

# ЭКОЛОГИЯ

---

---

МРНТИ 87.21.23

*С.В. Нечипуренко<sup>1</sup>, С.А. Ефремов<sup>1</sup>, С.Н. Калугин<sup>2</sup>,  
А.К. Кайыдарова<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Центр физико-химических методов исследования и анализа  
Казахского национального университета им. аль-Фараби,  
г. Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Казахский национальный университет им.аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

## **МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ СТИМУЛЯЦИИ ДЕСТРУКТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ В РЕЗУЛЬТАТЕ РАКЕТНО-КОСМИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ**

---

---

**Аннотация.** Исследования посвящены разработке технологии получения модифицированных сорбентов, предназначенных для детоксикации почв, подверженных влиянию ракетно-космической деятельности. Изучены структура сырьевого источника и физико-химические показатели модифицированных сорбентов, проанализирована экологическая обстановка на местах падения отделяющихся частей ракетносителей. Изучено влияние модифицированных сорбентов на активность деструктивных процессов компонентов ракетного топлива в почвах. При внесении в почву модифицированных сорбентов с высокой деструктивной функцией по отношению к продуктам трансформации ракетного топлива, скорость деструкции данных токсикантов повышается в несколько раз, что позволяет в более короткие сроки рассматривать восстановление плодородия почвы.

**Ключевые слова:** модифицированные сорбенты, углерод-минеральные породы Восточного Казахстана, ракетно-космическая деятельность, деструкция.

• • •

**Түйіндеме.** Мақалада зымыран-ғарыштық жұмысының әсеріне ұшыраған топырақтарды детоксикациялану үшін модификацияланған сорбенттерін алу технологиясын әзірлеуге арналған жұмысы ұсынылған. Шикізат көзінің құрылымы мен модификацияланған сорбенттерінің физика-химиялық көрсеткіштері зерттелген және зымыран тасығыштардың бөлінетін бөліктерінің құлау орындарындағы экологиялық жағдай талданды. Топырақтағы зымыран отыны компоненттерінің деструктивті үдерістерінің белсенділігіне модификацияланған сорбенттерінің әсері зерттелді. Топыраққа зымыран отынының өзгеру өнімдеріне қатысты жоғары деструктивті функциясы бар модификацияланған сорбенттерді енгізу кезінде осы токсиканттардың де-

струкция жылдамдығы бірнеше есе артады, бұл неғұрлым қысқа мерзімде топырақ құнарлылығын қалпына келтіруді қарастыруға мүмкіндік береді. **Түйінді сөздер:** модификацияланған сорбенттері, Шығыс Қазақстанның көміртек-минералды тұқымы, зымыран-ғарыштық жұмысы, деструкция.

• • •

**Abstract.** The article presents the work devoted to the development of technology for obtaining modified sorbents intended for detoxification of soils affected by missile launches into the. The structure of the raw material source and physical and chemical parameters of modified sorbents were studied, and the environmental conditions at the location contaminated by the impact with the disposable missile stages was analyzed. The influence of modified sorbents on the speed of destructive processes of rocket fuel components in soils was studied. When modified sorbents with high destructive action in relation to the products of rocket fuel in the contaminated soil, the rate of destruction of these toxicants increases several times, which allows us to consider the restoration of soil fertility in a shorter time.

**Keywords:** modified sorbents, carbon-mineral rocks of East Kazakhstan, rocket and space activities, destruction.

**Введение.** В начале 60-х годов XX века человечество впервые стало осознавать серьезность встающих перед ним экологических проблем и хрупкость самого существования жизни на планете Земля. Проблемы экологии актуальны и в настоящее время. Ученые, политики, общественные и религиозные деятели всего мира едины в одном - проблемы загрязнения окружающей среды требуют немедленного внимания и решения. Технический прогресс последнего столетия нарушил и изменил существующий в мире баланс сил Природы. Появилась реальная угроза глобальных катастроф. Загрязнение природной среды газообразными, жидкими и твердыми веществами и отходами производства, вызывающее деградацию среды обитания и наносящее ущерб здоровью населения, остается наиболее острой экологической проблемой, имеющей приоритетное социальное, экологическое и экономическое значение. В экологическом аспекте любые химические загрязнения являются чужеродным комплексом в экосистеме, и их принято подразделять на четыре класса опасности: I - чрезвычайно опасные, II - высоко опасные, III - умеренно опасные и IV – малоопасные [1].

Космическая деятельность становится тем видом, которая определяет общий потенциал государства, его научные, технические, образовательные, социальные возможности. Ракетно-космическая дея-

тельность имеет специфическое влияние на окружающую природную среду. Специфичность воздействия ракетно-космической техники (РКТ) на окружающую среду заключается в том, что она воздействует практически на все геосферы Земли – от её поверхности до геостационарных орбит. К основным типам воздействия РКТ на окружающую природную среду относятся механическое, химическое, акустическое и электромагнитное [2]. Наличие на территории Республики Казахстан ракетно-космического комплекса «Байконур» приводит к обострению проблемы загрязнения окружающей среды компонентами ракетного топлива (КРТ) и продуктами их превращения в местах запуска ракетносителей и местах падения отделяющихся частей ракетносителя. В этой связи, всё более актуальными становятся вопросы локализации и дезактивации зараженных несимметричным диметилгидразином (НДМГ) территорий [3].

На рисунке 1 представлена карта районов падений первых ступеней отделяющихся частей ракетносителей на территории Казахстана.

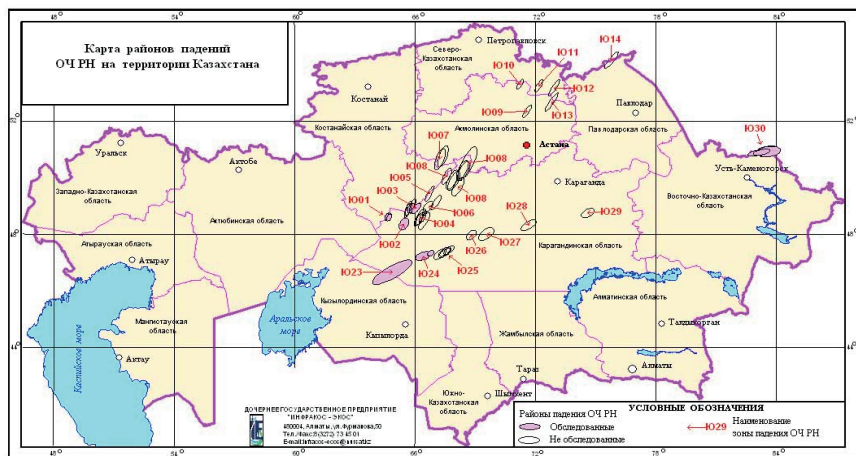


Рисунок 1 – Карта районов падений первых ступеней отделяющихся частей ракетносителей на территории Казахстана

Частые запуски ракет и аварийные ситуации, загрязняют районы падения отделяющихся частей, обломками ракетной техники, продуктами сгорания, распада неотработанных ресурсов ракетного топлива, нарушают естественное природно-экологическое равновесие и

прямо или косвенно пагубно влияют на человека, окружающую его природно-хозяйственную среду. Основными факторами негативного воздействия ракетно-космической деятельности на окружающую природную среду в районах падения (РП) отделяющихся частей ракетоносителей являются (ОЧРН):

- 1) загрязнение отдельных участков почвы, поверхностных и грунтовых вод компонентами ракетных топлив;
- 2) засорение территорий районов падения элементами отделяющихся конструкций ракетоносителей;
- 3) аварии, возможность взрывов и возникновения локальных очагов пожаров при падении ступеней средств выведения;
- 4) механические повреждения почвы и растительности, в том числе при последующей эвакуации отделяющихся частей ракетоносителей.

