

2000-92

На правах рукописи  
Для служебного пользования  
Экз. №

**БЕЗЗУБОВ НИКОЛАЙ ИВАНОВИЧ**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОНТРОЛЯ  
МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ПОДЗЕМНОМ  
ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ**

02.00.04 – ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

**ДУШАНБЕ - 2000**

Работа выполнена в лаборатории экологии и охраны окружающей среды ПО "Востокредмет" при Правительстве Республики Таджикистан

Научный руководитель: Доктор химических наук, профессор Юнусов М.М.

Официальные оппоненты: Доктор технических наук, профессор Сафаров М.М.

Кандидат химических наук, доцент Вахובהва Р.У.

Ведущая организация: Таджикский Государственный Педагогический Университет им. К. Джуроева

Защита состоится 24 мая 2000г. в 9.00 часов на заседании диссертационного совета К 013.02.02. по защитам диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063 г. Душанбе – 63, ул. Айни, 299/2.  
E-mail: guli@academy.td.silk.org

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан.

Автореферат разослан 24 апреля 2000 года

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук

КАСЫМОВА Г.Ф.

## Общая характеристика работы

**Актуальность проблемы.** Добыча и переработка урановых руд является первым этапом, обеспечивающим устойчивое функционирование ядерной энергетики, доля которой постоянно возрастает в общем энергопотреблении развитых стран. В связи с этим постоянно наращиваются объемы добычи исходного сырья способом подземного выщелачивания (ПВ), при котором повышается экономическая эффективность отработки месторождений со сложными горногеологическими условиями и низким содержанием урана, улучшаются условия труда и уменьшается вредное воздействие на окружающую среду по сравнению с традиционными горными способами.

Успешное применение процесса ПВ для отработки месторождений требует проведение специального комплекса исследований: технологических, гидрогеологических, минералогических, природоохранных. В целом он характеризуется тесной взаимосвязью гидрогеологических и технологических факторов, как в исходном состоянии продуктивного пласта, так и в ходе его отработки, что создает необходимость совместного изучения физико-химических и гидродинамических закономерностей.

При этом наличие множества взаимосвязанных входных и выходных переменных параметров и недостаточность надежной информации о них затрудняет управление и контроль за его развитием.

Кроме того, в результате переработки продуктивных растворов ПВ на гидрометаллургических заводах формируются хвостохранилища прудковых вод, которые отличаются значительной минерализацией и повышенной кислотностью. В результате технологических переделов они обогащены тяжелыми металлами и токсичными элементами, особенно Pb, Cu, Cd, V, Mo, а также содержат естественные радионуклиды U, Ra, Th. Следует отметить, что некоторые хвостохранилища в настоящее время располагаются вблизи населенных пунктов с развитым сельскохозяйственным производством и представляют потенциальную угрозу загрязнения подземных вод хозяйственно-питьевого назначения.

Поэтому изыскание путей и методов по управлению процессом и контролю за состоянием объектов, формирующихся на различных стадиях добычи урана способом ПВ, представляет собой актуальную задачу. Значительными возможностями в решении данной задачи располагают дистанционные методы изучения химического состава, кислотности и окисли-

тельно-восстановительного потенциала природных вод и техногенных растворов.

В связи с вышесказанным, целью настоящей работы является разработка и реализация комплекса дистанционных методов, позволяющих экспрессно определять степень минерализации пластовых вод и технологических растворов, сформировавшихся на различных этапах добычи. В соответствии с поставленной целью были решены следующие задачи:

- изучение электрохимическими методами состава природных вод и техногенных растворов и использование полученных результатов для разработки параметров процесса ПВ;

- изучение возможностей использования методов полярографии и потенциометрии для определения химического состава, кислотности и окислительно-восстановительного потенциала пластовых вод и техногенных растворов непосредственно в контрольно-наблюдательных и эксплуатационных скважинах;

- анализ результатов полученных электрохимическими методами на объектах ПВ и выдача рекомендаций по их практическому использованию;

- разработка средств градуировки и отбора контрольных проб для оценки достоверности полярографических и потенциометрических исследований в скважинах.

**Научная новизна.** Впервые методом постоянного тока полярографии проведены измерения растворенного кислорода в диапазоне до 320 мг/л непосредственно в скважинах, определены типичные полярограммы, отражающие закономерность распределения кислорода в контрольно-наблюдательных и технологических скважинах с различной обсадкой, сделан теоретический расчет распределения газообразного окислителя в интервале фильтра контрольно-наблюдательной скважины и показано соответствие практических полярограмм теоретическим;

- впервые методом дифференциально-импульсной полярографии и потенциометрии изучены химический состав, кислотно-щелочной показатель и окислительно-восстановительный потенциал пластовых вод и техногенных растворов непосредственно в скважинах на различных глубинах, доказана достоверность полученных результатов отбором контрольных проб и идентификацией зарегистрированных элементов непосредственно в скважине;

- использованием разработанных электрохимических методов установлена взаимосвязь между содержанием двухвалентного железа в техногенных растворах и пластовых водах, на основании чего осуществлен контроль за процессом рекультивации отработанной залежи;

- выявлена закономерность распределения сульфид-иона в технологических и контрольно-наблюдательных скважинах на этапе подготовки к отработке блока и предложен способ определения границы пластового окисления руд без бурения дополнительных разведочных скважин;

- разработана установка, позволяющая имитировать пластовые условия, и герметичный скважинный пробоотборник, обеспечивающий отбор проб с заданной глубины и выполнение химических анализов с минимальными потерями газообразных компонентов.

