

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Е.Г. Язиков, А.В. Таловская, Л.В. Жорняк

МИНЕРАЛОГИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

*Рекомендовано Сибирским региональным учебно-методическим центром
высшего профессионального образования для межвузовского
использования в качестве учебного пособия для студентов,
обучающихся по направлению подготовки бакалавров
022000.62 «Экология и природопользование»*

Издательство
Томского политехнического университета
2011

УДК 504.05:549(075.8)

ББК 20.1:26.31я73

Я40

Языков Е.Г.

Я40 Минералогия техногенных образований: учебное пособие / Е.Г. Языков, А.В. Таловская, Л.В. Жорняк; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 160 с.

ISBN 978-5-98298-918-5

В пособии изложены основные закономерности процессов минералообразования в техногенных условиях и минералогические подходы в оценке экологической ситуации урбанизированных территорий.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению подготовки бакалавров 022000 «Экология и природопользование», профиль «Геоэкология», слушателей ФПК и специалистов практиков.

УДК 504.05:549(075.8)

ББК 20.1:26.31я73

Рецензенты

Доктор технических наук
заведующий кафедрой экологического менеджмента ТГУ

А.М. Адам

Кандидат геолого-минералогических наук
первый замгендиректора ОАО «Томскгеомониторинг»

Ю.В. Макушин

ISBN 978-5-98298-918-5 © ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2011

© Языков Е.Г., Таловская А.В., Жорняк Л.В., 2011

© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2011

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ОБ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ И МИНЕРАЛОГИИ ТЕХНОГЕНЕЗА	7
1.1. Экологическая минералогия, минералогия техногенеза и их становление в качестве новых научных направлений в сфере геоэкологии	7
1.2. Основные термины и понятия. Классификация минеральных техногенных образований	14
2. ТЕХНОГЕННЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ В ПЫЛЕАЭРОЗОЛЯХ	22
2.1. Атмосферные аэрозоли в оценке экологического состояния окружающей среды. Методика и методы исследования.....	22
2.2. Вещественный состав пылеаэрозолей	27
3. ТЕХНОГЕННЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ В ПОЧВАХ.....	53
3.1. Почвы в оценке экологического состояния окружающей среды. Методика и методы исследования	53
3.2. Вещественный состав почв	57
4. МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ТЕХНОГЕНЕЗЕ.....	72
4.1. Главные закономерности высокотемпературного техногенеза	72
4.2. Основные типы пирогенных продуктов в горелых отвалах угольных бассейнов	74
4.2.1. Минеральные ассоциации компонентов углей	74
4.2.2. Минеральные ассоциации в горелых отвалах угольных бассейнов	75
4.3. Минералообразование при углесжигании	92
4.3.1. Отходы углесжигания	92
4.3.2. Эволюция золообразующих компонентов углей при их сжигании	93
4.3.2. Минералообразование в зольной фракции углей, реализующееся в процессе их сжигания	96
4.3.4. Силикатные полые микросферы	97
4.3.5. Ферросферы	99
4.4. Минералообразование в отходах металлургического производства	102
5. МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ В ГОРНЫХ ВЫРАБОТКАХ И ОТВАЛАХ РУДНЫХ И НЕРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ	106
5.1. Минералообразование в отходах горнодобывающей промышленности	106
5.2. Минералообразование в отходах обогащения руд.....	108
5.3. Минеральные образования зоны гипергенеза	111
5.4. Стадийность образования минералов и зональность профиля окисленных руд.....	113

6. МЕХАНИЗМ И ПРОЦЕССЫ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В НЕФТЕГАЗОПРОМЫСЛОВОМ ОБОРУДОВАНИИ ПРИ ДОБЫЧЕ И ТРАНСПОРТИРОВКЕ НЕФТИ И ГАЗА	115
6.1. Причины солеотложения и коррозии в нефтегазопромысловом оборудовании	115
6.2. Минералы солевых отложений в нефтегазопромысловом оборудовании	121
6.3. Способы удаления отложений солей в нефтегазопромысловом оборудовании	126
7. МИНЕРАЛЬНЫЕ НОВООБРАЗОВАНИЯ В ПАРОВЫХ КОТЛАХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ И СИСТЕМАХ ВОДОПОЛЬЗОВАНИЯ.....	130
7.1. Отложения в паровых котлах электростанций	130
7.2. Минеральные новообразования в системах водопользования	133
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	140
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	141
ПРИЛОЖЕНИЕ. Лабораторная работа № 1 «Изучение вещественного состава пробы твердого осадка снега».....	151
Лабораторная работа № 2 «Изучение вещественного состава пробы почв»	156

ВВЕДЕНИЕ

Совокупность геохимических и минералогических процессов, вызываемых деятельностью человека, академик А.Е. Ферсман предложил называть техногенезом. В рамках этого понятия в последние десятилетия сформировался ряд новых научных направлений, в том числе интенсивно развивающиеся геохимия, геоэкология, гидрогеохимия, минералогия техногенеза, экологическая минералогия и другие. Что касается техногенной минералогии, – это обширная, не имеющая определенных границ область, в сферу интересов которой входит исследование разнообразных техногенных веществ – аналогов природных минералов.

С каждым годом увеличивается техническое воздействие человека на литосферу Земли. Геологические и экологические последствия этого разнообразны. Особенно значительны они в районах горнопромышленных комплексов, нефте- и газодобычи, в зонах водохранилищ и других гидротехнических сооружений, а также в крупных регионах и городах. В последние десятилетия изучение минералогических последствий технической деятельности человека привлекает многих исследователей. Техногенные минеральные образования, возникшие в зонах техногенеза (на отвалах рудников и шахт, на стенках подземных и открытых выработок, в трубопроводах, в складах руд и концентратов и др.), являются объектами этих исследований. Техногенное минералообразование в каждом техническом объекте – один из реальных современных геологических процессов, изучение которого позволит частично решать проблему комплексного использования минерального сырья и выявлять экологически опасные очаги загрязнения.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлению подготовки бакалавров 022000 «Экология и природопользование», профиль «Геоэкология», слушателей ФПК и специалистов-практиков.

При обучении специалистов-геоэкологов крайне важно ознакомить их с теоретическими и прикладными разработками минералогического плана – в первую очередь в области гипергенеза (техногенеза), а также с минералогическим подходом в оценке экологической ситуации урбанизированных территорий. Со всем этим специалистам придется сталкиваться при анализе загрязнений объектов окружающей среды, вторичной переработке отходов производства и экспертизе проектов работ.

В основу учебного пособия положен читаемый авторами в течение нескольких лет курс лекций и лабораторный практикум по дисциплине «Минералогия техногенных образований» на кафедре геоэкологии и геохимии Томского политехнического университета для студентов,

обучающихся по специальности 020804 «Геоэкология». Кроме этого, в данном пособии широко представлен литературный обзор и результаты личных многолетних исследований авторов и коллектива кафедры геоэкологии и геохимии в области проведения минералого-геохимической оценки природных сред на территории юга Западной Сибири.

Учебное пособие состоит из семи глав. **В первой главе** рассмотрены цели и задачи минералогии техногенеза и экологической минералогии, а также их роль в решении экологических проблем. Раскрыты основные понятия и принципы классификации техногенных образований.

