынный обедненный (inops) вариант асс. *Racomitrio lanuginosi* — *Dryadetum octopetalae* близок на диаграмме к горно-тундровому типичному (typica) варианту этой ассоциации.

Ординация описаний подтверждает, что граница между горно-тундровым поясом и поясом гольцовых пустынь имеет значение реперной (Куваев, 1985), так как при переходе между поясами на высоте около 800–950 м н. ур. м. происходит смена преобладающих типов сообществ, при наличии переходных синтаксонов.

В правой «тундровой» области диаграммы проиллюстрирована дифференциация растительности в пределах горно-тундрового пояса и разделение наиболее контрастных хионофобных и сухих сообществ с преобладанием кустарничков и лишайников от постоянно или временно увлажненных мелкотравно-моховых и кустарничково-разнотравных луговин. Верхнюю правую область диаграммы занимает «облако» описаний наиболее распространенных в горно-тундровом поясе лишайниковых и кустарничковых сообществ. В этом «облаке» отделяются друг от друга мохово-кустарничковые и кустарничковые горные тундры (ассоциации *Arctoo alpinae* — *Empetretum hermaphroditi* и *Empetro* — *Betuletum nanae*) и кустарничково-лишайниковые тундры (ассоциации *Alectorio* — *Arctostaphyletum uvae-ursi*, *Cetrarietum nivalis*, *Loiseleurio* — *Diapensietum* и *Racomitrio lanuginosi* — *Dryadetum octopetalae*), а также злаково-лишайниковые сообщества асс. *Festuco* — *Cetrarietum nivalis*.

Низкотравно-моховые и кустарничково-разнотравные сообщества, расположенные около тающих снежников и в долинах ручьев, занимают нижнюю правую область диаграммы. Они разделяются на группу моно-доминантных (ассоциации *Juncetum trifidi* и *Carici bigelowii* — *Nardetum strictae*) и богатых видами луговин (ассоциации *Salici herbaceae* — *Caricetum bigelowii* и *Hieracio alpini* — *Caricetum bigelowii*), а также мохово-кустарничковых приснежниковых сообществ (асс. *Cassiope* — *Salicetum herbaceae*).

На основании состава растительных ассоциаций на ординационной диаграмме (рис. 2) можно сделать предположение о преобладающих в поясах горных тундр и гольцовых пустынь экологических градиентах. Параллельно оси 1 происходит постепенное усложнение структуры сообществ, что связано со снижением высоты над уровнем моря: в противоположных крайних позициях располагаются

маловидовые моховые сообщества около тающих снежников в гольцовых пустынях (*Andr. rup.* — *Rac. micr.*, асс. *Andreaeo rupestris* — *Racomitrium microcarpi*) и горно-тундровые сообщества с несколькими ярусами, кустарниковые тундры (*Emp.* — *Bet.*, асс. *Empetro* — *Betuletum nanae*) и луговины (*Hier.* — *Caric.*, асс. *Hieracio alpine* — *Caricetum bigelowii* и *Anth.* — *Desch.*, асс. *Anthoxantho alpine* — *Deschampsietum flexuosae*).

Ось 2 связана, видимо, с уровнем снежного покрова и увлажнением местообитаний, на ней в противоположных позициях находятся лишайниковые тундры в сухих и бесснежных местообитаниях (*Cetr. niv.*, асс. *Cetrarietum nivalis* и *Alect.* — *Arctost.*, асс. *Alectorio* — *Arctostaphyletum uvae-ursi*) и приснежниковые сообщества (*Sal.* — *Caric.*, асс. *Salici herbaceae* — *Caricetum bigelowii* и *Car.* — *Nard.*, асс. *Carici bigelowii* — *Nardetum strictae*).

Заключение

Ранее выявленная отчетливая дифференциация горных тундр и гольцовых пустынь по составу флоры сосудистых растений подтверждена и в результате анализа растительности. Граница между горными тундрами и гольцовыми пустынями имеет значение реперной, так как при переходе между поясами происходит не только обеднение и изменение структуры флоры, но и смена преобладающих ассоциаций и доминирующих в сообществах жизненных форм. Горно-тундровые кустарничковые, кустарниковые и лишайниковые сообщества и мохово-травяные луговины с сомкнутым покровом сменяются несомкнутой растительностью с доминированием мохообразных и лишайников.