**Практическая ценность.** Полученные в работе количественные данные о содержании кислорода в технологических и наблюдательных скважинах использованы для оценки степени закисления и регулировки подачи окислителя при бескислотном выщелачивании урана.

Сведения о химическом составе пластовых вод и окислительно-восстановительной обстановке являлись критерием при выборе технологии отработки в каждом конкретном случае. Установленная закономерность распределения сульфид-иона в технологических скважинах позволила проводить районирование отрабатываемых залежей и рекомендовать соответствующие режимы подачи окислителей в пласт.

По данным химического состава, кислотности и окислительно-восстановительного потенциала техногенных растворов полученным электрохимическими методами, в скважинах производился контроль за растеканием растворов и за процессом рекультивации. По режимным замерам в контрольно-наблюдательных скважинах оценивалось влияние объектов подземного выщелачивания на загрязнение природных вод.

Настоящее исследование выполнено в соответствии с Координационной программой комплексных исследований по НИОКР и опытным полевым работам на месторождениях ПО "Востокредмет" отрабатываемых методом ПВ на период 1985-2000 гг.

**Публикации.** Основное содержание работы изложено в 9 печатных работах, 2 тезиса докладов, 1-ом авторском свидетельстве.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались и обсуждались на техническом совете ПО "Востокредмет", "Международной региональной конференции МАГАТЭ по вопросам отработки урановых

месторождений способом подземного выщелачивания" Алматы, декабрь 1995г, на отраслевом семинаре "Ресурсосбережения и экология" г.Обнинск, 1990г.

**Объем и структура работы.** Диссертация представляет собой рукопись, изложенную на 118 стр. машинописного текста, содержит введение, обзор литературы, результаты исследований и их обсуждение, выводы, а также список цитируемой литературы, включающий 130 наименований. Работа иллюстрирована 18 рисунками и 13 таблицами.

Во введении изложены предпосылки и основные проблемы исследования, обосновывается актуальность работы, раскрывается структура диссертации.

В литературном обзоре проведен анализ работ, посвященных физико-химическим методам определения состава природных вод, особенностям формирования состава техногенных растворов и оценена возможность их анализа электрохимическими методами, рассмотрены особенности процессов восстановления природной обстановки в отработанных залежах.

В экспериментальной части, представляющей вторую главу диссертации, рассмотрены теоретические основы электрохимических методов, аппаратура и методики проведения полярографических и потенциометрических исследований в скважинах, средства градуировки и отбора контрольных проб, обеспечивающие достоверность полученных данных.

В третьей главе изложены и обсуждены данные, полученные в результате проведения исследований в соответствии с целью работы.

## ОСНОВНЫЕ СОДЕРЖАНИЯ РАБОТЫ

### 1. Электрохимические методы анализа на объектах подземного выщелачивания

После окончания отработки месторождения урановых руд или в течение проведения работ по рекультивации отработанных участков, на объектах подземного выщелачивания происходит целый ряд процессов с участием тяжелых и токсических элементов. Знание физико-химических закономерностей этих изменений во многом способствует успешному проведению специального комплекса технологических, гидрогеологических, минералогических, природоохранных мероприятий, приводящих к улучшению условий труда и уменьшению вредного воздействия техногенных веществ на окружающую среду. В свою очередь решение этих задач требует разработки специальных высокочувствительных и дистанци-

онных методов физико-химического анализа, которые в определенной степени были достигнуты при выполнении настоящей работы.

### 1.1. Скважинная полярография

Скважинная полярография на объектах подземного выщелачивания применялась для решения технологических задач, связанных с контролем и оптимизацией процесса добычи урана способом подземного выщелачивания, для наблюдения за изменением физико-химических свойств остаточных растворов по завершении эксплуатации и при проведении работ по рекультивации отработанных участков. В настоящее время полярографические исследования в скважинах реализованы нами в постоянно-токовом и дифференциально-импульсном вариантах.

В первом случае производилось измерение концентрации растворенного кислорода, ионов двухвалентного железа и хлора. В дифференциально-импульсном варианте измерялись содержания в растворах  $UO_2^{2+}$ ,  $VO^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и ионы ряда других тяжелых металлов.

Аппаратура полярографического каротажа включает в себя скважинный прибор и наземный блок управления и регистрации. Исследования в скважинах проводились путем записи поляризационных кривых на точках, распределенных по глубине, либо непрерывно при заданном потен-

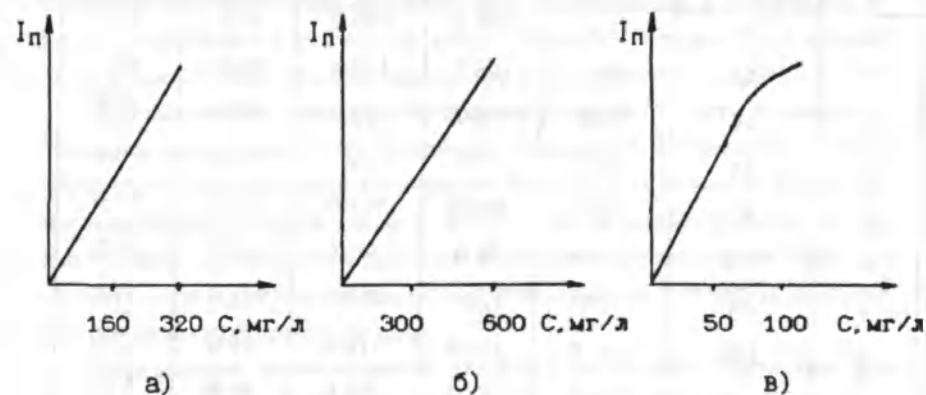


Рис. 1 Градуировочные графики для определения:  
а - кислорода; б - двухвалентного железа; в - ионов хлора.