Экологическая нагрузка на территории районов падения находится в прямой зависимости от количества космических объектов, выведенных на орбиты. По данным телеметрических измерений, среднее значение остатков компонентов ракетного топлива в баках при одном пуске составляет: горючего – 0,3-2,0 т., окислителя – 1,2-4,0 т. [4]. Таким образом, падение первых ступеней ракет с высоты 50-120 км сопровождается проливом в почву и водоемы до 0,6 ÷ 2,0 т НДМГ и 1,4-6,0 т тетраоксида азота. Предельно допустимая концентрация НДМГ составляет 1 мкг/м<sup>3</sup> или 1 кг/км<sup>3</sup> воздуха, следовательно, 2 т НДМГ отравляют 200 000 м<sup>3</sup> воздуха. Испарение пятна НДМГ с земли охватывает территорию радиусом 200-300м [5]. В местах разливов топлива формируются локальные, но более контрастные почвенные, биогеохимические и гидрохимические аномалии. Источниками вторичного загрязнения местности служат также обломки ракет, на поверхности которых обычно присутствуют остатки ракетного топлива (рисунок 2) [6].



Рисунок 2 - Почвенный покров мест падения ОЧРН - РП 25,15

Несмотря на возможность распространения загрязняющих веществ на большие расстояния, наблюдается и локализация загрязнения вокруг мест падения, объясняемая слабой подвижностью НДМГ, сорбированного почвой, и быстрым разбавлением компонента до безопасных концентраций (в период дождей и паводков). Одним из путей выноса НДМГ далеко за пределы районов падения являются грунтовые или поверхностные воды. По данным газохроматографического анализа с масс-спектрометрическим детектором Agilent G890N5973N и с жидкостной хроматографии с диодно-матричным детектором НДМГ, попадая в экосистему, может частично трансформироваться в N-нитрозоамины, тетраметилтетразен (ТМТ), метилметиленигидразин (ММГ), диметиламин (ДМА) и другие азотсодержащие соединения с ярко выраженными канцерогенными свойствами [7-8] (рисунок 2). Для детоксикации почв, зараженных ракетным топливом - 1,1 – диметилгидразином (НДМГ) и продуктами его окисления нитрозодиметиламином, метилтриазолом (НДМА, МТА и др.), предложены различные химические, физико-химические, термические, механические, микробиологические методы [9]. Однако зачастую природно-климатические условия Центрального Казахстана делают невозможным использование многих из них. При выборе того или иного метода детоксикации почв необходимо основываться на следующих требованиях:

- экспресс-определение мест, зараженных КРТ, и концентрации последних;
- разработке технологического регламента ведения процесса дезоксидации с учётом материального баланса (почва-загрязнитель, соотношение «очиститель-загрязнитель» -почва);
- минимальное аппаратное оформление, что особо важно для труднодоступных мест;
- проведение работ в минимальные сроки;
- эффективность обезвреживания (после лабораторных исследований, неоднократные полевые испытания в широком временном интервале, по времени года).

Анализ литературных источников [10] показал, что одним из перспективных является адсорбционный метод очистки, основные тенденции развития которого - поиск наиболее дешевых и эффективных материалов, совершенствование технологий регенерации и утилизации сорбентов. Адсорбционные методы детоксикации НДМГ получили наиболее широкое распространение [11]. Их применяют как для

локализации проливов, так и для очистки природных и сточных вод. Использование сорбентов позволяет значительно сократить количество НДМГ, попадающего в атмосферу. В качестве сорбентов используются разнообразные как природные (торф, природные алюмосиликаты), так и синтетические (активные угли, ионообменные смолы, полимерные материалы и др.) вещества. Однако эти методы не позволяют полностью очистить загрязненную почву от ракетного топлива и продуктов его трансформации. С помощью этих методов возможно сократить содержание продуктов ракетного топлива в почве, в некоторых случаях до 80% пролитого топлива. После проведения очистки сорбентами необходимо проводить доочистку для того, чтобы снизить уровень концентрации НДМГ до нормативов предельно-допустимых концентраций (ПДК). Известен метод детоксикации почв, загрязненных НДМГ, с применением торфяного сорбента-катализатора [12]. Метод, разработанный Российским научным центром «Прикладная химия», основан на использовании в качестве сорбционного материала верхового торфа, обработанного раствором ортофосфорной кислоты с введением добавок, катализирующих процессы самоочистки. В качестве каталитических агентов используются соли переходных металлов - Cu, Mo, Mn и др. Известен адсорбционно-каталитический метод очистки от гептила с использованием углеродных адсорбентов. Этот метод предполагает проведение регенерации сорбента для снижения экономических затрат [13]. Авторами [14] предложен эффективный сорбционный метод с использованием полимерной пены для сорбции неотработанного топлива в баках непосредственно во время его падения. Исходя из приведенных данных, этот метод очень эффективен и позволяет значительно снизить количество топлива, проливающегося на поверхность земли.

Учитывая вышеизложенные факторы, актуальными вопросами становятся поиски новых углерод-каталитических систем, способных эффективно и надежно восстанавливать почвы, подверженные нагрузкам от ракетно-космической деятельности. Таковыми могут выступать углерод-каталитические системы, основанные на доступных углеродных носителях. Для получения такого рода сорбентов-катализаторов предлагается использование практически невостребованных в Казахстане углерод-минеральных природных сланцев – шунгитовых пород, которые являются природными композиционными материалами, состав которых весьма разнообразен как по содержанию углерода и минеральных компонентов, так и по структуре. Шунгит -

тривиальное название аморфного углерода с присущими только ему, в отличие от других известных углеродных структур - сажи, графита, алмаза и карбена.

Шунгитовый углерод - это окаменевшая нефть, или аморфный, некристаллизирующийся, фуллереноподобный (т.е. содержащий определённые регулярные структуры) углерод, его содержание в породах составляет от 1% до 30%, также в нем присутствуют алюмосиликаты, оксиды щелочных металлов и следовые количества благородных и рассеянных металлов [15]. Шунгитовый углерод образует в породе матрицу, в которой равномерно распределены дисперсные силикаты со средним размером около 1 мкм. Наличие такого набора элементов и структура шунгита определяют его уникальные технологические и реологические свойства. В химической технологии шунгит представляет интерес как комплексный сорбент, природный катализатор или носитель катализаторов, обладающий одновременно свойствами углеродных и силикатных материалов. На практике шунгит, являясь прекрасным сорбционным материалом, может использоваться для очистки сточных вод от нефтепродуктов, фенолов и солей тяжелых металлов [16].

Многие авторы рассматривают шунгитовые породы, как эталонный представитель данного класса твердых битумов. По мнению С.Г. Глебашева с соавторами [17], Бакырчикскую группу шунгит-платиноидно-золото-сульфидных месторождений, выделяют в три типа шунгитоносных пород: высокоуглеродистый шунгитовый ( $C_{\text{орг}}$  более 25%), среднеуглеродистый шунгитистый ( $C_{\text{орг}}$  5-25%), низкоуглеродистый шунгитсодержащий ( $C_{\text{орг}}$  1-5%), и ряд минеральных разновидностей шунгитоносных руд. Помимо углерода и минеральной фазы, шунгитовые породы обычно содержат в незначительных количествах растворимые органические вещества, представленные соединениями алифатического ряда, прежде всего насыщенными кетонами и эфирами, имеющими разветвленное строение, с очень незначительной примесью ароматических соединений [18]. Шунгитовые породы образуют, как природные залежи, так и отвалы после добычи и обогащения полиметаллических руд. В контуре только одного рудного тела – месторождение «Бакырчик», Восточно-Казахстанская область, Жарминский район, ресурсы составляют более 30 млн. т. Такие объемы достаточны для использования в промышленных масштабах.