В пределах пояса гольцовых пустынь ярко проявляется синтаксономический континуум, что отражает близость между ассоциациями и наличие переходов между ними, но растительность поясов горных тундр и гольцовых пустынь значительно различается, что подтверждается результатами ординации, хотя также имеются ассоциации, «связывающие» два пояса. Основные экологические градиенты в поясах гольцовых пустынь и горных тундр — снижение высоты над уровнем моря и связанное с этим усложнение структуры сообществ, а также изменение мощности снежного покрова и увлажнения местообитаний.

Список источников

1. Аврорин Н. А., Качурин М. Х., Коровкин А. А. Материалы по растительности Хибинских гор // Труды СОПС АН СССР. Сер. Кольская. Вып. 11. М.; Л., 1936. 93 с.
2. Алексеенко Н. А., Королева Н. Е., Волкова А. А. Изучение закономерностей распределения растительного покрова Хибинского горного массива с помощью картографического метода // Труды Кольского научного центра РАН, Сер. Прикладная экология Севера. Вып. 5. 2017. С. 81–89.
3. Анализ спектров широтной географической структуры локальных и региональных флор Азиатской Арктики / Т. М. Королева [и др.] // Растительный мир Азиатской России. 2014. № 4 (16). С. 36–54.
4. Горчаковский П. Л. Растительный мир высокогорного Урала. М.: Наука, 1975. 283 с.
5. Горчаковский П. Л. Флора и растительность высокогорий Урала // Тр. Ин-та биологии УФ АН СССР. Вып. 48. 1966. 270 с.
6. Данилова А. Д., Королева Н. Е., Новаковский А. Б. Синтаксономия пояса гольцовых пустынь Хибинских и Ловозерских гор (Мурманская область) // Растительность России [в печати].
7. Демин В. И. Основные климатические тенденции на Кольском полуострове за период инструментальных метеорологических измерений // Труды Кольского научного центра РАН. 2012. № 2. С. 98–110.
8. Королева Н. Е., Данилова А. Д., Копеина Е. И. Предварительный хорологический анализ флоры сосудистых растений горно-тундрового пояса и пояса гольцовых пустынь Хибинских гор (Мурманская область) // Труды Кольского научного центра РАН. Прикладная экология Севера. 2021. Т. 12 (6). С. 26–34.
9. Королева Н. Е. Классификация растительности горнотундрового пояса Хибин: специальность: 03.00.05 «Ботаника»: дис. ... канд. биол. наук. Кировск, 1990. 254 с.
10. Королева Н. Е. Синтаксономический обзор горно-тундровой растительности Хибин // Бюл. МОИП, Отд. Биология. Вып. 4. 2001. Т. 106. С. 50–57.