циале ртутного капельного электрода.

На рис. 1 показан вид графиков для определения содержания растворимого кислорода в диапазоне от 8 до 320 мг/л, двухвалентного железа от



0 до 600 мг/л и хлора от 0 до 100 мг/л. Графики получены при градуировке скважинного полярографа на специальной установке, описание которой приведено в разделе 3.

Градуировочные графики на кислород и железо в выбранном диапазоне имеют линейный характер. Аналогичный график на ионы хлора имеет линейный характер до концентрации порядка 60 мг/л, после которого линейная закономерность нарушается. Это объясняется сложной формой поляризационной волны, меняющейся от состава и минерализации изучаемых техногенных растворов и пластовых вод. Опыт работ показал, что содержания хлор-иона при концентрациях свыше 100 мг/л может определяться только качественно, с относительной ошибкой,  $\pm 50\%$ .

В таблице 1 сопоставлены результаты определения растворенного кислорода, двухвалентного железа и хлора в скважинах глубиной от 50 до 350 метров с данными химического анализа проб.

Таблица 1

Сопоставление полярографических ( $C_n$ ) определений содержания кислорода, железа и хлора с данными химического анализа ( $C_x$ ) проб.

№ п/п	Кислород, мг/л		Железо, мг/л		Хлор, мг/л	
	$C_n$	$C_x$	$C_n$	$C_x$	$C_n$	$C_x$
1	18	16.2	595.0	640.0	48.0	50.0
2	42	38.2	108.2	112.0	55.0	55.0
3	34	36.0	118.2	112.0	47.0	45.0
4	56	48.4	2.16	н.о	31.0	29.0
5	82	76.6	495.0	502.0	52.0	53.0
6	112	124.0	88.0	56.0	50.0	56.0
7	64	72.2	495.0	450.0	42.0	59.0
8	180	190.0	550.0	510.0	48.0	49.0
9	156	160.0	288.4	302.0	49.0	55.0
10	272	300.0	7.72	н.о	51.0	55.0

Как видно из таблицы 1, результаты полярографических ( $C_n$ ) и химических ( $C_x$ ) определений растворенного кислорода близки по своим значе-

ниям. Сопоставление данных, полученных при проведении исследований на различных участках ПВ, показывает, что относительная погрешность не превышает 10-15% в диапазоне концентраций растворенного кислорода от 0 до 350 мг/л, что соответствует технологическим задачам, решаемым данным методом.

В случае применения для выщелачивания технологических растворов на основе серной кислоты с обогащением их кислородом воздуха погрешность определений не превышает 4-6% в диапазоне содержания от 10 до 40 мг/л при концентрациях серной кислоты до 30 г/л.

Поляризация волны ионов двухвалентного железа и хлора были выявлены при проведении исследований в скважинах отработанной залежи. Результаты исследований показывают, что погрешность определения железа лежит в пределах 5-10%, а минимальная концентрация обнаружения составляет 0,2-0,3 мг/л.

Хлор-ион дает хорошо выраженную волну на анодных полярограммах в области потенциалов 0,3-0,4 В. Как видно из таблицы 1 содержание хлора, определенное методом полярографии при высоких концентрациях, ниже данных химического анализа. Это связано с нелинейностью градуировочной характеристики полярографа и высоким содержанием хлора в изучаемых растворах. Несмотря на это достоверные результаты по определению содержания хлора получены при исследованиях в природных водах, где содержание хлора не превышает 100 мг/л. В этом случае возможно определение концентраций ионов хлора с погрешностью  $\pm 20\%$ .

При серно-кислотном выщелачивании рудовмещающего водоносного горизонта, как правило, производится обогащение подаваемых в пласт технологических растворов кислородом воздуха. Как показали исследования концентрация серной кислоты до 30 г/л не оказывает влияния на данные полярографических определений растворенного кислорода. При этом относительная погрешность анализа не превышает  $\pm 6\%$  и отсутствует систематическая погрешность ( $t < t_{\text{гвл}}$ ).

**Определение концентрации тяжелых металлов.** Широки возможностями, по сравнению с постоянно-токовой обладает дифференциально-импульсная полярография. Были выявлены и идентифицированы поляризационные волны, соответствующие урану, ванадию, кадмию, никелю, марганцу и некоторым другим тяжелым металлам и токсичным элементам.