Во второй и третьей главе приводится описание изученных авторами техногенных минеральных образований в пылеаэрозолях и почве. Показана специфика вещественного состава пылеаэрозолей и почв в районах размещения разнопрофильных промышленных производств на территории юга Западной Сибири.

В четвертой главе детально раскрыты главные закономерности высокотемпературного техногенеза, процессы минералообразования в горящих угольных отвалах и вещественный состав техногенных образований в отходах углесжигания.

В пятой главе изложены процессы минералообразования в отходах горнодобывающей промышленности, в отходах обогащения руд, а также основные модели минералообразования в зоне гипергенеза (техногенеза) рудных месторождений.

В шестой главе представлены процессы минералообразования и состав солевых отложений, образующихся в нефтегазопромысловом оборудовании при добыче и транспортировке нефти и газа.

Седьмая глава содержит описание минеральных новообразований в паровых котлах электростанций и в осадках, формирующихся на технологическом оборудовании водозаборов.

Авторы преследовали цель не только создать учебное пособие, но и системно изложить основные закономерности процессов минералообразования в техногенных условиях, познакомить с минералогическим подходом в оценке экологической ситуации, а также ознакомить с основными техногенными минеральными образованиями и методами их диагностики. Конечно, всё изложить не представляется возможным, поэтому предлагается изучение литературы, приведенной в библиографическом списке.

Авторы будут признательны читателям за отзывы, критические замечания и советы, которые помогут устранить имеющиеся в пособии недостатки и улучшить в будущем его содержание.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ОБ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ И МИНЕРАЛОГИИ ТЕХНОГЕНЕЗА

Влияние вооруженного техникой человека на природу велико и многогранно, что приводит в том числе и к геологическим последствиям, названным академиком А.Е. Ферсманом техногенезом. Минералогические последствия техногенеза исследуются в рамках относительно нового научного направления – *минералогии техногенеза*, которое получило свое развитие с 1982 г. Кроме этого, начиная с 1990 г. на Годичной сессии Московского отделения Всероссийского минералогического общества было определено еще одно новое научное направление – *экологическая минералогия*, в рамках которой оценивается экологическая опасность многочисленных выявленных на территории России очагов химического «загрязнения» как природного, так и техногенного происхождения. Данная глава посвящена становлению и развитию этих двух новых научных направлений в системе геоэкологических наук, приведены основные термины и понятия о техногенных минеральных образованиях и местах их нахождения.

1.1. Экологическая минералогия, минералогия техногенеза и их становление в качестве новых научных направлений в сфере геоэкологии

Процесс изменения природных комплексов под воздействием производственной деятельности человека называется *техногенезом*. Он заключается в преобразовании биосферы, вызываемом совокупностью геохимических процессов, связанных с технической деятельностью человека по извлечению ряда химических элементов, их минеральных и органических соединений. Термин «техногенез» как совокупность геохимических и минералогических последствий технической деятельности человека ввел впервые в науку А.Е. Ферсман (1934).

Техническая деятельность человека охватила не только поверхность Земли и её недра (литосферу, до 10 км), но и атмосферные слои и уже даже космическое пространство (Трофимов, 1997). Выбросы отраслей промышленности РФ в виде твердых веществ велики. В целом по стране они превышают 17 %, при этом энергетика – 29 %, промышленность стройматериалов – 54 % и т. д. В процентном отношении в 1994–1995 гг. (время спада производственной деятельности в России) доля твердых веществ в объеме выбросов несколько уменьшилась, но тем не менее их

общий объем представляет серьезную экологическую угрозу. Нарастают в это время объемы выбросов твердофазных отходов до 100...115 % в нефтеперерабатывающей, газовой промышленности, цветной металлургии и жилищно-коммунальном хозяйстве (Голева, 2007). Наибольшее по масштабам техногенное воздействие человека на литосферу обусловлено, прежде всего, такими видами деятельности, как горнотехническая (добыча и переработка полезных ископаемых), инженерно-строительная, сельскохозяйственная и военная (Трофимов, 1997).

В последнее время широкое развитие получила геологическая наука об изучении условий образования и существования минералов в условиях техногенеза, а также определении взаимосвязей между минералом и средой, в которой он существует. Такая наука получила название *экологическая минералогия*, являющаяся составной частью общей минералогии, ее основы были заложены еще в учении о биосфере В.И. Вернадского. Минералы, возникшие в зонах техногенеза (на отвалах рудников и шахт, на стенках подземных и открытых выработок, в трубопроводах, в складах руд и концентратов, при изменении древних и современных металлических предметов), издавна являются объектами исследований: много сульфатов, карбонатов, арсенатов, хлоридов и других минералов было впервые найдено в этих условиях. В настоящее время экологическое направление в минералогии привлекает многих ученых из разных стран мира, в основном это исследования минеральных образований, связанные с добычей и переработкой полезных ископаемых (Неоминерализация..., 2000).

В.В. Ивановым (ИМГРЭ РАН) предпринята попытка определить понятие «*экологическая минералогия*». Ссылаясь на выдающихся «экоминералогов» В.И. Вернадского и А.Е. Ферсмана, он совершенно справедливо утверждает, что «минералогии давно работают на экологию». Он напоминает, что в систему минералогических наук Н.П. Юшкин включил экоминералогии в качестве самостоятельного раздела, отвечающего за надсистему минерал–среда (вернее, биосреда). Тем не менее В.В. Иванов утверждает, что сложность в определении понятия «экологическая минералогия» заключается в том, что сама экология еще не обрела окончательного статуса среди наук. Хотя это не совсем так. Уже в 1994 г. была опубликована монография Н.Ф. Реймерса «Экология. Теория, законы, правила, принципы и гипотезы», которая стала началом становления экологии как метанауки, имеющей самостоятельное значение. Он описал внутреннюю структуру её подразделов, в которую вполне вписывается и новая наука экологическая минералогия, хотя, конечно, в работе Н.Ф. Реймерса она еще отсутствует.

Заслуга В.В. Иванова состоит в том, что он дает лаконичное и емкое определение понятия «экологическая минералогия»: «Это наука о взаимодействии живой природы, в том числе человека, и неживой среды на минеральном уровне, в пространстве и времени, в глобальном, региональном и локальном масштабах».

Экологическое значение твердофазных форм токсикантов, равно как и методики их выявления, диагностика и определение степени потенциальной опасности, являются обширной и пока слабо изученной проблемой, которая как раз и составляет предмет экологической минералогии – нового научного направления в серии геоэкологических наук. За довольно короткий период (с конца 1980-х гг. до 2003 г.) экологическая минералогия обрела все необходимые атрибуты самостоятельной науки: теоретические основы, методологию, обширное поле практического применения и соответствующий аппаратный арсенал. Это стало возможным потому, что фундаментом экологической минералогии являются достижения общей минералогии – одной из самых древних геологических наук.

Теоретические основы экологической минералогии включают определение и систематику форм нахождения токсичных веществ в окружающей среде в твердофазном состоянии, закономерности их распространения в природных и техногенных объектах и геохимических аномалиях, особенности их возникновения, существования, устойчивости и превращений в различных условиях, а также механизмы и последствия взаимодействия минеральных веществ с живыми организмами (биотой и человеком).