**Цель работы** - получение модифицированных углерод-каталитических систем на основе минерального сырья Республики Казах-

стан - шунгита, изучение их основных физико-химических характеристик и модифицирование полученных углерод-минеральных сорбентов для успешной очистки почв от КЖРТ ракетносителя «Протон». В соответствии с поставленной целью, в рамках исследований решались следующие задачи:

1. Исследование физико-химических, структурных и адсорбционных характеристик шунгитовых пород Казахстана, расположенных в Восточно-Казахстанской области, Жарминский район, месторождение «Бакырчик».

2. Исследование морфологии загрязнения почв несимметричным диметилгидразином и динамики его поведения на участках мест падения первых ступеней ОЧРН «Протон», расположенных на территории Карагандинской области Центрального Казахстана.

3. Разработка эффективного углеродного катализатора дезактивации почв, зараженных КЖРТ, без нанесения дополнительного ущерба окружающей среде, с наименьшими экономическими затратами проведения обезвреживания ракетного топлива.

**Методы исследования.** При исследовании использованы образцы шунгита месторождения «Бакырчик», расположенного в Жарминском районе, Восточно-Казахстанской области.

*Обогащение шунгитовых пород.* Шунгитовые породы, являются природными углеродными залежами. Как известно, природные толщи, залегающие в рудном теле, в зависимости от глубины залегания и природообразующих факторов не стабильны по своему химическому составу (таблица 1).

**Таблица 1 – Химический состав шунгитовых пород месторождения «Бакырчик»**

№	C	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
1	24,0	45,6	0,5	12,0	4,0	2,0	1,7	1,9	2,1	1,8	4,4
2	12,0	48,3	0,9	11,7	6,7	1,2	3,9	7,4	0,2	3,2	4,5
3	6,3	60,3	0,7	12,0	5,6	0,3	3,6	3,3	0,7	2,6	4,6
4	43,5	27,2	0,6	8,0	4,5	0,3	3,5	4,8	0,3	2,5	4,8
5	40,0	37,7	0,2	7,8	3,6	0,2	2,7	2,8	0,3	3,7	4,7

*шунгитовый-углеродный концентрат, погрешность по углероду составляет ± 2,0 %*

Необходимым требованием, предъявляемым к сырьевым, природным материалам, используемым в технологическом переделе, является постоянство химического и гранулометрического составов.



По этой причине были проведены работы по стабилизации химического состава шунгитовой руды, в первую очередь по углероду, путём флотационного обогащения. Флотационное обогащение проводили на флотационной машине серии ФМ-2М. Стабилизация состава предусматривает приведение исходной шунгитовой руды (содержание по углероду которой колеблется от 6,5 до 43,5%) к постоянному химическому составу. Экспериментально установлено успешное использование флотационных реагентов: собиратель – керосин осветлённый, обеспечивающий усиление способности флотируемых гидрофобной части зёрен прилипать к пузырькам воздуха, пенообразователь серии Flotol, регулятор-депрессант гидрофильной части руды - жидкое стекло. Такое сочетание флотационных реагентов позволяет в одну стадию без дополнительных операций стабилизировать содержание углерода до 40,0% [19]. Режимы и результаты флотации представлены в таблице 2.

**Таблица 2 – Реагентные режимы и результаты флотационного обогащения**

№ опыта	Расход флотореагентов, см <sup>3</sup> (на 1 кг породы)			Время контак- та, мин.	Выход концен- трата, %	Содер- жание углеро- да, % мас.	Извлече- ние углеро- да, %
	Соби- ратель, керосин	Пено- образо- ватель, Flotol B	Регулятор, жидкое стекло				
1	1,6	1,0	-	20	40,2	40,1* 1,8**	93,4
2	2,0	1,5	5,0	20	40,6	44,9* 1,1**	96,8

\*- содержание углерода в концентрате; \*\*- содержание углерода в отходах флотации

Образцы 1 и 2 аналогичные в исходном состоянии, различие составляет реагентный режим.

Для дальнейшей работы использовался шунгитовый-углеродный концентрат, образец № 5, таблица 1.

*Приготовление модифицированных углеродных катализаторов.* Шунгитовый углеродный концентрат представляет собой однородную порошкообразную массу, с дисперсностью менее 74,0 мкм, черного цвета, воздушно сухую. В качестве модифицирующих агентов использовались сухие соли ионов переходных металлов, хлорид

железа (III) для первой серии и оксид марганца (IV) для второй серии углеродных катализаторов, в обоих случаях процентное количество составляло 10% от общей массы сорбента. Выбор катализаторов - марганец и железо, были обусловлены, как одни из наиболее активных окислителей способных к деструкции НДМГ и продуктов его трансформации до аминов с более высокими, допустимыми до аборигенных почв позиционного района падения ОЧРН, показателями ПДК. При определении концентраций введения модифицирующих агентов 10% хлорида железа (III) и 10% оксида марганца (IV), учитывался химический состав углеродного концентрата, в котором присутствуют, кроме активного аморфного углерода, также и алюмосиликатная часть – оксиды металлов, которые также, в свою очередь, оказывают каталитическую активность. Модифицирование сорбента проводили путём механического взаимодействия флотоконцентрата с катализаторами до равномерного распределения по всему объёму шихты. Шихту предварительно увлажняли, для более эффективного распределения модифицирующих агентов по всему объёму. Следующей операцией было гранулирование углерод-каталитической массы до гранул  $0,5 \div 2,0$  мм. Грануляцию проводили путём пропускания пастообразной углерод-каталитической массы через фильеру диаметром 1мм, с последующей сушкой 2,5-3,0 ч., при температуре 105,0°C в сушильном шкафу. Эта операция необходима для последующего отделения сорбента от исследуемой почвы, после ключевого времени контакта: 1, 6, 16 и 24 ч. Операции по приготовлению углерод-каталитических сорбентов аналогичны, как при использовании хлорида железа (III), так и для оксида марганца (IV).

*Определение физико-химических показателей углерод-каталитических сорбентов.* Для определения удельной поверхности шунгитового сорбента применяли динамический метод тепловой десорбции [20], суть которого заключается в изменении теплопроводности газового потока (гелий или водород с добавкой азота или аргона), проходящего через трубку с измеряемым образцом и определении количества смеси газов (аргон 95 % и гелий 5 %), адсорбированного на образце из газовой смеси при охлаждении его жидким азотом и десорбированного при последующем разогревании образца до температуры 100°C. Для определения *сорбционной ёмкости* модифицированного углерод-минерального сорбента (МУМСа) по отношению к КЖРТ, навеску сорбента помещали в ёмкость с плотно притертой пробкой и добавляли раствор НДМГ с заданной концентрацией, в соотношении твердой и

жидкой фаз 1:5. После 3-х часового перемешивания и 24 часов отстаивания осуществляли разделение жидкой и твердой фаз.

Удельную сорбционную емкость (мг/г) рассчитывали по формуле:

$$a = (m_0 - m) \cdot q$$

$m_0$  - исходное содержание вещества, г;

$m$  - масса вещества, оставшегося не адсорбированным, г;

$q$  - навеска сорбента, г.

Метод определения влажности основан на высушивании испытуемых образцов в сушильном шкафу при  $(160 \pm 5)$  °С и вычислении по разности масс. В случае определения общей влаги рабочей пробы навеска образца составляла  $(10 \pm 0,1)$  г, для определения влаги аналитической пробы с размерами частиц менее 0,2 мм отбирали навеску  $(1 \pm 0,1)$  г. Массовую долю общей влаги, а также влаги аналитической пробы ( $W$ ) вычисляли в % мас. по формуле:

$$W = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100$$

$m_1$  – потеря массы при высушивании образца, г;

$m_2$  – масса навески образца, г.