В технологических растворах уран и ванадий существуют в виде ком-

плексных ионов, состав которых определяется значениями кислотно-щелочного показателя и окислительно-восстановительного потенциала. При сернокислотном выщелачивании ( $pH \approx 1.5-3.0$  и  $Eh \approx 600$  мВ), эти металлы представлены в виде ионов  $UO_2^{2+}$  и  $VO^{2+}$ . На полярограммах восстановление  $UO_2^{2+}$  проявляется при значениях потенциала ртутного капельного электрода  $-0.3 \div -0.4$  В. Комплексный ион  $VO^{2+}$  образует две поляризационные волны при потенциалах  $-0.7$  В и  $-1.1$  В. Поляризационные волны восстановления ионов  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  наблюдались, соответственно, при потенциалах  $-0.6$  В,  $-1.0$  В,  $-1.7$  В. Градуировочные графики в диапазоне градуировки (для  $UO_2^{2+}$  0-200 мг/л,  $VO^{2+}$  0-100 мг/л, для  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  - 0-50 мг/л) имеют линейный характер. Анализ результатов показывает, что минимальные концентрации, при которых возможно определение тяжелых металлов, находятся в пределах 0,1-0,2 мг/л, а для урана 3-4 мг/л.

Важную информацию дает наличие в пластовых водах сульфид-иона, поляризационные волны которого зарегистрированы в скважинах подготовленного к отработке участка. Его распределение в пластовых водах позволяет проследить границу окисления и провести районирование залежи на участки, содержащие окисленные и неокисленные руды.

Таким образом, метод полярографии как постояннотоковой, так и дифференциально-импульсной модификации обладает достаточной информативностью, чтобы по результатам соответствующих анализов решить ряд практических задач. В частности, полученные в настоящей работе результаты по содержанию ионов сульфида в пластовых водах легли в основу подбора состава технологических растворов и режима подачи окислителя в рудовмещающий горизонт. Используя результаты полярографического определения тяжелых и токсических элементов в скважинах, была разработана новая микропроцессорная аппаратура, позволяющая реализовать обе модификации полярографических методов. Используя программируемые микросхемы, нами применен способ, позволяющий проследить за ростом капли от момента образования до ее отрыва, и производить измерение диффузионного тока в заданный момент времени и при определенных размерах капли. Это позволило отказаться от электромеханических устройств, применяемых для этой цели в серийной аппаратуре, повысить помехозащищенность и надежность в работе. Параллельно с регистратором аппаратура позволяет производить запись информации на твердотельный носитель с последующей обработкой на ЭВМ.

## 1.2. Скважинная потенциометрия

На месторождениях, обрабатываемых способом подземного выщелачивания, скважинная потенциометрия применялась для измерения кислотно-щелочного показателя ( $pH$ ) технологических растворов и пластовых вод, а также их окислительно-восстановительного потенциала ( $Eh$ ). Определение значений  $pH$  производилось стандартным электродом, снабженным компенсатором давления, с помощью градуировочных графиков, построенных в лабораторных условиях, по результатам измерений в буферных растворах (рис.2). Как видно на рис. 2 в диапазоне значений  $pH$  от 0 до 10 между показаниями аппаратуры и кислотностью буферных раство-

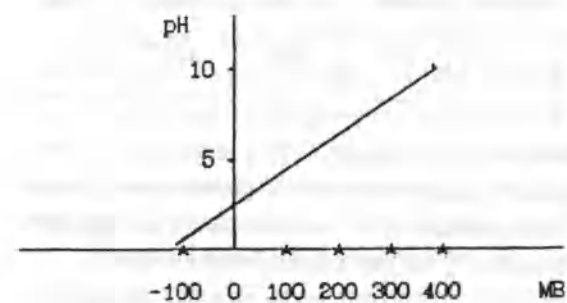


Рис.2. Градуировочный график для определения  $pH$ .

ров отмечается линейная зависимость. В этом же интервале находятся значения  $pH$  пластовых вод и технологических растворов при подземном выщелачивании урана по сернокислотной и карбонатной схемам.

$Eh$  измерялся тремя платиновыми электродами, с целью контроля их работоспособности. В качестве электрода сравнения служил неполяризующийся насыщенный хлорсеребряный электрод сильфонного типа. Дополнительно производилось измерение температуры при помощи термодатчика.

В таблице 2 приведены результаты замеров электрохимических параметров непосредственно в скважинах на одном из участков, обрабатываемом способом ПВ. В процессе выполнения работ результаты измерений кислотности растворов в скважине сопоставлялись с замерами, выполненными иономером И-100 в пробах, отобранных с той же глубины. Относительное расхождение между замерами не превышало  $\pm 5\%$ . Измерение температуры производилось, с абсолютной погрешностью  $\pm 0.5$  С. Относительное расхождение между тремя независимыми каналами измерения  $Eh$  в скважинах не превышала  $\pm 10\%$ . Значения  $Eh$  в скважинах и в пробах, поднятых на поверхность, расходились между собой на сотни мВ вследствие контакта пробы с атмосферным воздухом.

Таблица 2.

Результаты потенциметрических измерений некоторых параметров растворов ПВ.

Параметры	Скважина №						
	1	2	3	4	5	6	7
t, °C	24	23	24	23	24	24	21
PH	5.07	4.02	3.92	2.97	3.32	4.06	7.22
Eh1, мВ	305	414	422	510	505	430	290
Eh2, мВ	298	412	412	497	510	425	300
Eh3, мВ	302	415	420	492	498	420	305

Выполненные исследования показывают, что скважинная потенциметрия позволяет решить задачу контроля за физико-химическими процессами подземного выщелачивания и изменением свойств остаточных растворов на отработанных участках при их рекультивации.

## 2. Применение электрохимических методов для изучения гидрохимической обстановки и контроля за процессом выщелачивания

Эффективное применение подземного выщелачивания возможно на основе тщательного изучения гидрохимической обстановки на планируемых к отработке месторождениях, обеспечения оперативного и действенного контроля за ходом процесса на этапе их эксплуатации, а также наблюдения за поведением линзы остаточных растворов и рекультивацией недр рудовмещающего водоносного горизонта после отработки месторождения.