Экологическая минералогия как новое научное направление была признана на Годичной сессии Московского отделения Всесоюзного минералогического общества «Прикладные и экологические аспекты минералогии» (г. Звенигород, март 1990 г.). Труды сессии вышли в 1991 г. В ряде докладов сформулированы сложившиеся на тот момент цели и задачи исследований экологической минералогии (И.В. Мельников, Н.Ф. Челищев, ИГЕМ; И.И. Куприянова, В.И. Кузьмин, ВИМС и др.).

Цели и задачи экологической минералогии «ориентированы на охрану здоровья человека, охрану естественных и сельскохозяйственных ландшафтов и охрану недр и минерального вещества, извлеченного из недр в условиях интенсивного развития горнодобывающей промышленности» (И.И. Куприянова, ВИМС).

В докладах на сессии были сформулированы основные задачи экологической минералогии:

- использование минералогических аспектов геохимии антропогенных ландшафтов с целью выявления площадей распространения и

путей миграции токсичных минеральных веществ, процессов их преобразования и способов нейтрализации токсичных фаз;

- минералогическая оценка экологически опасного минерального сырья, выявление новых видов и способов применения экологически безопасных материалов;

- изучение современного минералообразования в горных выработках, скважинах, отвалах, хвостохранилищах, связанного с выводом на дневную поверхность рудного вещества и возникновением неустойчивых, легкорастворимых, окисляемых и разрушающихся минералов, которые могут определять экологический риск для здоровья персонала и живущих в пределах влияния рудников людей;

- использование минералогических аспектов технологических разработок по комплексному использованию минерального сырья и схем безотходных технологий, позволяющих решать задачу предотвращения загрязнения среды остаточными продуктами технологического передела руд и других образований;

- изучение минералогии продуктов биологической деятельности и влияния минеральной фазы на жизнедеятельность организмов;

- изучение экологических свойств минералов и их техногенных продуктов, современное экологическое значение минералов как загрязняющего, saniрующего и модифицирующего факторов. К экологическим относятся те свойства, которые играют важную роль при участии минералов в круговороте веществ, в функционировании экосистем, экологических трофических цепей, во взаимодействии с остальными компонентами экосистем. На основе этих знаний будет создана экологическая классификация минералов и их техногенных продуктов;

- создание уникальных минералогических коллекций, музеев, а также геологических объектов как природных и культурных памятников и геолого-минералогическая инвентаризация природных объектов в заповедниках и национальных парках (рис. 1.1.1) (Давчева-Илчева, 1993; Голева, 2007).

К 1990 г. был уже намечен методический комплекс минералогических исследований для обоснования безотходных технологий в качестве средства для решения экологических задач (Г.А. Сидоренко, ВИМС), который включал несколько вариантов рентгенографии, термического анализа, ИКС, люминесценции, люминесцентной спектрографии, высоко разрешающих, высокочувствительных новых методик минералогических исследований: электронную микроскопию, нейтронную радиографию и др.

Следующий период развития экологической минералогии характеризуется интенсивным накоплением фактических данных в результате разноплановых экоминералогических исследований.

Установлено, что в твердофазных объектах окружающей среды потенциальные токсиканты существуют либо в элементном виде, либо в форме собственных минеральных фаз разной степени размерности и кристалличности, входят в состав широко распространенных минералов в виде изоморфных примесей с образованием твердых растворов, фиксируются в сорбированном состоянии на твердых частицах матрицы и т. д.



Рис. 1.1.1. Схема научного направления «экологическая минералогия» (Давчева-Илчева, 1993)

Выявлены и диагностированы минеральные формы токсичных элементов в очагах природного их скопления в рудах, зонах окисления, первичных и вторичных ореолах месторождений, а также в перекрывающих их рыхлых отложениях, в почвенном и растительном покровах, техногенной составляющей природно-техногенной экосистемы, возникающей при вскрытии и эксплуатации месторождений (подземные и поверхностные воды, почвы, отвалы, хвосты, пыль и другие депонирующие среды). Среди опубликованных работ по данному направлению известны монография Э.Ф. Емлина «Техногенез колчеданных месторо-

ждений Урала» (г. Свердловск, 1991 г.), книга В.В. Гавриленко «Экологическая минералогия и геохимия месторождений полезных ископаемых» (г. Санкт-Петербург, 1993 г.), докторские диссертации Л.П. Рихванова «Радиогеохимическая типизация рудно-магматических образований Алтае-Саянской области» (г. Томск, 1999 г.), Е.Г. Язикова «Экогеохимия урбанизированных территорий юга Западной Сибири» (г. Томск, 2006 г.) и др.

К настоящему времени определен принципиальный подход к оценке экологически опасных очагов загрязнения в окружающей среде с позиций экологической минералогии. Как итог экоминералогических исследований в разных районах России, осуществляемых для решения разнообразных конкретных задач в связи с охраной окружающей среды, сформулировано основополагающее правило: *реальная экологическая опасность очага химического загрязнения определяется не валовым содержанием токсиканта, а формой его нахождения.*

На основе этого правила в ВИМСе разработана методика экологической оценки природных и техногенных очагов с потенциальными токсикантами, которая позволяет оценить реальную экологическую опасность, типизировать экологически опасные очаги и зоны, определить источник и природу «загрязнения», а в местах скученного размещения техногенных объектов указать на конкретного виновника загрязнения. На основе учета форм концентрации токсикантов можно прогнозировать эволюцию очагов загрязнения во времени и в пространстве и подбирать эффективные технологии их рекультивации. Соответствующие методические рекомендации (Методическая рекомендация № 117, НСОММИ, 1997 г.) составлены авторским коллективом ВИМСа (Р.В. Голева, И.И. Куприянова, Г.А. Сидоренко, В.Т. Дубинчук, В.В. Коровушкин, Г.Н. Нечелюстов, В.В. Ружицкий, Н.Н. Гусева).

Методология минералогического изучения окружающей среды базируется на современных методах минералого-геохимического анализа, которые разработаны и применяются для оценки минерального сырья.

В январе 1996 г. в ИГЕМе прошла конференция «Минералогические исследования в решении экологических проблем». В 1998 г. вышел сборник трудов конференции под редакцией И.В. Мельникова. Труды конференции внесли значительный вклад в области экоминералогических исследований. Они зафиксировали очередной этап и серьезно продвинули развитие экоминералогии как научного направления, а также отразили новые сферы её практического применения. В статье Н.П. Лаверова, Б.И. Омеляненко, С.В. Юдинцева и Б.С. Никонова (ИГЕМ) сформулированы задачи минералогических исследований в связи с важнейшей проблемой захоронения радиоактивных отходов.

Экологическая минералогия востребована для создания новых технологий по целенаправленному формированию техногенных месторождений (К.Н. Трубецкой, А.Е. Воробьев, 1999 г.).

Десятилетний период разноплановых исследований в области экологической минералогии завершает и в какой-то степени подводит итоги Годичное собрание Всероссийского минералогического общества, проходившее в Москве в мае 2002 г.: «Роль минералогических исследований в решении экологических проблем (теория, практика, перспективы развития)».