11. Костина В. А. Аннотированный список сосудистых растений // Мохообразные и сосудистые растения территории Полярно-альпийского ботанического сада (Хибинские горы, Кольский полуостров). Апатиты: КНЦ РАН, 2001. С. 45–76.
12. Красная книга Мурманской области. Кемерово, 2014. 584 с.
13. Куваев В. Б. Флора субарктических гор Евразии и высотное распределение ее видов, М.: Тов-во науч. изд. КМК, 2006. 568 с.
14. Куваев В. Б. Холодные гольцовые пустыни в приполярных горах Северного полушария / отв. ред. В. Н. Павлов. М.: Наука, 1985. 78 с.
15. Мишкин Б. А. Флора Хибинских гор, ее анализ и история. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1953. 113 с.
16. Новаковский А. Б. Взаимодействие Excel и статистического пакета R для обработки данных в экологии // Вестник Института биологии Коми НЦ УрО РАН. 2016. № 3. С. 26–33.
17. Раменская М. Л. Анализ флоры Мурманской области и Карелии. Л.: Наука, 1983. 216 с.
18. Секретарева Н. А. О географической структуре высокогорных флор Полярного Урала (на примере флоры среднего течения р. Б. Пайпудына) // Бот. журн. 2011. Т. 96, № 9. С. 1185–1196.
19. Секретарева Н. А. Сосудистые растения Российской Арктики и сопредельных территорий. М., 2004. 129 с.
20. Синтаксономия луговин тундрового пояса гор Мурманской области / Н. Е. Королева [и др.] // Растительность России. 2019. № 37. С. 79–105.
21. Шляков Р. Н. Флора листостебельных мхов Хибинских гор. Мурманск: Кн. изд-во, 1961. 249 с.
22. Юрцев Б. А., Сёмкин Б. И. Изучение конкретных и парциальных флор с помощью математических методов // Бот. журн. 1980. Т. 65, № 12. С. 1706–1718.
23. An Online Flora of All Known Plants. URL: <http://www.worldfloraonline.org> (дата обращения: 19.06.2021).
24. Check-list of mosses of East Europe and North Asia / M. S. Ignatov [et al.] // Arctoa. 2006. Vol. 15. P. 1–130. <https://doi.org/10.15298/arctoa.15.01>.
25. Checklist of liverworts (Marchantiophyta) of Russia / N. A. Konstantinova [et al.] // Arctoa. 2009. Vol. 18. P. 1–64, <https://doi.org/10.15298/arctoa.18.01>.
26. Lichen-forming and lichenicolous fungi of Fennoscandia / R. Santesson [et al.]. Uppsala, 2004. 359 p.
27. Möller I. Pflanzensociologische und vegetationsökologische Studien in Nordwestspitsbergen // Mitt. der Geogr. Ges. in Hamburg. 2000. Vol. 90. S. 1–202.
28. Upward treeline shifts in two regions of subarctic Russia are governed by summer thermal and winter snow conditions / A. A. Grigoriev [et al.] // Forests. 2022. Vol. 13, No. 2.

References

1. Avrorin N. A., Kachurin M. Kh., Korovkin A. A. Materialy po rastitel'nosti Khibinskikh gor [Materials on vegetation of the Khibiny Mountains]. *Trudy SOPS AN SSSR. Seriya Kol'skaya, Vypusk 11* [Proceedings of the SOPS of the USSR Academy of Sciences. Kola Series, Issue 11], Moscow, Leningrad, 1936, 93 p. (In Russ.).
2. Alekseyenko N. A., Koroleva N. Ye., Volkova A. A. Izucheniye zakonornostey raspredeleniya rastitel'nogo pokrova Khibinskogo gornogo massiva s pomoshch'yu kartograficheskogo metoda [Study of vegetation distribution patterns in Khibiny Mountains using the cartographic method]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN, Prikladnaya ekologiya Severa* [Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Applied ecology of the North], 2017, No. 5, pp. 81–89 (In Russ.).
3. Koroleva T. M., Zverev A. A., Petrovskiy V. V., Pospelov I. N., Pospelova Ye. B., Rebristaya O. V., Khitun O. V., Chinenko S. V. Analiz spektrov shirotnoy geograficheskoy struktury lokal'nykh i regional'nykh flor Aziatskoy Arktiki [Analysis of the latitudinal geographical structure spectra of the Asian Arctic local and regional floras]. *Rastitel'nyy mir Aziatskoy Rossii* [Flora and Vegetation of Asian Russia], 2014, Vol. 16, No. 4, pp. 36–54 (In Russ.).
4. Gorchakovskiy P. L. *Rastitel'nyy mir vysokogornogo Urala* [The flora of the Urals high-mountains]. Moscow, Nauka, 1975, 283 p.