**Химический состав и зональность пластовых вод на объектах подземного выщелачивания.** Химическому составу подземных вод и их физико-химическим характеристикам принадлежит определяющая роль в процессах миграции, осаждения и образования месторождений урана.

Результаты химического анализа проб пластовой воды, отобранных из скважин блока 150, являющимся типичным рудовмещающим водоносным горизонтом месторождений Букинской группы, показали, что в пределах чувствительности скважинной полярографии находятся содержания таких

компонентов как кислород, железо, хлор, никель, кобальт, марганец, ванадий. Информация о некоторых из них, например, о  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $S^{2-}$ ,  $HS^-$ , является чрезвычайно важной для оценки окислительно-восстановительной обстановки в продуктивном горизонте.

Нами на ряде месторождений было выполнено изучение состава и физико-химических характеристик пластовых вод скважинными вариантами электрохимических методов. Выявлена определенная дифференциация от скважины к скважине таких компонентов, как растворенный кислород (от 0 до 1.4 мг/л), сульфид-ион (от 0 до 2.5 мг/л), двухвалентное железо (от 0 до 6.8 мг/л), а также окислительно-восстановительного потенциала (от 6 до 6.8 мВ). Различие в содержании компонентов и параметрах пластовых вод обусловлено тем, что часть скважин вскрывает рудовмещающий водоносный горизонт в зоне, характеризующейся преимущественно окислительной обстановкой, а часть скважин - в зоне с преимущественно восстановительной обстановкой. Приуроченность скважин к той или иной гидрохимической обстановке в продуктивном горизонте относится к определяющим факторам при выборе технологической схемы и режима подачи выщелачивающих растворов на стадии закисления блока.

На рис. 3 показаны полярограммы на сульфид-ион и дан пример определения границы зоны пластового окисления по данным разведочного

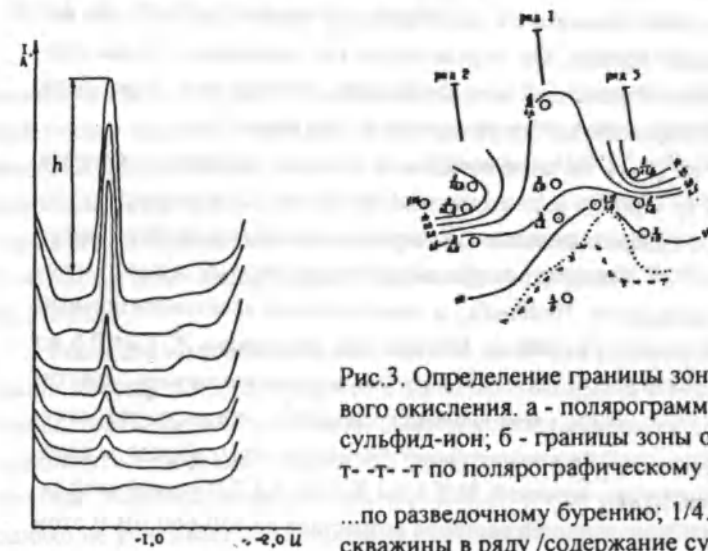


Рис.3. Определение границы зоны пластового окисления. а - полярограммы на сульфид-ион; б - границы зоны окисления т-т-т по полярографическому каротажу: ...по разведочному бурению; 1/4.4 номер скважины в ряду /содержание сульфид-иона в усл.ед



бурения и по данным электрохимических исследований скважин на одном из участков ПВ. В физико-химическом смысле граница выклинивания зоны пластового окисления является геохимическим барьером, на котором в продуктивном пласте происходит смена окислительной обстановки, о чем свидетельствует наличие в скважинах кислорода и повышенные значения Eh, на восстановительную, характеризующуюся наличием  $S^{2-}$  и  $Fe^{2+}$ , что приводит к локализации подвижных форм урана и формированию рудной залежи. Как видно из рис.3 ее контуры удовлетворительно совпадают с данными разведочного бурения и изучения kernового материала, отобранного из скважин. Районирование подготовленных к отработке участков по окислительно-восстановительным признакам на основе электрохимических исследований скважин позволило сократить объемы разведочного бурения и привлечь данные, полученные при исследованиях в эксплуатационных и контрольно-наблюдательных скважинах, бурение которых осуществляется, как правило, без отбора керна и специальных гидрохимических исследований.

**Изучение массопереноса при опытно-промышленном моделировании.** В практике подземного выщелачивания для определения геотехнологических свойств продуктивного водоносного горизонта используются зависимости параметров и концентраций компонентов выщелачивающих растворов в откачной скважине от безразмерного параметра Ж:Т, так называемые выходные кривые. Он определяется как отношение массы раствора с определенной исходной концентрацией, прошедшего через блок породы на момент времени  $t$ , к массе породы в этом блоке.