Существует смежное направление экологической минералогии – *минералогия техногенеза* или *минералогия техносферы*, которое тоже важно и необходимо, но, отнюдь, не дублирует экологическую минералогия. Минералогия техногенеза, так же как и классическая минералогия, занимается изучением свойств и состава минералов, выявлением условий (причин) их образования, вскрытием механизмов зарождения, роста и разрушения минералов. Только предметом изучения являются минералы, образованные не в геологических процессах, а в результате техногенных преобразований земной поверхности (Гавриленко, 1997).

Многие минеральные новообразования, возникающие в техносфере, токсичны или входят в разряд носителей токсикантов. Эти минеральные формы – тоже предмет изучения этой ветви минералогических наук. В то же время изучение экологически опасных минеральных форм техносферы, как отмечалось выше, также входит в круг интересов экологической минералогии (Голева, 2007).

Направления исследований в минералогии техногенеза

1. Результаты экспериментальных работ по деструкции сульфидов и арсенидов в сернокислой среде, а также во влажной среде, обогащенной кислородом (Л.К. Яхонтова, 1978; Э.Ф. Емлин, 1988; Е.П. Щербакова, 1999, и др.).

2. Результаты экспериментов по уточнению электрохимического механизма окисления арсенидов, сульфидов и сульфоарсенидов, составление наиболее вероятных уравнений реакций их окисления в широком диапазоне рН, что позволило создать базу для более уверенного прогнозирования конкретного характера продуктов разложения минералов (Н.Г. Максимович, С.М. Блинов, Э.Е. Малеев, 1994; Л.К. Яхонтова, В.П. Зверева, 2000, и др.).

3. Результаты исследования деструктирования минералов (карбонаты, оксиды, силикаты, сульфиды) под воздействием микробиологической среды (Л.К. Яхонтова, 1983; Т.С. Чибрик, Ю.А. Елькин, 1988; Л.К. Яхонтова, В.П. Зверева, 2000, и др.).

4. Разработка учения о взаимодействиях в минеральных (в том числе биоминеральных) системах как фундаментальной основы исследования механизма деструкции минералов, а также концепции оксидизации Земли как главного геохимического и минералогического последствия технической деятельности человека (Б.В. Чесноков, 1995; С.С. Потапов, 1996; Л.К. Яхонтова, В.П. Зверева, 2000, и др.).

5. Разработка концепции устойчивости минералов в аспекте различных типов взаимодействий в гипергенезе (техногенезе) (Э.Ф. Емлин, 1988; Л.К. Яхонтова, В.П. Зверева, 2000, и др.).

6. Разработки в области рекультивации и переработки отходов горнодобывающих и горно-обогатительных предприятий (Е.Ф. Емлин, 1988; Н.И. Данилов, 1995; И.Я. Безруков, С.Э. Кляйн, С.С. Набойченко, 1997; Н.Н. Башкатов, М.Н. Кайбичева, 1999, и др.).

1.2. Основные термины и понятия. Классификация минеральных техногенных образований

Результатом деятельности предприятий по добыче и переработке полезных ископаемых является формирование техногенных образований (Минералогия..., 1988; Макаров, 2006).

Техногенное образование (ТО) – скопление на поверхности или в горных выработках Земли, в её недрах, гидросфере или атмосфере продуктов, созданных человеком, а также минеральных веществ, искусственно отделенных от природного массива или подвергшихся изменению непосредственно в массиве в результате деятельности человека, являющихся отходами.

Отходы – любой выходной поток из производственной системы, который удаляется (ГОСТ Р ИСО 14041:99).

Отходы производства – остатки сырья, материалов, полуфабрикатов, образовавшиеся при производстве продукции или выполнении работ и утратившие полностью или частично исходные потребительские свойства; вновь образующиеся в процессе производства попутные вещества, не находящие применения. В отходы производства включаются вмещающие и вскрышные породы, образующиеся при добыче полезных ископаемых, побочные и попутные продукты, отходы сельского хозяйства (РД 09-255).

Отходы потребления – изделия и материалы, утратившие свои потребительские свойства в результате физического или морального износа. К отходам потребления относятся и твердые бытовые отходы, образующиеся в результате жизнедеятельности людей (РД 09-255).

Различные объекты складирования отходов определяются следующим образом.

Объект размещения отходов – специально оборудованное сооружение, предназначенное для размещения отходов (полигон, шламохранилище, хвостохранилище, отвал горных пород и др.) (ФЗ-89-98), обустроенные и эксплуатируемые в соответствии с проектами.

Хранилище (шламохранилище, хвостохранилище, накопитель сточных вод и т. п.) – искусственная или естественная ёмкость, включающая в себя комплекс сооружений, обустроенных и эксплуатируемых в соответствии с проектами и предназначенных для размещения хвостов, обогащения полезных ископаемых, осадков сточных вод, шламов, шлаков, зол, илов, сточных вод, вод производственного назначения и других жидких, пастообразных или твердых отходов (РД 09-255).

Хвосты – это отходы обогащения полезных ископаемых, в которых содержание ценного компонента естественно ниже, чем в исходном сырье, поскольку в них преобладают частицы пустой породы. Твердая фаза хвостовой пульпы представлена смесью минеральных частиц разного размера – от 3 мм до долей микрона. Состав частиц и их плотность зависят от минерального состава пород, вмещающих полезное ископаемое.

Шлак металлургический – расплав (после затвердевания – камневидное или стекловидное вещество), обычно покрывающий поверхность жидкого металла при металлургических процессах – плавке сырья, обработке расплавленных промежуточных продуктов и рафинировании металлов. Он является ценным вторичным сырьем и широко применяется в строительстве. Гранулированные шлаки используют для получения шлакопортландцемента, в качестве заполнителя для бетонов, в дорожном строительстве; из шлаковых расплавов вырабатывают минеральную вату, шлаковую пемзу, шлаковое литье.

Зола летучая – промышленная пыль в виде несгораемого остатка топлива, образующегося из его минеральных примесей при горении, содержащегося в дымовом газе во взвешенном состоянии (ГОСТ 17.2.1.04). Состоит из тонкодисперсного порошка, так называемой *золы-уноса*, и *шлака* – сплавленного кускового материала. Шлаки используют в строительстве, зола-унос в основном складывается в мокрых золоотвалах и лишь частично используется в цементной промышленности в качестве сырья и добавок, при производстве строительной керамики, асфальтобетона, обжигового и безобжигового гравия.

Сажа промышленная – промышленная пыль в виде твердого высокодисперсного углерода, образующегося при неполном сгорании или термическом разложении углеводородов, входящего в состав промышленного выброса (ГОСТ 17.2.1.04).

Отвал – искусственная насыпь из отвальных грунтов или некондиционных полезных ископаемых, промышленных, коммунально-бытовых отходов (ГОСТ 17.5.1.01).

Отвалообразование – формирование отвала на специально отведенных участках или выработанном пространстве карьеров при открытых и подземных разработках (ГОСТ 17.5.1.01).

Отвалы, терриконы, шлакозолоотвалы – искусственная насыпь из отвальных грунтов или некондиционных полезных ископаемых, промышленных, бытовых отходов (Временные методические рекомендации по проведению инвентаризации мест захоронения и хранения отходов в РФ. Письмо Минприроды России от 11.07.95 № 01-11/29-2002).

Горельники – горелые породы в терриконе, которые образовались при горении отвальной массы (Чесноков и др., 1991).