Погрешность измерения в случае определения общей влаги составляла 0,3%, в случае определения влаги аналитической пробы  $\pm 0,2\%$  при доверительной вероятности 95%. Для определения суммарного объема пор, предварительно высушенный до постоянного веса образец сорбента, помещали во взвешенный мерный цилиндр емкостью 100 см<sup>3</sup> (диаметр 25 мм). Наполнение цилиндра до метки 100 см<sup>3</sup> осуществляли порциями по 15-20 см<sup>3</sup>, с уплотнением сорбента после помещения каждой порции до  $(300 \pm 10)$  г/л. Цилиндр с сорбентом взвешивают с точностью до 0,01 г и наполняют ацетоном до постоянного уровня ацетона над слоем сорбента. Через 30 мин. избыток ацетона сливают в цилиндр с сорбентом и взвешивают. Пористость по ацетону  $X$  (в объем. %) вычисляют по формуле:

$$X = (G''_{ц.с.} - G_{ц.с.}) \cdot 100 / \rho V = G''_{ц.с.} - G_{ц.с.} / \rho V$$

где  $G_{ц.с.}$  - вес цилиндра с сорбентом до пропитывания, г;

$G''_{ц.с.}$  - вес цилиндра с сорбентом, пропитанным ацетоном, г;

$\rho$  - плотность ацетона при температуре опыта, г/см<sup>3</sup>;

$V$  - 100 см<sup>3</sup> – объем активного сорбента.

ИК-спектроскопический анализ шунгитовых пород проводили на ИК-спектрофотометре Bruker Avance 600. Для подготовки твердых

образцов были спрессованы таблетки KBr, содержащие тонкодисперсный образец исследуемого материала.

*Рентгенодифракционный анализ.* При исследовании многокомпонентных углеродных систем особую роль приобретает рентгенографический количественный фазовый анализ. Этот метод позволяет, наряду с уверенной диагностикой любого углеродного компонента, однозначно определять динамику и механизм фазовых преобразований природных или синтетических углеродных систем в процессе воздействия на них различных физико-химических факторов. Рентгенодифракционный анализ шунгитовых пород осуществляли на приборе Ultima IV X-Ray Diffractometer.

*Анализ почв.* Исследуемые образцы почвы, зараженные КЖРТ – ключевые участки мест падения первых ступеней ОЧРН и фоновые – по периметру позиционного района падения первых ступеней ракетоносителей. Позиционный РП 15/25 первых ступеней ракетоносителей «Протон» расположен на юго-западе Улытауского района Карагандинской области Казахстана. Координаты центров и площади районов падения даны в таблице 3.

**Таблица 3 – Координаты отбора представительных проб почв с мест падения первых ступеней ракетоносителя «Протон»**

№ зоны	Форма участка	Координаты центра	Размер осей, км	Азимут большой оси, град.	Площадь участка, тыс. га
Ю-24 (РП 15/ 25)	Огибающая эллипсом	47°20'30" 66°46'30" 47°14'00" 66°23'00"	27x18 60x30	65 65	160

Результаты полевых исследований по диагностированию почвенного покрова показали, что территория РП 15/25 представлена, в основном, средне- и тяжелосуглинистыми, а также глинистыми типами почв. Поэтому для исследования были выбраны участки мест падения ОЧРН, для почвенных покровов которых характерны данные типы почв. При получении модельных образцов в отобранную из позиционного района падения почву, вносили раствор НДМГ с концентрациями наиболее встречающимися в местах падения ОЧРН в позиционном районе, которые составляли от 0,8 мг/кг, что соответствует 80 ПДК для почв, до показателя 1,2 мг/кг, что составляет 120 ПДК для почв. После заражения почву тщательно механически перемешивали до получения однородной массы.

*Проведение лабораторного модельного эксперимента детоксикации почвы от компонентов КЖРТ.* Для нахождения оптимальных условий детоксикации исследуемых почв было изучено влияние ряда факторов на сорбционно-каталитическое разложение НДМГ и продуктов его трансформации: влажность почвы, соотношение почва ÷ модифицированный углерод-минеральный сорбент (МУМС), время контакта почвы с сорбентом и температура. В химические стаканы, объемом 1500 мл, помещали почву 500 г и сорбент в расчетных соотношениях. Влажность почв была максимально приближена к условиям полевых образцов, позиционного района ОЧРН. Почву тщательно перемешивали с сорбентом по всему объему и выдерживали на открытом воздухе при комнатной температуре в заданном промежутке времени. Промежутки времени, через которые проводили отбор проб, составили: 1, 6, 16 и 24 ч. По истечении контрольных промежутков времени осуществляли отбор проб почвы и сорбента для определения на содержание КЖРТ и продуктов его трансформации. Почву отделяли от гранулированного сорбента при помощи ситового метода. Для исключения погрешности чистоты эксперимента, учёта влияния аэрации в данных условиях, ставился контрольный опыт без сорбента. Параллельно в химические стаканы того же объема помещали зараженную почву, которая, как и экспериментальные образцы, была подвержена механическому перемешиванию, и далее производили анализ проб на содержание КЖРТ и продуктов его трансформации. Эта операция необходима, для учета потери КЖРТ из почвы за счёт окисления кислородом воздуха. Промежутки времени отбора контрольных проб, как и экспериментальных образцах составили 1, 6, 16 и 24 ч.

*Определение КЖРТ и продуктов трансформации.* Определение НДМГ в почвах проводилось согласно методике выполнения измерений массовой концентрации подвижных форм несимметричного диметилгидразина в почве методом обращенно-фазовой хроматографии со спектрометрическим детектированием с п-нитробензальдегидом. Метод измерения основан на кислотном извлечении НДМГ из почвы, щелочном отгоне с паром НДМГ в раствор уксусной кислоты, взаимодействии с п-нитробензальдегидом и определении продукта дериватизации методом жидкостной обращенно-фазовой хроматографии со спектрофотометрическим детектированием при длине волны – 390 нм. Измерение концентраций КЖРТ и продуктов трансформации проводили на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором Agilent 6890N/5973N и с использованием жидкостного

хроматографа с диодно-матричным детектором, четырехканальным градиентным насосом и микродегазатором Agilent +1100 series.

Степень извлечения КЖРТ рассчитывали по формуле:

$$\varepsilon = (C_0 - C) / C_0 \cdot 100 \%,$$

$C_0$  – исходное содержание КЖРТ в почве, мг/кг;

$C$  – содержание НДМГ в почве в контрольные отрезки времени, мг/кг.

**Результаты и обсуждение.** В результате исследований разработан принципиальная технологическая схема получения модифицированных шунгитовых углеродных-катализаторов с флотационным обогащением. Основные характеристики процесса флотации, режим и расход флотационных реагентов обогащения шунгитовой руды отображены в таблице 2. В процессе флотации был получен концентрат, стабильный по химическому составу, образец № 5 (таблица 1). Химический состав продуктов обогащения представлен следующими компонентами: С (40,0%); SiO<sub>2</sub> (37,7%); TiO<sub>2</sub> (0,2%); Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7,8%); Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3,6%); CaO (2,8%); MgO (2,7%); Na<sub>2</sub>O (0,3%); K<sub>2</sub>O (3,7%). Завершающей стадией получения углерод-каталитических систем является модифицирование ионами переходных металлов. Результаты определения оптимальных концентраций представлены в таблице 4.