5. Gorchakovskiy P. L. Flora i rastitel'nost' vysokogorij Urala [Flora and vegetation of the Ural Mountains]. *Trudy Instituta biologii UF AN SSSR* [Transactions of Institute of Biology UF AS USSR], 1966, Is. 48, 270 p. (In Russ.).
6. Danilova A. D., Koroleva N. E., Novakovskiy A. B. Sintaksonomiya poyasa gol'covykh pustyn' Hibinskih i Lovozerskih gor (Murmanskaya oblast') [Syntaxonomy of the belt of the golts deserts of the Khibiny and Lovozersk mountains (Murmansk region)]. *Rastitel'nost' Rossii* [Vegetation of Russia] [in print].
7. Demin V. I. Osnovnyye klimaticheskiye tendentsii na Kol'skom poluostrove za period instrumental'nykh meteorologicheskikh izmereniy [General climatic tendencies on the Kola Peninsula during the meteorological measurements period]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN* [Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2012, No. 2, pp. 98–110 (In Russ.).
8. Koroleva N. Ye., Danilova A. D., Kopeina Ye. I. Predvaritel'nyy khorologicheskiy analiz flory sosudistykh rasteniy gorno-tundrovogo poyasa i poyasa gol'tsovykh pustyn' Khibinskih gor (Murmanskaya oblast') [Preliminary chorological analysis of vascular plants flora in mountain tundra and Arctic Mountain deserts in Khibiny Mountains (Murmansk Region)]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN, Prikladnaya ekologiya Severa* [Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Applied ecology of the North], 2021, Vol. 12, No. 6, pp. 26–34 (In Russ.).
9. Koroleva N. Ye. *Klassifikatsiya rastitel'nosti gornotundrovogo poyasa Khibin. Avtoreferat diss. biol. nauk.* [Classification of mountain tundra vegetation in Khibiny Mountains. PhD (Biology) abstract diss.]. Kirovsk, 1990, 254 p.
10. Koroleva N. Ye. Sintaksonomicheskiy obzor gorno-tundrovoy rastitel'nosti Khibin [Syntaxonomic review of the mountain-tundra vegetation of the Khibiny]. *Byulleten' Moskovskogo obshchestva ispytateley prirody, Otdel biologicheskoy* [Bulletin of Moscow Society of Naturalists, Biological series], 2001, Vol. 106, No. 4, pp. 50–57 (In Russ.).
11. Kostina V. A. Annotirovannyj spisok sosudistykh rasteniy [Annotated list of vascular plants]. *Mohoobraznye i sosudistye rasteniya territorii Polyarno-al'pijskogo botanicheskogo sada (Hibinskie gory, Kol'skij poluostrov)* [Mossy and vascular plants of the territory of the Polar-Alpine Botanical Garden (Khibiny Mountains, Kola Peninsula)]. Apatity, KNC RAN, 2001, pp. 45–76.
12. *Krasnaya kniga Murmanskoy oblasti* [Red data book of the Murmansk Region]. Kemerovo, 2014, 584 p.
13. Kuvayev V. B. *Flora subarkticheskikh gor Yevrazii i vysotnoye raspredeleniye yeyo vidov* [Flora of subarctic mountains of Eurasia and altitudinal distribution of its species]. Moscow, Tovarishestvo nauchnykh izdaniy KMK, 2006, 568 p.
14. Kuvayev V. B. *Kholodnyye gol'tsovyye pustyni v pripolyarnykh gorakh severnogo polushariya* [Cold bald deserts in the polar mountains of the northern hemisphere]. Moscow, Nauka, 1985, pp. 78.
15. Mishkin B. A. *Flora Khibinskih gor, yeye analiz i istoriya* [Flora of the Khibiny Mountains, its analysis and history]. Moscow, Leningrad, Izd-vo AN SSSR, 1953, 113 p.
16. Novakovskiy A. B. Vzaimodeystviye Excel i statisticheskogo paketa R dlya obrabotki dannykh v ekologii [Interaction between Excel and statistical package R for ecological data analysis]. *Vestnik Instituta biologii Komi NTS UrO RAN* [Bulletin of Institute of Biology of Komi Scientific Centre of the Ural Branch of the RAS], 2016, No. 3, pp. 26–33 (In Russ.).
17. Ramenskaya M. L. *Analiz flory Murmanskoy oblasti i Karelii* [Analysis of the flora of the Murmansk region and Karelia]. Leningrad, Nauka, 1983, 216 p.
18. Sekretareva N. A. O geograficheskoy strukture vysokogornykh flor Polyarnogo Urala (na primere flory srednego techeniya r. B. Pajpudyna) [On the geographical structure of the high-altitude flora of the Polar Urals (by the example of the flora of the middle reaches of the Bolshaya Pipudyna River)]. *Botanicheskij zhurnal* [Botanical Journal], 2011, Vol. 96, No. 9, pp. 1185–1196 (In Russ.).
19. Sekretareva N. A. *Sosudistyye rasteniya Rossiyskoy Arktiki i sopredel'nykh territoriy* [Vascular plants of the Russian Arctic and surrounding territories]. Moscow, Tovarishestvo nauchnykh izdaniy KMK, 2004, 129 p.
20. Koroleva N. Ye., Kopeina Ye. I., Novakovskiy A. B., Danilova A. D. Sintaksonomiya lugovin tundrovogo poyasa gor Murmanskoy oblasti [The syntaxonomy of the grasslands and meadows in mountain tundra of Murmansk region]. *Rastitel'nost' Rossii* [Vegetation of Russia], 2019, No. 37, pp. 79–105 (In Russ.).