Полигоны по обезвреживанию и захоронению промышленных и бытовых отходов – сооружения для размещения промышленных и бытовых отходов, обустроенные и эксплуатируемые в соответствии с проектами (Временные методические рекомендации по проведению инвентаризации мест захоронения и хранения отходов в РФ. Письмо Минприроды России от 11.07.95 № 01-11/29-2002).

Санкционированные свалки – разрешенные органами исполнительной власти территории (существующие площадки) для размещения промышленных и бытовых отходов, но не обустроенные в соответствии со СНиП (Временные методические рекомендации по проведению инвентаризации мест захоронения и хранения отходов в РФ. Письмо Минприроды России от 11.07.95 № 01-11/29-2002).

В многочисленных отвалах карьеров и шахт, шламо- и хвостохранилищах заключены крупные массы ценных компонентов, которые следует рассматривать как техногенные месторождения полезных ископаемых.

Техногенное месторождение (ТМ) – это техногенное образование (объект), пригодное по количеству и качеству содержащегося минерального сырья для эффективного использования в сфере материального производства в настоящее время или в будущем (по мере развития науки и техники). В категорию месторождения техногенное образование (объект) может быть переведено только в случае его положительной технико-экономической оценки в результате специальных геологоразведочных работ и апробации запасов сырья территориальной комиссией по запасам (ТКЗ).

Техногенные минеральные ресурсы (ТМР) – это совокупность техногенного минерального сырья, содержащегося в отходах горно-обогатительного и металлургического (химического) производства в пределах какого-либо региона или отрасли в целом.

Техногенные минеральные объекты (ТМО) – скопления минеральных образований на поверхности Земли или в пределах открытых горных работ, образовавшихся в результате отделения их от массива и складирования в виде отходов горного, обогатительного и металлургического (химического) производств.

Вероятно, термин **«техногенные минералы»** более связан с горно-геологической деятельностью человека.

В.Г. Фекличев (1997) предлагает следующее определение: **техногенные минералы** – минеральные фазы, полученные в производственных процессах, а **условно техногенные** – минералы, оторванные этими процессами от своего естественного положения.

Б.В. Чесноков и другие исследователи (1988, 2001) определяют **техногенные минералы** как созданные искусственно (синтезированные), образовавшиеся вследствие техногенного (прямого или косвенного) воздействия на горные породы, диагенетического или гипергенного изменения техногенных отложений.

Единая классификация техногенных минеральных образований до настоящего времени ещё не разработана. Х. Реслер (1981) выделяет следующие техногенные вещества и места их расположения: авгит – шлаки металлургических заводов; ангидрит – шлак бурого угля; борнит – свинцовые шлаки; волластонит – железные доменные шлаки, частицы раскristализации в калийных и натровых стеклах; галит, гипс – осадок в трубопроводах электростанций; геренбергит – свинцовые и медные шлаки; гематит – свинцовые и медные шлаки, зола бурого угля, шлаковые включения в стали, осадок в трубах; гидроксилapatит – выделения из водяных паров на электростанциях; гиперстен – медные шлаки; диопсид – железные и медные доменные шлаки, участки раскristализации в стеклах; ильменит – шлаковые включения в стали; куприт – медные шлаки; магнитит – железные шлаки доменных печей; зола бурых углей, шлаковые включения в стали, осадки в трубах и др.

В.Г. Фекличев (1997) предлагает классификацию производств и процессов, поставляющих в природу техногенные и условно техногенные минералы (табл. 1.2.1).

По результатам исследования различных авторов можно выделить несколько условных основных групп техногенных минералов:

1. Минералы, неизвестные до настоящего времени на планетах Земля, Марс и на Луне и не найденные в метеоритах, т. е. сформировавшиеся исключительно вследствие процессов техногенеза (Чесноков и др., 1988; Чесноков и др., 2001).

Таблица 1.2.1

Классификация производств и процессов, поставляющих в природу техногенные и условно техногенные минералы (Фекличев, 1997)

Усл. класс вредности	Тип производства или процесса	Тип твердых минеральных продуктов	Общее колич. минералов	Примеры вредных минералов
1	Металлургия и гидрометаллургия	Шлак, шлам, аэрозоли	>150	Сульфиды, металлы
2	Теплоэнергетика и теплотранспорт	Зола, шлак, аэрозоли	>20	Кварц, стекло
3	Отходы химических производств	Шламы, аэрозоли	>50	Фосфогипс, фториды
4	Разработка и обогащение полезных ископаемых	Грунт, шламы, аэрозоли	>200	Кварц, госларит, асбест
5	Металлообработка в машиностроении	Горелая земля, шламы, шлак	>50	Металлы, абразивы
6	Производство керамики, огнеупоров и стройматериалов	Шламы, аэрозоли, облики изделий	>50	Арканит, кварц
7	Ржавление металлов и сплавов	Пыль, шламы, пленки	>70	Атакамит, англезит
8	Выветривание и разрушение красок, материалов в быту, на свалках	Пыль, шламы, аэрозоли	>100	Галенит, ртуть, асбест
9	Отходы в легкой промышленности и сельском хозяйстве	Шламы, аэрозоли	>20	Сульфиды, хроматы, арсенаты
10	Потери на транспорте	Пыль, аэрозоли	>50	Асбест, сульфиды
11	Строительство	Грунт, пыль, аэрозоли	>50	Сульфиды, кварц
12	Аварии на АЭС	Аэрозоли, пыль	>10	U-циркон
13	Военные действия	Грунт, пыль, аэрозоли	>50	Нитраты, металлы

2. Минералы, образовавшиеся вследствие температурного воздействия и, в ряде случаев, высокого давления (Лапин, 1956; Чесноков и др., 1988; Чесноков и др., 2001).

3. Минералы, образовавшиеся вследствие гипергенных или диагенетических техногенных и природно-техногенных процессов, происходящих в толще или на поверхности техногенных образований (Каздым, 2001).

4. Минералы, не характерные для горных пород данной территории, т. е. образовавшиеся вследствие техногенных или природно-техногенных процессов (Каздым, 2001).

5. Минералы, не характерные для почв определенной биоклиматической зоны (Каздым, 2001).

По результатам экспериментальных и литературных данных Е.В. Глаголевым (2008) были выделены 9 основных генетических типов техногенных минеральных образований: 1) пирогенный, 2) гипергенный, 3) гидротермальный, 4) холодноводный, 5) антропогенный, 6) атомогенный, 7) технологенный, 8) радиогенный и 9) биогенный.

При одновременном участии двух или нескольких из перечисленных процессов образуются сложные генетические отложения техногенных минералов, руд и/или горных пород.