**Таблица 4 – Влияние концентрации переходных металлов на процесс детоксикации почв, зараженных НДМГ**

Модификатор Fe <sup>3+</sup> или Mn <sup>4+</sup> , %	Время сорбции, ч	C <sub>0</sub> , мг/кг	C <sub>p</sub> , мг/кг	ε, %
10 - Fe <sup>3+</sup>	24	23,6	не обнаружен	100%
5 - Fe <sup>3+</sup>	24	23,6	1,4	94%
3 - Fe <sup>3+</sup>	24	23,6	0,6	98%
10 - Mn <sup>4+</sup>	24	23,6	не обнаружен	100%
5 - Mn <sup>4+</sup>	24	23,6	1,2	98%
3 - Mn <sup>4+</sup>	24	23,6	0,5	94%

Для эффективного использования МУМС необходимы знания их структурных и текстурных характеристик, таких как величина удельной поверхности, объем пор, пористость и сорбционная обменная емкость к поллютанту. Характеристики пористой структуры МУМС (удельную поверхность, общий объем пор и пористость) устанавливали методом БЭТ по адсорбции азота при 77К. Сорбционные свойства полученных МУМС по отношению к водороду определяли при 77К и давлении H<sub>2</sub> 6,5 МПа после предварительной подготовки образ-

цов под вакуумом при температуре 300°C в течение 2 ч. Десорбцию водорода осуществляли со скоростью подъема температуры 5°C/мин до 400 °С. Результаты определений представлены в таблице 5.

**Таблица 5 – Физико-химические свойства МУМС**

Наименование показателя	МУМС Mn <sup>4+</sup>	МУМС Fe <sup>3+</sup>
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	1,24	1,2
Влажность, %	4,5	4,79
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	140	140
Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г	0,452	0,450
Сорбционная емкость по НДМГ, мг/г	32	29
Пористость, %	35,58	35,50

Установлено, что наибольшей сорбционной ёмкостью, по отношению к НДМГ обладает углеродный катализатор на основе Mn<sup>4+</sup>, ёмкость составляет 32 мг/г. В полученной системе углеродного шунгитового концентрата наибольший вклад в сорбционные свойства представляет активный углерод. ИК-спектроскопическое исследование шунгитов и их концентратов позволило получить информацию о структуре шунгитового углерода и качественном составе функциональных групп на их поверхности. ИК-спектры исследуемых образцов представлены соединениями с карбонильной (1600-1800 см<sup>-1</sup>), карбоксильной (1000-1300 см<sup>-1</sup>), гидроксильной (3625±20 см<sup>-1</sup>), карбоновых кислот (3530±20 см<sup>-1</sup>) и аминной (3500-3300 см<sup>-1</sup>) группами, что характеризует их сходство с промышленными активированными углями растительного происхождения. По данным спектров поглощения в пробах природного шунгита присутствуют: кварц α-SiO<sub>2</sub> -1163, 1098, 800, 780, 695, 519, 477, 399, 374 см<sup>-1</sup>; мусковит KA<sub>1</sub>[(OH,F)<sub>2</sub>] AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>] - 3620, 1033, 942, 532, 474, 428 см<sup>-1</sup>; кальцит CaCO<sub>3</sub> - 1794, 1438, 877, 713 см<sup>-1</sup>; кварц -SiO<sub>2</sub> -1172, 798, 779, 695, 474 см<sup>-1</sup>; каолинит A<sub>1</sub>[(OH)<sub>8</sub> Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>] - 1105, 942, 914, 474, 428 см<sup>-1</sup>; 5 НОН - 1610 см<sup>-1</sup>; молекулы H<sub>2</sub>O - 3448 см<sup>-1</sup>, но отсутствуют полосы поглощения алифатических углеводородов. Эти данные хорошо коррелируют с данными рентгенофазового анализа, согласно которому в природном шунгите среди минеральных компонентов идентифицированы: гидрослюда (1,01 нм), кварц (0,426; 0,334; 0,137 нм), доломит (0,29; 0,22 нм), хлорит (0,353 нм), пирит (0,271; 0,241; 0,220 нм), сидерит (0,173; 0,1794; 0,1965;

0,234; 0,279; 0,357 нм) и полевой шпат (0,321 нм), количественное содержание которых изменяется от образца к образцу в силу непостоянства состава изучаемых пород. В высокочастотной области спектра наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний метиленовых групп алифатических углеводородов  $\nu$   $\text{CH}_2$  - 2926, 2855  $\text{см}^{-1}$ . В длинноволновой области спектра наблюдается проявление валентных колебаний Ca-O 342, 319  $\text{см}^{-1}$ ,  $\nu$  OH - 3424  $\text{см}^{-1}$ , HOH - 1618  $\text{см}^{-1}$ .

При обогащении шунгита относительно углерода появляются полосы поглощения метиленовых групп алифатических углеводородов  $\nu$   $\text{CH}_2$  - 2928, 2855  $\text{см}^{-1}$ . Скорее всего, именно из-за отсутствия алифатических углеводородов природный шунгит обладает менее выраженными адсорбционными свойствами по сравнению с шунгитовыми концентратами, в первую очередь за счёт отсутствия химических связей. Знание минералогического состава МУМС необходимо для того, чтобы после проведения работ по детоксикации почвы, не нарушать сложившийся аборигенный почвенный баланс в районах падения ОЧРН. В этой связи были проведены рентгенографические исследования шунгитовых пород, а также концентратов, в частности содержание углерода составляло в среднем 12,0 и 42,0% соответственно.

Регистрация рентгенограмм в диапазоне углов  $\theta$  от  $2^\circ$  до  $40^\circ$  велась в режиме непрерывного сканирования с записью кривой рассеяния. Режим регистрации рентгенограмм подбирался в зависимости от минералогического состава проб: напряжение на аноде рентгеновской трубки – 30 кВ, сила тока – 20 мА. Рентгенографическое исследование природных шунгитовых пород показало, что исследуемые образцы представлены суммой углеродистого вещества и ряда минеральных компонентов. Причем, флотационное обогащение, а также модифицирование не оказывают существенного влияния на саму структуру шунгитового углерода, происходит лишь изменение минеральной составляющей. Аморфный углерод идентифицируется по широкому гало. Среди минеральных компонентов идентифицированы гидрослюда (1,01 нм), кварц (0,426; 0,334; 0,137 нм), хлорит (0,353 нм), пирит (0,271; 0,241; 0,220 нм), доломит (0,29; 0,22 нм), сидерит (0,173; 0,1794; 0,1965; 0,234; 0,279; 0,357 нм) и полевой шпат (0,321 нм), количественное содержание которых изменяется в зависимости от обогащения по углероду. Рентгенограммы представлены на рисунках 3-4. Результаты рентгенографического анализа представлены в таблице 6.



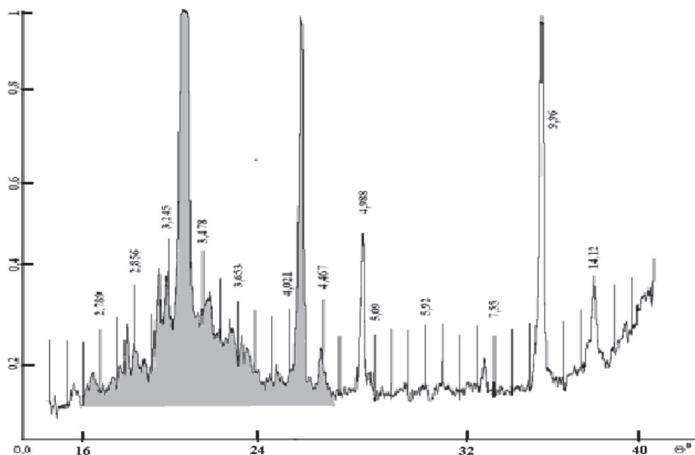


Рисунок 3 – Рентгенограмма шунгитовых пород (C~12,0%)

Для шунгитового углерода определены следующие рентгенографические параметры: межслоевое расстояние  $d_{002}$ , степень графитизации  $S_g$ , размеры областей когерентного рассеивания  $L_a$  и  $L_c$  вдоль кристаллографических осей  $a$  и  $c$ . Установлено, что шунгитовый углерод диагностируется по рефлексу с межслоевым расстоянием  $d_{002} \sim 0,35$  нм в районе  $18^\circ \div 32^\circ \theta$  (на рисунке рефлекс обозначен серым цветом). Были рассчитаны межслоевое расстояние, размеры областей когерентного рассеяния вдоль кристаллографических осей  $a$  и  $c$ :  $L_a$  – средний диаметр уложенных в пачки плоских фрагментов молекул,  $L_c$  – средняя толщина пачек, данные представлены в таблице. Как видно из таблицы 6, шунгитовый углерод характеризуется незначительными размерами областей когерентного рассеяния: в пределах 8,2 нм – по диаметру сетки и 2,6 нм – по толщине пакета.