21. Shlyakov R. N. *Flora listostebel'nykh mkhov Khibinskikh gor* [Flora of leafy mosses in the Khibiny Mountains]. Murmansk, Knizhnoye izdatel'stvo, 1961, 249 p.
22. Yurtsev B. A., Semkin B. I. Izucheniye konkretnykh i partsial'nykh flor s pomoshch'yu matematicheskikh metodov [The study of concrete and partial floras with the aid of mathematical methods]. *Botanicheskiy zhurnal* [Botanical journal], 1980, Vol. 65, No. 12, pp. 1706–1718 (In Russ.).
23. An Online Flora of All Known Plants. Available at: <http://www.worldfloraonline.org/> (accessed 19.06.2021).
24. Ignatov M. S., Afonina O. M., Ignatova E. A. et al. Check-list of mosses of East Europe and North Asia. *Arctoa*, 2006, Vol. 15, pp. 1–130, <https://doi.org/10.15298/arctoa.15.01>.
25. Konstantinova N. A., Bakalin V. A., Andreeva E. N., Bezgodov A. G., Borovichev E. A., Dulin M. V., Mamontov Yu. S. Checklist of liverworts (Marchantiophyta) of Russia. *Arctoa*, 2009, Vol. 18, pp. 1–64, <https://doi.org/10.15298/arctoa.18.01>.
26. Santesson R., Moberg R., Nordin A., Tonsberg T., Vitikainen O. Lichen-forming and lichenicolous fungi of Fennoscandia. Uppsala, 2004, 359 p.
27. Möller I. Pflanzensociologische und vegetationsökologische Studien in Nordwestspitsbergen. *Mitt. der Geogr. Ges. in Hamburg*, 2000, Vol. 90, pp. 1–202.
28. Grigoriev A. A., Shalaumova Y. V., Vyukhin S. O., Balakin D. S., Kukarskikh V. V., Vyukhina A. A., Moiseev P. A., Camarero J. J. Upward treeline shifts in two regions of subarctic Russia are governed by summer thermal and winter snow conditions. *Forests*, 2022, Vol. 13, No. 2.

Информация об авторах

А. Д. Данилова — инженер;

Н. Е. Королева — кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0002-5727-485X>;

А. Б. Новаковский — кандидат биологических наук, научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0003-4105-7436>.

Information about the authors

A. D. Danilova — Engineer;

N. E. Koroleva — PhD (Biological), Senior Researcher, <https://orcid.org/0000-0002-5727-485X>;

A. B. Novakovsky — PhD (Biological), Researcher, <https://orcid.org/0000-0003-4105-7436>.

Статья поступила в редакцию 11.08.2022; одобрена после рецензирования 13.09.2022; принята к публикации 27.09.2022.

The article was submitted 11.08.2022; approved after reviewing 13.09.2022; accepted for publication 27.09.2022.