Как видно на рис.4 на первоначальной стадии, характеризующейся изменением Ж:Т от 0 до 0.6 и снижением рН от 8.5 до 5.0 в растворе отмечается невысокое содержание железа, которое практически целиком представлено ионами  $Fe^{2+}$ . Содержание урана в растворе на этой стадии выщелачивания не превышает 30-40мг/л, а окислительно-восстановительный потенциал Eh изменяется от 350 до 450 мВ. При изменении Ж:Т от 0.6 до 1.1 и рН от 5.0 до 4.0 содержание  $Fe^{2+}$  в растворе резко возрастает. Практически все железо в растворе представлено ионом  $Fe^{2+}$ , что отражает соотношение между графиками концентраций двухвалентного железа и валового (рис.4). В интервале значений Ж:Т 1,1-1,5 и рН 2,2-2,0 железо окисляется до степени +3, значение Eh раствора возрастает до 650-660 мВ. В этом интервале значений Ж:Т и рН в раствор переходит основное количество урана. Максимум его содержания отмечается при рН 2.0-2.2 и Ж:Т при-

мерно 1.2-1.4. При дальнейшем увеличении Ж:Т и понижении значений рН концентрации урана и железа в продуктивных растворах резко снижаются и, продолжение отработки не приводит к увеличению объемов добычи. Это говорит о том, что практически все растворимые формы урана переведены в подвижную фазу и извлечены на поверхность.

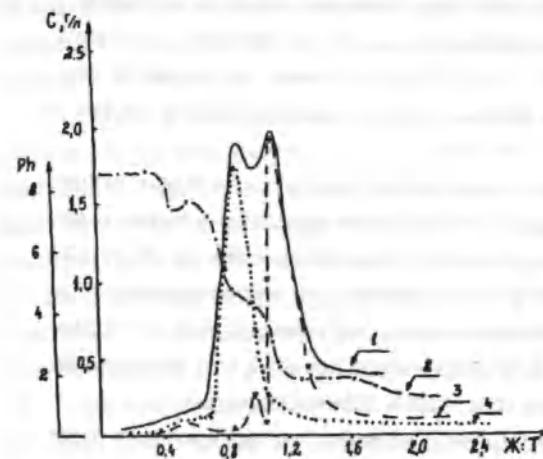


Рис 3.4 Изменение физико-химических параметров выщелачивающих растворов от величины Ж:Т 1 - Fe вал; 2 - Ph; 3 -  $UO_2^{2+}$ ; 4 -  $Fe^{2+}$

значений Eh до 650 мВ и понижение рН до 2.2-2.3) целесообразно на первой стадии подавать в продуктивный пласт выщелачивающие растворы с высоким содержанием растворителя (50-100г/л  $H_2SO_4$ ), обогащенные кислородом воздуха (20-30мг/л). Отработка блока, с учетом возможных потерь выщелачивающих растворов при растекании за пределы блока и разубоживания пластовыми водами может быть прекращена при значениях Ж:Т 1.6-2.0.

**Геотехнологическое картирование залежи.** Производимое картирование залежей по продуктивности, распределению коэффициентов фильтрации, соотношению мощностей рудной и безрудной частей разреза продуктивного водоносного горизонта позволяет в известной мере оценивать влияние оказанных факторов на эффективность процесса выщелачивания, однако не учитывает все природные особенности месторождения и геотехнологические свойства руд. Нами были использованы результаты полярно-

Анализ полученных данных показывает, что в условиях месторождения потенциал задающей окислительно-восстановительной системой является система  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ . Она определяет скорость перехода урана в подвижную фазу и время отработки блока. Для ускорения выщелачивания урана и сокращения времени отработки залежи (увеличение



графических исследований скважин на уран для построения карт распределения его содержания в выщелачивающих растворах на эксплуатируемых залежах.

Согласно карты распределения по скважинам на одной из залежей, степень отработки которой на момент картирования составляла 30-35%, содержание урана в растворах варьировало в широких пределах от 4 мг/л до 480 мг/л. Среднее содержание урана в продуктивных растворах за указанный период эксплуатации по данным лабораторного контроля составило 156 мг/л.

С учетом большого диапазона изменения содержания урана в выщелачиваемых растворах в пределах залежи, были выделены участки с неблагоприятными ( $U < 10$  мг/л), умеренно благоприятными ( $U$  от 10 до 100 мг/л) и благоприятными ( $U > 100$  мг/л) условиями для подземного выщелачивания. Согласно данным геотехнологического картирования по содержанию урана в выщелачивающих растворах установлено, что площади залежи, соответственно составляют 10%, 40% и 50% соответственно.

На основании выполненного геотехнологического картирования были рационализированы эксплуатационная система скважин и режим отработки всей залежи, что позволило повысить экономическую эффективность добычи месторождения Кенимех.

**Миграция некоторых компонентов техногенных растворов в процессе рекультивации отработанных залежей.** В процессе отработки месторождений урана способом подземного выщелачивания имеет место значительное изменение солевого состава подземных вод и содержания в них естественных радионуклидов. Показано, что в процессе отработки в контуре выщелачивания резко возрастает общая минерализация комплексных ионов урана и естественных радионуклидов уран-радиевого ряда, снижаются значения кислотного показателя. Под воздействием выщелачивающих растворов в пластовых водах увеличивается содержание ряда нормируемых и токсичных элементов, в десятки и сотни раз превышая предельно-допустимые концентрации.

В связи с этим необходимо выполнение рекультивационных работ по восстановлению природной обстановки в отработанном рудовмещающем водоносном горизонте.