Из данных таблицы 6 видно, что в усредненной пробе 1 природного шунгитового образца, количество углерода было определено равным 12,0%. Образец 2, после флотационного обогащения наиболее деминерализован, и содержание углерода достигает более 40,0%. Отсюда можно сделать вывод, что флотационное обогащение не вызывает существенных изменений структурных параметров графитоподобных компонентов шунгита.

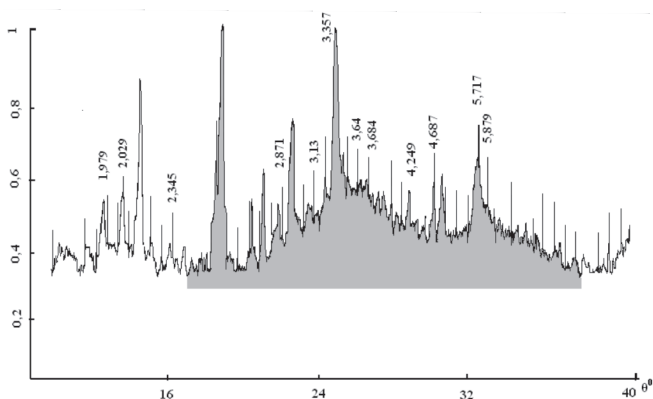


Рисунок 4 - Рентгенограмма флотационного концентрата шунгитовых пород (С~40,0%) с последующим модифицированием

**Таблица 6 – Результаты рентгенографического анализа**

№ пробы	$d_{002}$ , нм	$L_{nc}$ , нм	$L_{na}$ , нм	С, %	Минеральные примеси
1	0,355	2,3	-	12,0	Гидрослюда, хлорит, кварц, пирит, сидерит, доломит, полевой шпат
2	0,356	2,6	8,2	40,0	Кварц, доломит, пирит

В результате окисления НДМГ возможно образование множества химических соединений как линейного, так и циклического строения, причем многие реакции протекают с образованием промежуточных соединений, которые имеют низкий порог ПДК и представляют опасность для окружающей среды. В таблице 7 представлен качественный и количественный составы продуктов трансформации НДМГ в почве.

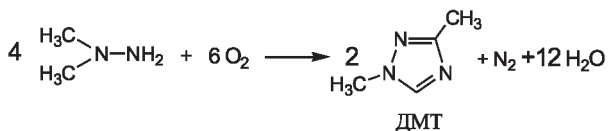
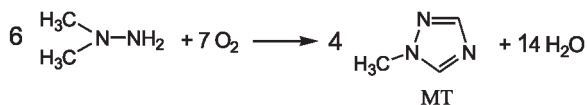
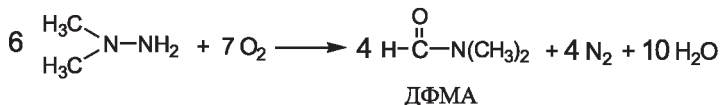
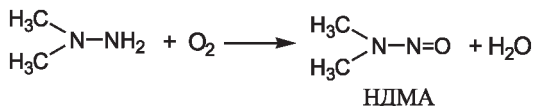
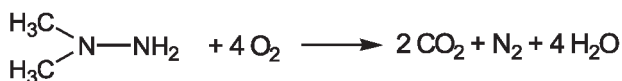
**Таблица 7 – Содержание НДМГ и продуктов его распада в исследуемой почве**

Содержание, мг/кг				
НДМГ	НДМА	ДМФА	МТ	ДМТ
0,8	0,430	0,166	0,620	0,480
1,2	0,330	0,612	0,421	0,302
3,2	0,484	0,131	0,256	0,377
0,1*	_*	0,7*	0,1*	_*

Значения, выделенные \*, составляют утвержденные нормы ПДК для почв

Исходя из полученных количественных данных по содержанию продуктов превращения НДМГ в пробах почв, можно сделать вывод о наличии, в основном, таких продуктов превращения НДМГ, как N-нитрозодиметиламин (НДМА), N, N-диметилформамид (ДФМА), 1-метил-1H-1,2,4-триазол (МТА) и 1,3-диметил-1H-1,2,4-триазол (ДМТ). Образование данных продуктов можно объяснить неполным окислением НДМГ. Предлагаемые схемы окисления НДМГ:

*Схема окисления НДМГ и продуктов его распада*



В дальнейших исследованиях использованы почвы, отобранные с мест падения ОЧРН, зараженные ракетным топливом и продуктами его распада, а также почвы отобранные по периметру позиционного РП 15/25, как фоновые. На основе фоновых проб были приготовлены модельные образцы зараженных почв. Для нахождения оптимальных условий детоксикации исследуемых почв было изучено влияние ряда факторов: влажность почвы, соотношение почва: МУМС, время контакта почвы с сорбентом. Влияние влаги на процесс детоксикации приведено в таблице 8.

**Таблица 8 – Степень детоксикации НДМГ из почвы при различной ее влажности**

Влажность, %	Время сорбции, ч	C <sub>0</sub> , мг/кг	C <sub>p</sub> , мг/кг	ε, %
<5	24	14,8	0,5	96,6
5	24	14,8	0,4	97,2
10	24	14,8	0,2	98,6

Установлено, что влажность почвы в пределах 0-10% незначительно влияет на процесс детоксикации и составляет в среднем 97,0% при начальном загрязнении почвы НДМГ в количестве 14,8 мг/кг. Важным параметром детоксикации является соотношение «почва-МУКС» и время контакта. Исследования проводили при комнатной температуре на воздушно-сухих и влажных модельных почвах. Содержание НДМГ в исследуемых почвах составляло 13,6 мг/кг (таблица 9). Анализ данных таблицы 9 показывает, что МУМС с Mn<sup>4+</sup>, проявляет достаточно высокую активность в процессе детоксикации почвы, причем на детоксикацию НДМГ, закономерно, оказывают заметное влияние соотношение почва: МУМС и время их взаимодействия. Для всех соотношений почва – МУМС степень детоксикации НДМГ через 48 ч достигает 95,0-97,0%. При этом основной процесс детоксикации проходит в первые сутки.

**Таблица 9 – Степень детоксикации НДМГ из почвы МУМС-Mn<sup>4+</sup>**

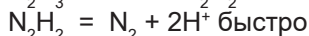
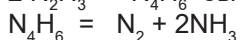
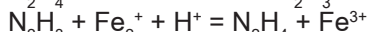
№ опыта	Соотношение почва: МУМС (П:С)	Время сорбции, ч	C <sub>0</sub> , мг/кг	C, мг/кг	ε, %
1	9:1	3	13,6	6,5	52,4
2	9:1	6	13,6	5,2	61,8
3	9:1	12	13,6	3,2	76,8
4	9:1	24	13,6	1,9	86,1
5	9:1	48	13,6	1,74	87,2
6	5:1	3	13,6	6,1	55,1
7	5:1	6	13,6	2,6	80,9
8	5:1	12	13,6	1,8	89,2
9	5:1	24	13,6	1,6	92,2
10	5:1	48	13,6	1,5	96,3
11	3:1	3	13,6	4,8	64,6
12	3:1	6	13,6	2,3	83,3
13	3:1	12	13,6	1,6	88,6
14	3:1	24	13,6	1,4	93,4
15	3:1	48	13,6	1,3	97,5

Вследствие того, что наиболее высокая скорость процесса детоксикации НДМГ наблюдается для соотношения П:С - 3:1, но несущественно отличается от П:С - 5:1, соотношение П:С - 5:1 было выбрано оптимальным для дальнейших исследований (таблица 10).