I. Техногенно-пирогенные (магматогенные) образования подразделяются на минералы и горные породы, образующиеся:

1. За счёт горения:

- каустобиолитов (уголь, горючие сланцы, газ газоконденсат, нефть, торф). Образование минералов и горных пород за счёт горения угольсодержащих отвалов наиболее полно изучено на месторождениях Челябинского (Чесноков, 1987; Чесноков, Щербакова, 1991), Кизеловского угольных бассейнов (Потапов и др., 2006). В открытой системе происходит частичный вынос углерода, а в закрытой – преобразование аморфного угля в различные кристаллические его модификации (от мелко- до крупночешуйчатого или длиноволокнистый графит) и образование карбидов железа и кальция. В процессе сгорания газа, газоконденсата или нефти за счёт вмещающих пород образуются стеклосодержащие породы, которым исследователи дают местные названия (тенгизиты и др.) и используют как поделочные камни (Потапов, 2001);

- медноколчеданных руд. Подземные пожары колчеданных руд хорошо исследованы Г.Н. Вертшковым и В.Н. Авдониным. Все эти пожары происходят в восстановительных условиях при температуре до 1000...1100 °С и давлении 1...10 атм. Причём если горение происходит на поверхности, то парциальное давление кислорода максимальное, если под землёй, то оно уменьшается в разы и процесс переходит в стадию многолетнего высокотемпературного тления. При данных процессах образуются сера, сульфаты и другие минералы;

- отходов промышленности. Пожары, возникающие в отвалах химических заводов (например, Беловского на Алтае), проходят за счёт

окислительных реакций отходов производства по подобию подземного колчеданного горения (Леонова и др., 2002).

2. *При сгорании растительности.* При сгорании растительность (деревья, кустарник, сено, солома и полова злаковых) переходит в стёкла или фитофульгуриты, которые относятся к фито-пирогенным образованиям (Глаголев, 2004).

3. *При ядерных взрывах.* Ядерные взрывы образуют специфические стёкла и горные породы, аналогичные эффузивным, относящиеся к техногенно-эксплозиопирогенному подтипу. Причем если при атмосферных взрывах на большой высоте на земле образуются только стёкла (ядерные фульгуриты), на небольшой высоте – стёкла и реже шлакоподобные породы, при незначительном испарении некоторых химических элементов почвы, то при взрывах на поверхности земли – в основном шлаки и реже стёкла, при значительном испарении многих химических элементов почвы, а при подземных взрывах – шлаки, похожие на эффузивные горные породы, химический и минеральный состав которых зависит от такового вмещающих пород.

II. Техногенно-гипергенные минеральные образования формируются на поверхности земли непосредственно на вскрытых рудных телах, вмещающих горных породах или на отвалах вмещающих пород и некондиционных руд. Эти образования (среди техногенных) по своему распространению находятся на первом месте. Примерами может послужить Пирротиновое ущелье и разработки апатита в Хибинах (Войтеховский и др., 2007).

III. Гидротермальный тип техногенных минеральных образований по своим масштабам (объёмам) стоит на втором месте после пирогенного. Типичным представителем является месторождение термальных вод области Тоскано-Лацио в Италии с известным геотермальным полем Пьянкастаньяйо, которое расположено на южном фланге неогенового вулкана Монте-Амиато. Поступающие по скважинам флюиды, используемые для гидроэлектростанции, имеют температуру около 200 °С. При этом на паровых трубах, питающих станцию, благодаря резкому перепаду давления, температуры и других параметров, образуются отложения сплошного метастибнита в массе кальцита или кремнезёма (Шмачкова и др., 2007). Примерно при таких же условиях отлагается сфалерит и барит на технологическом оборудовании Челекена (Годовиков, 1983) и многочисленные новообразования на стенках газо- и нефтедобывающих скважин.

IV. К антропогенным образованиям относятся минералы, образующиеся из отходов жизнедеятельности человека.

V. Атмогенный генетический тип подразделяется на 3 подтипа минеральных образований, формирующихся:

- при сгорании топлива и автомобильного горючего;
- переносе ветром некоторых элементов и пыли с отвалов (атмогенно-эоловый) и концентрации их далеко от источника;
- разрушительном воздействии CO, CO₂, NO₂, кислотных дождей и т. п. на памятники культуры.

VI. Эталонным примером образования **техногенных минералов** являются процессы, происходящие, например, при измельчении свежих проб карбонатных осадочных пород рудника Талайуту (Тамилнад, Индия). Первоначально порода состояла из кальцита (62 мас. %), кварца (21 мас. %), полевого шпата (14 мас. %), гиббсита (2,5 мас. %) и накрита (0,5 мас. %). При 168-часовом истирании образуется новый минерал метакаолинит. Структурные переходы ромбоэдрического кальцита в орторомбический арагонит завершаются в течение 192 часов. После 240 часов истирания происходит образование анортита, обусловленное реакциями между кварцем, кальцитом, гиббситом и альбитом. Эти процессы во времени сопровождалось изучением продуктов дробления методом ИКС с преобразованием Фурье (Ramasaamy, 2005). Аналогичные превращения одних минералов в другие происходят и при других процессах, например при обогащении руд.

VII. К радиогенным относят минералы, образующиеся как в результате атомного распада самих отходов, так и при их воздействии на вмещающие породы. Например, результаты экспериментов с высокорadioактивными отходами в районе Ханфорда (Вашингтон, США), содержащими различные концентрации катионов Cs⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, позволили установить, что в хранилищах радиоактивных отходов происходит образование канкринита и содалита (Deng et al., 2006).

VIII. В последнее время всё большее внимание уделяется **биогенной природе образования техногенных минералов**. Многочисленными исследованиями установлено, что тяжёлые металлы адсорбируются на поверхности и стенках клеток, на полимерах или входят в цитоплазму клеток. Биоплёнки играют большую роль при обработке сточных и дренажных вод, служат биоиндикаторами окружающей водной среды и сорбентами при биовыщелачивании тех или иных химических элементов (Глаголев, 2008).

2. ТЕХНОГЕННЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ В ПЫЛЕАЭРОЗОЛЯХ

При изучении пылевых атмосферных выпадений (пылеаэрозолей) исследователями очень мало уделяется внимание изучению в них минеральной составляющей техногенных образований. Это, в свою очередь, не позволяет провести объективную оценку уровня загрязнения территорий с присутствием предприятий различного профиля, а следовательно, и влияния пылевых выбросов от этих производств на здоровье населения. Одно из перспективных направлений – использование снегового покрова как природного планшета-накопителя пылеаэрозолей и индикатора загрязнения атмосферы.

В данном разделе представлен разработанный авторами учебного пособия запатентованный методический подход к оценке степени экологического состояния урбанизированных территорий на основе изучения техногенных минеральных образований в снеговом покрове с применением современных методов анализа. Приведены основные типы и содержание техногенных компонентов в твердом осадке снеговых проб. На основе этих данных проводится картирование (часть эколого-геохимического и многоцелевого минералого-геохимического картирования), что позволяет выявлять ореолы слабой, средней, повышенной и высокой степени загрязнения в зоне влияния промышленных предприятий с определением специфики их пылевых выбросов.

2.1. Атмосферные аэрозоли в оценке экологического состояния окружающей среды. Методика и методы исследования

Неотъемлемой частью атмосферы являются аэрозольные частицы, которые играют решающую роль во многих атмосферных процессах (облако- и осадкообразование, радиационный теплообмен, видимость). Они существенно влияют на качество окружающей среды, климат, химию и физику атмосферы (Кабанов, Панченко, 1984; Аэрозоли..., 2006 и др.). Поэтому в последние годы внимание к изучению атмосферных аэрозолей неуклонно растет.