Одним из способов рекультивации является осуществление принудительной миграции загрязнителей за контуры отработанного участка посредством откачки пластовых вод рудовмещающего горизонта через до-

полнительные законтурные скважины, сооружаемые вдоль одной из границ участка. Эффективность работ по восстановлению природной обстановки и затраты на их выполнение в значительной степени определяются качеством и оперативностью контроля за окислительно-восстановительной обстановкой в водоносном горизонте рекультивируемого участка. С этой целью нами при выполнении таких работ на участке N1 месторождения Южный Букинай для контроля были применены скважинные электрохимические методы.

На этапе подготовки по скважинам участка была выполнена электрохимическая съемка, включающая определение минерализации растворов и пластовых вод резистивиметрией, измерение значений кислотного показателя, окислительно-восстановительного потенциала и температуры потенциометрией, определение содержания двухвалентного железа и хлорид-иона полярографией. На начало работ по рекультивации, пластовые воды внутри контура выщелачивания характеризовались общей минерализацией до 12 г/л, значениями pH от 3.2 до 5.6, Eh от 495 до 290 мВ. Содержание двухвалентного железа находилось в пределах от 112 до 524 мг/л, урана от 2.6 до 26.0 мг/л, хлорид-иона от 280 до 770 мг/л. По всем показателям отмечается превышение фоновых значений, характерных для пластовых вод данного региона.

Оперативный контроль за состоянием окислительно-восстановительной обстановки в пласте в процессе проведения работ осуществлялся по содержанию в подземных водах двухвалентного железа. Выбор определялся следующими факторами: при сернокислотном выщелачивании основной потенциал-задающей системой является система  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ , при значениях pH 6-8, характерных для фоновых значений подземных вод, двухвалентное железо практически все выпадает в осадок, и его содержания не превышают 4-5 мг/л.

Полярографические измерения содержания двухвалентного железа проводились ежемесячно. По результатам строились карты распределения концентраций по площади участка, отражающих распределение содержания двухвалентного железа на начало работ, через 8 месяцев и после окончания работ. Перед началом работ выделяются два участка с повышенным содержанием двухвалентного железа, а в целом изоконцентрация 100 мг/л удовлетворительно совпадает с границами линзы высокоминерализованных растворов, которая построена по значениям pH = 5.5, полученным в результате гидрохимического опробования.

В ходе работ линза высокоминерализованных растворов разделилась на две, а содержание двухвалентного железа в них заметно снизилось. При этом отмечается смещение линз в направлении откачивающих скважин.

После окончания работ по всей площади рекультивируемого участка в подземных водах отмечается содержание двухвалентного железа от 0 до 10 мг/л, причем значение 10 мг/л зарегистрировано в двух скважинах, а в остальных содержание не превышает 5 мг/л, что соответствует фоновым значениям в природных водах.

В процессе работ по рекультивации данные ежемесячного контроля состояния окислительно-восстановительной обстановки служили основой для изменения технологической схемы распределения подачи откачиваемых пластовых вод в скважины рекультивируемого участка.

### 3. Технические средства обеспечения и контроля достоверности результатов, полученных электрохимическими методами.

Одним из важных этапов, обеспечивающих достоверность данных, полученных в процессе исследований скважин методами полярографии и потенциометрии, является градуировка измерительной аппаратуры. С этой целью разработана установка, позволяющая имитировать такие скважинные условия, как давление и температура, а также производить эталонировку аппаратуры с применением технологических растворов различного состава (Рис. 5). Полиэтиленовый стакан заполняется водой или технологическим раствором до уровня на 10-15 см ниже верхнего края. В стакан

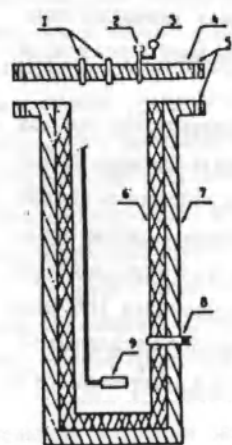


Рис.5 Установка для градуировки полярографической и иотенциометрической аппаратуры.

- 1 - сальниковые устройства;
- 2 - предохранительный клапан;
- 3 - манометр;
- 4 - крышка;
- 5 - отверстия для крепления крышки;
- 6 - полиэтиленовый стакан;
- 5 - охранный кожух;
- 8 - кран для отбора проб;
- 9 - диспергатор.

помещается скважинный прибор и герметично закрывается крышкой. От баллона по шлангу подается кислород и в течение 0.5-1 часа производится насыщение раствора при давлении в 1 атм. После этого производят запись полярограммы и отбирают пробы на химического анализа. Затем давление повышают до 2 атм. и операцию повторяют. Таким образом поступают до тех пор, пока аппаратура не будет проградуирована в требуемом диапазоне концентраций (рис. 1).

На данной установке выполнялись все измерительные работы, а также работы по изучению технических параметров аппаратуры и отработке методик проведения измерений в скважинах. Установка обеспечивает подачу в эталонные растворы газообразных компонентов, а также имеет устройство отбора проб для химического анализа.

### 3.2. Скважинный пробоотборник

Оценка достоверности данных скважинной полярографии и потенциометрии производилась путем сопоставления с результатами химического анализа проб.

Для этих целей на участках ПВ отбор проб производился при помощи эрлифта. Данный способ имеет высокую стоимость, требует специального оборудования и приводит к загрязнению почвы откачиваемыми растворами, а отобранная проба характеризует весь интервал фильтров (валовая проба). Кроме того, контакт отбираемых растворов с воздухом эрлифта существенно изменяет их окислительно-восстановительный потенциал.