**Таблица 10 – Степень детоксикации НДМГ в почвах с МУМС Mn<sup>4+</sup>**

Исходная конц. НДМГ, мг/кг	Соотношение П:С	содержание мг/кг				ε, степень извлечения, %
		Время, ч.				
		1	6	16	24	
0,8	5 : 1 (Mn <sup>4+</sup> )	0,23	0,16	0,04	0,01	98,5
	5 : 1	0,75	0,18	0,1,2	0,09	87,3
	контроль	0,79	0,69	0,63	0,55	30,4
1,2	5 : 1 (Mn <sup>4+</sup> )	0,26	0,23	0,11	0,01	99,17
	5 : 1	0,62	0,53	0,27	0,11	85,7
	контроль	0,95	0,84	0,76	0,66	30,5
3,2	5 : 1 (Mn <sup>4+</sup> )	0,89	0,67	0,38	0,08	93,4
	5 : 1	1,79	1,56	1,12	0,10	82,8
	контроль	3,10	2,65	2,31	2,18	29,68

Установлено, что процесс детоксикации НДМГ в присутствии МУМС Mn<sup>4+</sup> происходит быстрее и глубже, чем в простом углеродном концентрате. Влияние процесса аэрации находится в пределах 30%. Модифицированные каталитически активными агентами Mn<sup>4+</sup>, а также Fe<sup>3+</sup> углеродные концентраты интенсивнее разлагают продукты распада НДМГ. Полное окисление КЖРТ и его компонентов, адсорбированных на МУМС происходит, в основном, под действием кислорода воздуха в присутствии каталитически активных агентов. Механизм протекания реакции каталитического окисления НДМГ, адсорбированного на МУМС, можно представить на примере взаимодействия гидразина с Fe<sup>3+</sup> в модельных условиях.



Таким образом доказано, что при использовании МУМС Mn<sup>4+</sup> и МУМС Fe<sup>3+</sup>, для процессов детоксикации почв, зараженных КЖРТ, происходит практически полное восстановление почв, подверженных ракетно-космической деятельности.

### **Выводы.**

1. Установлено, что шунгитовые породы представляют собой многофазную систему, в составе которой содержатся углеродистое вещество и минеральные составляющие. Минеральная часть шунгитовых пород представлена, оксидами кремния, алюминия, кальция, магния, калия, натрия, железа, титана. Определена структура шунгитового углерода, дифракционная картина которого характерна для турбостратной углеродной структуры, состоящей из поликонденсированных ароматических сеток малого размера, уложенных параллельно в пакеты и азимутально не ориентированных друг относительно друга.

2. Определены технологические параметры процесса обогащения шунгитовой руды по углероду: определен оптимальный фракционный состав исходной шунгитовой породы для получения пульпы обогащения, условия подачи флотореагентов. Использование в качестве флотореагентов собирателя – керосин (250 г/т) и пенообразователя - Flotol B (300 г/т) позволяет в процессе флотации увеличивать содержание углерода до 40,0 % независимо от состава исходной шунгитовой породы.

3. Разработана технология получения сорбента, модифицированного ионами марганца (IV) и железа (III), получен МУМС для процессов детоксикации почв, зараженных КЖРТ, показан механизм каталитического окисления продуктов КЖРТ.

4. Проанализировано, что НДМГ в почве подвергается разложению на ДМТ, МТА, НДМА и др. Сорбционная ёмкость полученных МУМС, по отношению к КЖРТ составляет от 29 до 32 мг/г, что способствует разложению КЖРТ до нетоксичных компонентов и позволяет в последствии не удалять из почвы сорбент, т.к. он не нарушает общий фоновый и химический балансы почв. Использование МУМС может способствовать решению ряда вопросов экономического и экологического характера, и в частности для восстановления плодородия почв.

### **Список литературы**

1 Основные технологии переработки промышленных и твердых коммунальных отходов: [учеб. пособие] / Л. Б. Хорошавин, В. А. Беляков, Е. А. Свалов; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2016. – 220 с. [Osnovnyye tekhnologii pererabotki promyshlennyh i tverdyh kommunal'nyh othodov: [ucheb. posobie] / L. B. Horoshavin, V. A. Belyakov, E. A. Svalov; M-vo obrazovaniya

i nauki Ros. Federacii, Ural. feder. un-t. – Ekaterinburg : Izd-vo Ural. un-ta, 2016. – 220 s.]

2 Экологические проблемы и риски воздействий ракетно-космической техники на окружающую природную среду: справочное пособие / под ред. В.В. Адушкина, С.И. Козлова, А.В. Петрова. - М.: Анкил, 2000. – 640 с. [Ekologicheskie problemy i riski vozdeystvij raketno-kosmicheskoy tekhniki na okruzhayushchuyu prirodnyuyu sredu: spravochnoe posobie / pod red. V.V. Adushkina, S.I. Kozlova, A.V. Petrova. - M.: Ankil, 2000. – 640 s.]

3 *Кручинин Н.А.* Источники поступления компонентов жидких реактивных топлив в окружающую среду и способы их обезвреживания // Экологические аспекты воздействия компонентов жидких реактивных топлив на окружающую среду. - СПб: РНЦ «Прикладная химия», 1996. - С. 34-35. [Kruchinin N.A. Istochniki postupleniya komponentov zhidkih reaktivnykh topliv v okruzhayushchuyu sredu i sposoby ih obezvrezhivaniya // Ekologicheskie aspekty vozdeystviya komponentov zhidkih reaktivnykh topliv na okruzhayushchuyu sredu. - SPb: RNC «Prikladnaya himiya», 1996. - S. 34-35.]

4 *Пономаренко В.К.* Ракетные топлива. - СПб.: Военная инженерно-космическая Краснознаменная академия им.А.Ф.Можайского, 1995. - 620 с. [Ponomarenko V.K. Raketnye topliva. - Spb.: Voennaya inzhenerno-kosmicheskaya Krasnoznamennaya akademiya im.A.F.Mozhajsogo, 1995. - 620 s.]

5 *Бушмарин А.Б., Бурак А.Ю., Соловьев В.В., Царева О.А.* Комплексная экологическая оценка районов падения отделяющихся частей ракет-носителей на полигоне «Плесецк». - СПб.: РНЦ «Прикладная химия», 1996. - С.5-8. [Bushmarin A.B., Burak A.YU., Solov'ev V.V., Careva O.A. Kompleksnaya ekologicheskaya ocenka rajonov padeniya otdelyayushchihsya chastej raket-nositelej na poligone «Pleseck». - SPb.: RNC «Prikladnaya himiya», 1996. - S.5-8. ]

6 *Перменев Ю.Г.* Решение экологических проблем ракетно-космической деятельности территорий космодрома «Байконур» с использованием ГИС-технологий: Автореф. канд.дисс. - Алматы, 2006. – 123 с. [Permenev YU.G. Reshenie ekologicheskikh problem raketno-kosmicheskoy deyatel'nosti territorij kosmodroma «Bajkonur» s ispol'zovaniem Gis-tekhnologij: Avtoref. kand.diss. - Almaty, 2006. – 123 s.]