Как показывает анализ литературных данных, универсального определения понятия «атмосферная пыль» не существует. Та или иная классификация частиц пыли по видам и величине отражает специфику лишь отдельных отраслей знаний. В метеорологии под пылью понимают, прежде всего, частицы, которые могут витать в воздухе, но по размерам ($\geq 10^{-5}$ см) достаточно велики для того, чтобы вызывать существенное отклонение от закона Рэлея. В почвоведении частицы почвы са-

мой различной величины принято рассматривать по их размерам. В целом, пылями называют дисперсионные аэрозоли с твердыми частицами независимо от их дисперсности (спектра размеров частиц) (Фетт, 1961; Юнге, 1965; Грин, Лейн, 1972; Пришивалко, Астафьева, 1989; Экология..., 1994, и др.).

В работах экологического и санитарно-гигиенического характера под понятием «пыль», как правило, подразумевается ее весовая или относительная концентрация, выделенная из того или иного субстрата (воздух, осадки и др.) (Воробьева и др., 1992; Экология..., 1994).

По источнику образования атмосферные пылевые частицы разделяются на две большие группы: естественные (космические, терригенные, вулканические, пыль пожарниц, пыль морского происхождения, некоторые виды органической земной пыли) и антропогенные (техногенные) (сжигание жидкого и твердого топлива, пыль связанная с производственными процессами и др.) (Грин, Лейн, 1972; Пришивалко, Астафьева, 1989; Аэрозоли..., 2006, и др.).

В последнее время в мониторинге загрязнения окружающей среды широко используются природные планшеты-накопители аэрозолей. В этом смысле снеговой покров как естественный планшет-накопитель дает действительную величину сухих и влажных атмосферных выпадений в холодный сезон. В холодный период года в местах сплошного развития снегового покрова, когда исключается перенос частиц почвы на его поверхность, вещественный и химический состав твердого осадка становится функцией атмосферных выпадений (Василенко и др., 1985; Аэрозоли..., 1993).

Изучение химического и вещественного состава нерастворимого (твёрдого) осадка снежного покрова (или твёрдофазных выделений снежного покрова) позволяет выявить пространственные ореолы загрязнения и количественно рассчитать реальное загрязнение ландшафта в течение периода с устойчивым снежным покровом.

В целом, как показал обзор литературных данных, пристальное внимание ученых и большое количество публикуемых экспериментальных данных по изучению атмосферных аэрозолей обусловлено тем, что роль аэрозолей в атмосферных процессах очень велика, и они могут оказывать воздействие на качество окружающей среды. Кроме этого, воздух является основным продуктом обмена организма с внешней средой, и каждый человек находится под непосредственным влиянием окружающей аэрозольной атмосферы.

Методика и методы исследования. Атмогеохимический метод исследований предназначается для изучения пылевой нагрузки, содер-

жания химических элементов и особенностей вещественного состава пылеаэрозольных выпадений в районе исследования.

Изучение пылеаэрозолей осуществляется путем отбора проб снега. Все работы по отбору и подготовке снеговых проб выполняются с учетом методических рекомендаций, приводимых в работах В.Н. Василенко и др. (Василенко и др., 1995), И.М. Назарова и др. (Назаров и др., 1978), методических рекомендаций ИМГРЭ (Методические..., 1982) и с учетом руководства по контролю загрязнения атмосферы (РД 52.04.186 № 2932–83). Кроме того, исследования также проводят на основе многолетнего практического опыта эколого-геохимических исследований на территории Западной Сибири (Язиков, Рихванов, 1996; Шатилов, 2001; Язиков, 2006, и др.).

Пробы отбираются из шурфов на всю мощность снежного покрова, за исключением пятисантиметрового слоя над почвой, для избежания загрязнения проб литогенной составляющей во время формирования снегового покрова (Методические..., 1982). При опробовании снегового покрова на всю его мощность результаты особенно представительны, поскольку исключают вариации (флуктуации направления ветра, непостоянство выбросов) и дают средневзвешенную величину загрязнения, усредненную естественным путем за продолжительный период времени – с момента снегостава до момента отбора (Экология..., 1994). При отборе проб снега замеряется площадь и глубина шурфа, а также фиксируется время (в сутках) от начала снегостава. Вес пробы – 10...15 кг. Пробы снега отбирают в полиэтиленовые пакеты объемом 50 л и завязывают веревкой с биркой, на которой указан номер пробы. Отобранные пробы снега регистрируются в журнале с указанием порядкового номера, места отбора, даты отбора, площади и глубины шурфа.

Отбор снега предполагает отдельный анализ снеговой воды и твёрдого осадка, который состоит из атмосферной пыли, осажённой на поверхность снегового покрова (рис. 2.1.1).

Объектом исследования является твёрдый осадок снега. Пробоподготовку начинают с таяния снега при комнатной температуре, а затем проводят следующие операции: фильтрацию, высушивание, просеивание и взвешивание. В процессе фильтрования снеготалой воды получают твёрдый осадок на беззольном фильтре типа «синяя» лента, который затем просушивают при комнатной температуре, просеивают до фракции менее 1 мм и взвешивают. Разница в массе фильтра до и после фильтрования характеризует массу пыли в пробе. Основные выводы по количественной оценке загрязняющих веществ в твёрдом осадке снега делают на основе анализов фракции менее 1 мм.

Магнитную сепарацию проб твёрдого осадка снега осуществляют с помощью многополюсного магнита системы А.Я. Сочнева. После отделения магнитной фракции в пробе остаются еще частицы, обладающие слабо выраженными магнитными свойствами. Электромагнитную сепарацию производят с помощью электромагнита, работающего на постоянном токе.