Разработанный нами пробоотборник свободен от этих недостатков, позволяет отбирать пробы с заданной глубины и обеспечивает отбор герметичных проб. Результаты эксплуатации пробоотборника на участках ПВ и сопоставление результатов с данными химического анализа валовых проб показывают, что относительное расхождение по определению таких параметров, как  $SO_4^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , тяжелых металлов,  $UO_2^{2+}$ ,  $VO_2^{2+}$  составляет от 4 до 20%, сухого остатка  $\pm 8\%$ , кислотно-щелочной показатель  $\pm 10\%$ .

Кроме контроля результатов полярографии и потенциометрии при помощи поинтервального пробоотбора решались такие технологические задачи как изучение характеристики растворов в вертикальном разрезе скважин, определение мест разбавления продуктивных растворов пластовыми водами в артезианских скважинах.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые применительно к объектам подземного выщелачивания разработан комплекс электрохимических методов анализа, позволяющий с высокой надежностью определить содержание компонентов и физико-химические параметры окислительно-восстановительных реакций, происходящей в рудовмещающем горизонте, способствующих успешному проведению мероприятий по управлению процессом, улучшению условий труда и уменьшению вредного воздействия токсических и радиоактивных веществ на окружающую среду.

2. Впервые методом постоянноточковой полярографии проведены измерения в скважинных участках подземного выщелачивания растворенного кислорода в диапазоне от 0 до 320 мг/л, оценена достоверность полярографических определений в сравнении с химическим анализом проб растворов. Проведена классификация и установлены полярограммы типичные, для различных по своему назначению, скважин.

3. Сделан теоретический расчет распределения газообразного окислителя в интервале фильтра контрольно-наблюдательных скважин и показано их соответствие практическим полярограммам.

4. Впервые методом дифференциально-импульсной полярографии и потенциометрии изучены химический состав, кислотность и окислительно-восстановительный потенциал пластовых вод и техногенных растворов на месторождениях, обрабатываемых способом подземного выщелачивания.

5. Путем сравнения с данными химического анализа доказана достоверность полярографических и потенциометрических определений с погрешностью, удовлетворяющей требованиям экспрессного контроля технологических процессов.

6. Разработаны методики и технические средства оперативного контроля процесса добычи полезных ископаемых способом подземного выщелачивания электрохимическими методами в скважинном варианте.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Путиков О.Ф., Бугорков М.С., Уварова Н.Н., Беззубов Н.И., Рябков Ю.А., Субботин Ю.В., Шкапоров В.Н. Определение кислорода в пластовых растворах ПВ методом полярографического каротажа. // Специальные вопросы атомной науки и техники. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов. М. -1987. Вып.5-6. -С. 59-63.

2. Беззубов Н.И., Рябков Ю.А., Ковыршин С.Г., Путиков О.Ф., Бугорков М.С., Уваров Н.Н., Кондратьев В.В., Жданов Н.Н., Сорокин В.И. Геоэлектрохимические методы в комплексе ГИС на ПВ. // Специальные вопросы науки и техники. Геология и горное дело. М.-1989. -Вып.3. -С.15-19.

3. Беззубов Н.И., Бугорков М.С., Путиков О.Ф. Изучение загрязнения природных вод при подземном выщелачивании. // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка М. -1991. -№5. -С.123-125

4. Беззубов Н.И., Бугорков М.С., Путиков О.Ф. Применение полярографического каротажа при изучении процессов рекультивации участков подземного выщелачивания. // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка М. -1991. -№6. -С.125-128.

5. Беззубов Н.И., Беззубова О.Н., Рябков Ю.А., Терлецкий В.В., Шкапоров В.М. Электромеханический и поршневой скважинные пробоборники. // Геофизическая аппаратура -№ 96. -С.174-178.

6. А.с. 1788226 СССР, Способ разведки границы выщелачивания зоны пластового окисления. / Беззубов Н.И., Бугорков М.С., Рябков Ю.А., Ковыршин С.Г.

7. Yunusov M.M., Bezzubov N.I., Razikov Z.A. Research on ground water re-cultivation by the method of vertikal elektrik sounding. // Golden jubilee convention, 11-15 April 1998, Karachi. The Institution of Engineers, Pakistan Karachi denser. p-108-109.

8. Yunusov M.M., Bezzubov N.I., Razikov Z.A., Kovirshin Natural and technological woter composistion stady by methods of polarografy. // Golden jubilee convention, 11-15 April 1998, Karachi. The Institution of Engineers, Pakistan Karachi denser. p.109

9. Беззубов Н.И., Юнусов М.М. Определение высоких концентраций растворенного кислорода методом полярографического каротажа. // Докл. АН Республики Таджикистана, 1999. -Т.42 -№1. -С.12-17.

10. Беззубов Н.И., Юнусов М.М. Полярографическое определение урана в скважинах при сернокислотном выщелачивании. Докл. АН Республики Таджикистана, 1999. -Т.42 -№1. -С.35-40.

11. Беззубов Н.И., Разыков З.А., Юнусов М.М. Возможности электрохимических методов при экологических исследованиях. -1999. 5с. -Деп. в ТаджикНИИЦентре Вып.1, №014 (1257).

12. Беззубов Н.И., Юнусов М.М. Методика проведения полярографического каротажа на месторождениях, обрабатываемых способом подземного выщелачивания. -1999. 5с. -Деп. в ТаджикНИИЦентре Вып.1, №015 (1258).