7 *Lars Carlsen, Bulat N. Kenessov, Svetlana Ye. Batyrbekova A.* QSAR/QSTR study on the human health impact of the rocket fuel 1,1-dimethyl hydrazine and its products // Journal «Environmental toxicology and pharmacology». - 2009. - P.1-9. [Lars Carlsen, Bulat N. Kenessov, Svetlana Ye. Batyrbekova A QSAR/QSTR study on the human health impact of the rocket fuel 1,1-dimethyl hydrazine and its products // Journal «Environmental toxicology and pharmacology». - 2009. - P.1-9.]

8 *Kenessov B., Alimzhanova M., Sailaukhanuly Y., Baimatova N., Abilev M., Batyrbekova S., Carlsen L., Tulegenov A., Nauryzbayev M.* Transformation

products of 1,1-dimethylhydrazine and their distribution in soils of fall places of rocket carriers in Central Kazakhstan // Science of the total environment. - 2012 (427). - P. 78-85. [Kenessov, B; Alimzhanova, M; Sailaukhanuly, Y; Baimatova, N; Abilev, M; Batyrbekova, S; Carlsen, L; Tulegenov, A; Nauryzbayev, M . Transformation products of 1,1-dimethylhydrazine and their distribution in soils of fall places of rocket carriers in Central Kazakhstan // Science of the total environment. - 2012 (427). - R. 78-85.]

9 Ж. Жубатов, Б.Н. Кенесов, А.Д.Товасаров, В.А. Козловский, С.Е. Батырбекова / Система экологического нормирования ракетно-космической деятельности космодрома Байконур. – Алматы: Асыл кітап, 2017. – 146 с. [Zh.Zhubatov, B.N.Kenesov, A.D.Tovasarov, V.A.Kozlovskij, S.E.Batyrbekova / Sistema ekologicheskogo normirovaniya raketno-kosmicheskoy deyatel'nosti kosmodroma Bajkonur. – Almaty: Asyl kitap, 2017. – 146 s.]

10 Мухин В.М., Бегун Л.Б. Разработка, исследование и внедрение АУ типа АГ для рекуперации органических соединений из газовых выбросов //Адсорбционные процессы в решении проблем защиты окружающей среды. - Рига, 1991. - С. 20-24. [Muhin V.M., Begun L.B. Razrabotka, issledovanie i vnedrenie AU tipa AG dlya rekuperacii organicheskikh soedinenij iz gazovyh vybrosov // Adsorbcionnye processy v reshenii problem zashchity okruzhayushchej sredy. - Riga, 1991. - S. 20-24.]

11 И.Ф. Крестников. Экологические аспекты космической деятельности // Гелиогеофизические исследования. - 2018 (17). С. 93 – 99. [I.F. Krestnikov. Ekologicheskie aspekty kosmicheskoy deyatel'nosti // Geliogeofizicheskie issledovaniya. - 2018 (17). S. 93 – 99.]

12 Мартовецкая И.И., Миронова Р.И., Холоденко В.П., Чугунов В.А. Перспективы биотехнологической очистки почв и водоемов, загрязненных КРТ, в районах падения отработавших ступеней космического выведения. // Космонавтика и ракетостроение. -2002. -№ 2. - С. 54-61. [Martovetskaya I.I., Mironova R.I., Holodenko V.P., Chugunov V.A. Perspektivy biotekhnologicheskoy ochistki pochv i vodoemov, zagryaznennyh KRT, v rajonah padeniya otrabotavshih stupenej kosmicheskogo vyvedeniya. // Kosmonavtika i raketostroenie. -2002. -№ 2. - S. 54-61.]

13 Колумбаева С.Ж., Шалахметова Т.М., Калимагамбетов А.М., и др. Цитогенетический эффект хронического воздействия 1,1-диметилгидразина на крыс // Мат-лы. III съезда ВОГИС «Генетика в XXI веке: современное состояние и перспективы развития». – М., 2004. – Т.2. С. 89-97. [Kolumbaeva S.ZH., SHalahmetova T.M., Kalimagambetov A.M., i dr. Citogeneticheskij effekt hronicheskogo vozdejstviya 1,1-dimetilgidrazina na krys // Mat-ly. III s"ezda VOGIS «Genetika v XXI veke: sovremennoe sostoyanie i perspektivy razvitiya». – М., 2004. – Т.2. S. 89-97.]

14 Отчет ГНИИХТЭОС по договору 17-62Д/У 493-28 по теме «Боржом-П», №0-8981. - 1995. – 198 с. [Otchet GNIИХТЕОS po dogovoru 17-62D/U 493-28 po teme «Borzhom-P», №0-8981. - 1995. – 198 s.]



15 *Ефремов С.А.* Технология производства углерод-минеральных материалов на основе шунгитовых пород // Дисс. докт.хим. наук: 05.17.01. – Алматы, 2010. – 240 с. [Efremov S.A. Tekhnologiya proizvodstva uglerod-mineral'nyh materialov na osnove shungitovyh porod // Diss. dokt.him. nauk: 05.17.01. – Almaty, 2010. – 240 s.]

16 *Ануфриева С.И., Исаев В.И. и др.* Оценка возможности использования природного материала - шунгита для очистки нефтесодержащих стоков: труды международного симпозиума. - Петрозаводск. Карелия, 2000. - С. 156-161. [Anufrieva S.I., Isaev V.I. i dr. Ocenka vozmozhnosti ispol'zovaniya prirodnogo materiala - shungita dlya ochistki neftesoderzhashchih stokov: trudy mezhdunarodnogo simpoziuma. - Petrozavodsk. Kareliya, 2000. - S. 156-161.]

17 *Глебашев С.Г.* Шунгитоносность Кызыловской зоны разломов: дис. канд. геол. мин. наук. - Казань, 1992. – 130 с. [Glebashev S.G. SHungitonosnost' Kyzylovskoj zony razlomov: dis. kand. geol. min. nauk. - Kazan', 1992. – 130 s.]

18 *S. Nechipurenko, S. Yefremov, Y.Lyu, M. Nauryzbaev.* The Metod of Treatment and Purification of Waste Waters// "intersol'2010" international Conference-Exhibition on Soils, Sediments and Water. - Paris-Sud, 2010. [S. Nechipurenko, S. Yefremov, Y.Lyu, M. Nauryzbaev. The Metod of Treatment and Purification of Waste Waters// "intersol'2010" international Conference-Exhibition on Soils, Sediments and Water. - Paris-Sud, 2010.]

19 *Нечипуренко С.В.* Технология получения углеродсодержащих материалов и их использование в производственных процессах. Дисс. канд.тех.наук: 05.17.01. - Алматы, 2007. - 127 с. [Nechipurenko S.V. Tekhnologiya polucheniya uglerodsoderzhashchih materialov i ih ispol'zovanie v proizvodstvennyh processah. Diss. kand.tekh.nauk: 05.17.01. - Almaty, 2007. - 127 s.]

20 ГОСТ 25699.4-90. Метод определения удельной адсорбционной поверхности. – Введен 01.07.1991. - М.: Изд-во стандартов, 1990. – 32 с. [GOST 25699.4-90. Metod opredeleniya udel'noj adsorbcionnoj poverhnosti. – Vveden 01.07.1991. - M.: Izd-vo standartov, 1990. – 32 s.]

**Нечипуренко С.В.** – заведующий лабораторией композиционных материалов, e-mail: nechipurenkos@mail.ru

**Ефремов С.А.** – заместитель директора, e-mail: efremosa@mail.ru

**Калугин С.Н.** – директор, e-mail: kalugin\_sn\_org@mail.ru

**Кайыдарова А.К.** – младший научный сотрудник e-mail: aigerim\_ko@list.ru