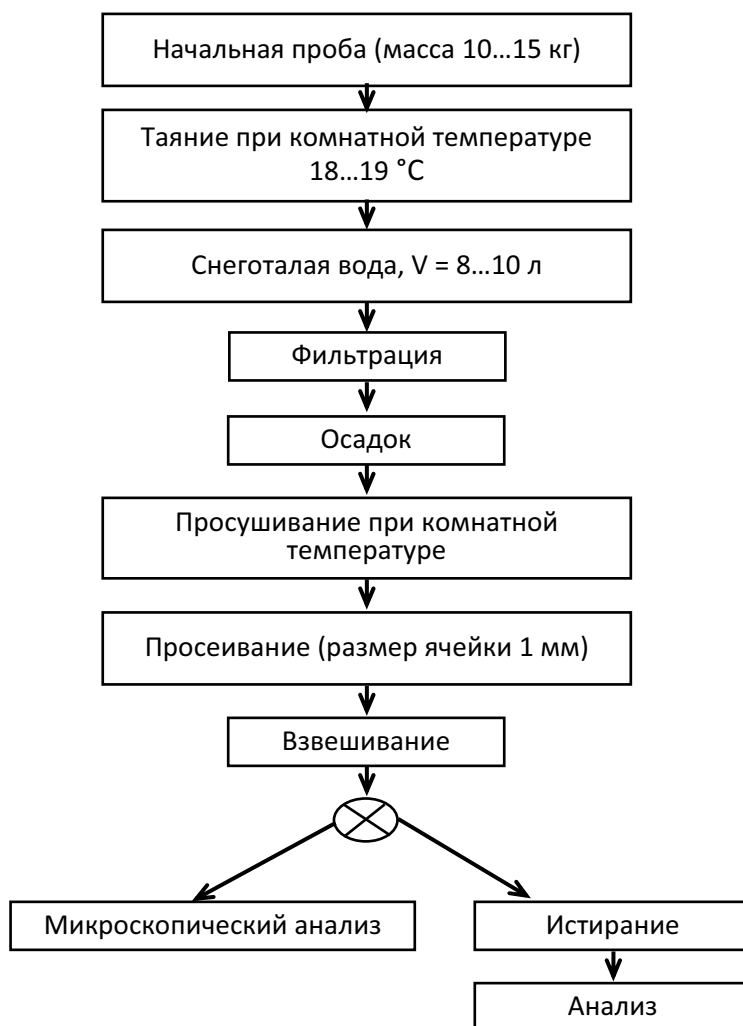


Рис. 2.1.1. Схема обработки и изучения снеговых проб

Для изучения вещественного состава твёрдого осадка снега применяли современные минералогические методы исследования (электронная микроскопия, локальный спектральный анализ с лазерным отбором проб, шлиховой, рентгеноструктурный, термический анализы, импульсная катодная люминесценция) в аналитических лабораториях гг. Москвы, Санкт-Петербурга, Томска, Новосибирска, Карлсруэ (Германия).

Большая часть исследований вещественного состава проб была выполнена в лабораториях МИНОЦ «Урановая геология» при кафедре геоэкологии и геохимии Томского политехнического университета.

Определение вещественного состава валовой пробы с последующим установлением процентного соотношения всех природных и техногенных составляющих проводится методом сравнения с эталонными палетками согласно запатентованной разработке (Патент № 2229737, авторы Е.Г. Язиков, А.Ю. Шатилов, А.В. Таловская). По установленному процентному соотношению техногенных компонентов в пробах проводят построение изолиний и выделяют загрязненные участки территорий с определением источника их поступления.

Микроскопическое изучение проб проводят с помощью бинокулярного стереоскопического микроскопа (МБС-9 или Leica ZN 4D). Детальное изучение микрочастиц позволяет дать характеристику частиц с определением цвета, блеска, твердости, прозрачности, формы и размеров частиц, характера поверхности, степени окатанности и окисленности.

В пробах определяют процентное содержание всех типов природных минеральных, биогенных и техногенных частиц методом сравнения с эталонными кружками палетки С.А. Вахромеева (Вахромеев, 1956) таким образом, чтобы содержание всех частиц в сумме составляло 100 % (рис. 2.1.2).

Сущность этого метода заключается в сравнении видимого под микроскопом количества частиц в пробе в каком-либо поле зрения с эталонными кружками, на черном фоне которых имеется определенное количество белых фигурок. Путем сравнения нетрудно найти ближайший по содержанию эталон и таким путем установить процентное содержание каждого типа частиц в пробе.

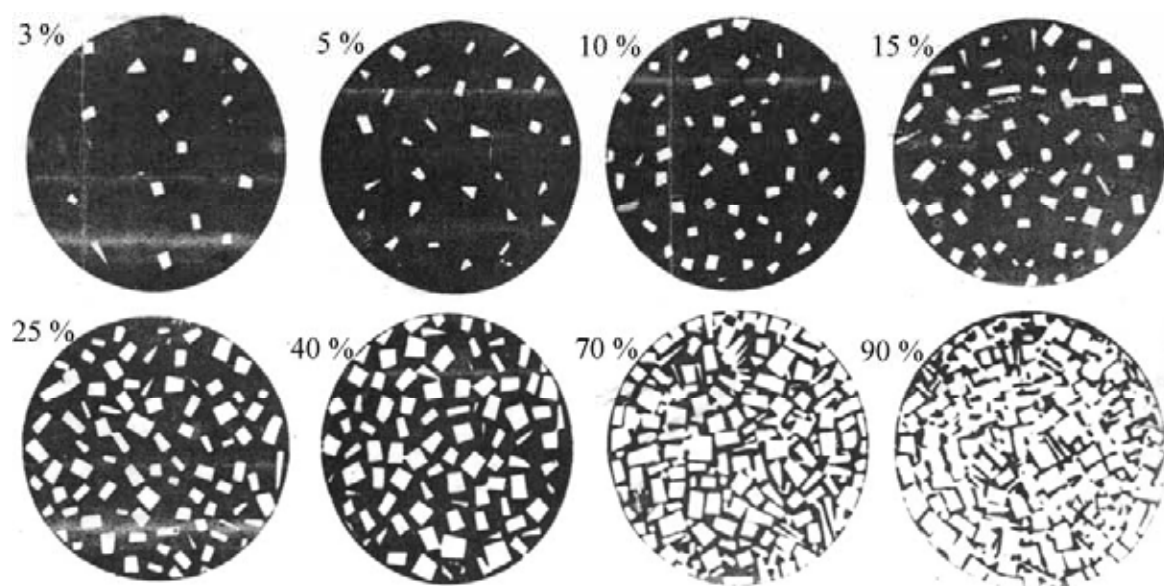


Рис. 2.1.2. Иллюстрации к сравнительному методу определения (по С.А. Вахромееву)

2.2. Вещественный состав пылеаэрозолей

Данный раздел составлен на основе изучения вещественного состава твёрдого осадка снега урбанизированных территорий с разнопрофильным производством юга Западной Сибири (А.Ю. Шатилов (2001), Е.Г. Язиков с соавторами (2003; 2004), Е.Г. Язиков (2006) и А.В. Таловская (2008)).

По результатам исследования в пробах твёрдого осадка снега встречались частицы природного и техногенного происхождения.

Источниками частиц природного происхождения являются почвы, растения, поверхность морей и океанов, вулканы, космическая пыль, лесные пожары (Пришивалко, Астафьева, 1989).

Природные минеральные и биогенные частицы

1. Прозрачные бесцветные частицы, окатанные и не окатанные (рис. 2.2.1). Представляют собой микрочастицы кварцевого состава верхнего почвенного слоя. Размеры частиц от 28 мкм до 1 мм. Под действием электронного пучка кварц имеет высокую интенсивность свечения и синий цвет.

2. Частицы буро-оранжевого или желтого цвета полупрозрачные, частично окатанные (рис. 2.2.2). Представляют собой микрочастицы кварца речного песка, покрытые гидроокислами железа и марганца. Размеры частиц от 28 мкм до 1 мм.

3. Микрочастицы древесно-растительного происхождения (рис. 2.2.3). Размеры частиц от 0,1 мм до 0,6 мм.

4. Частицы красноватого цвета, окатанные – полевые шпаты (рис. 2.2.4). Размеры частиц от 20 до 500 мкм. Под действием электронного пучка полевой шпат имеет высокую интенсивность свечения и розовый цвет.

5. Глинистые частицы, преимущественно каолинита (рис. 2.2.5). Размеры частиц 15 мкм.

6. Чешуйки слюды различного цвета и оттенков: бесцветные, зеленые и золотистые (рис. 2.2.6). Размер частиц от 50 до 750 мкм.

7. Частицы амфиболов, характерной особенностью которых является прямоугольная спайность (рис. 2.2.7). Размеры частиц от 3 до 5 мкм.

8. Полуокатанные частицы карбоната молочно-белого цвета (рис. 2.2.8). Размеры от 30 до 550 мкм. Под действием электронного пучка карбонат имеет высокую интенсивность свечения и ярко-желтый цвет.

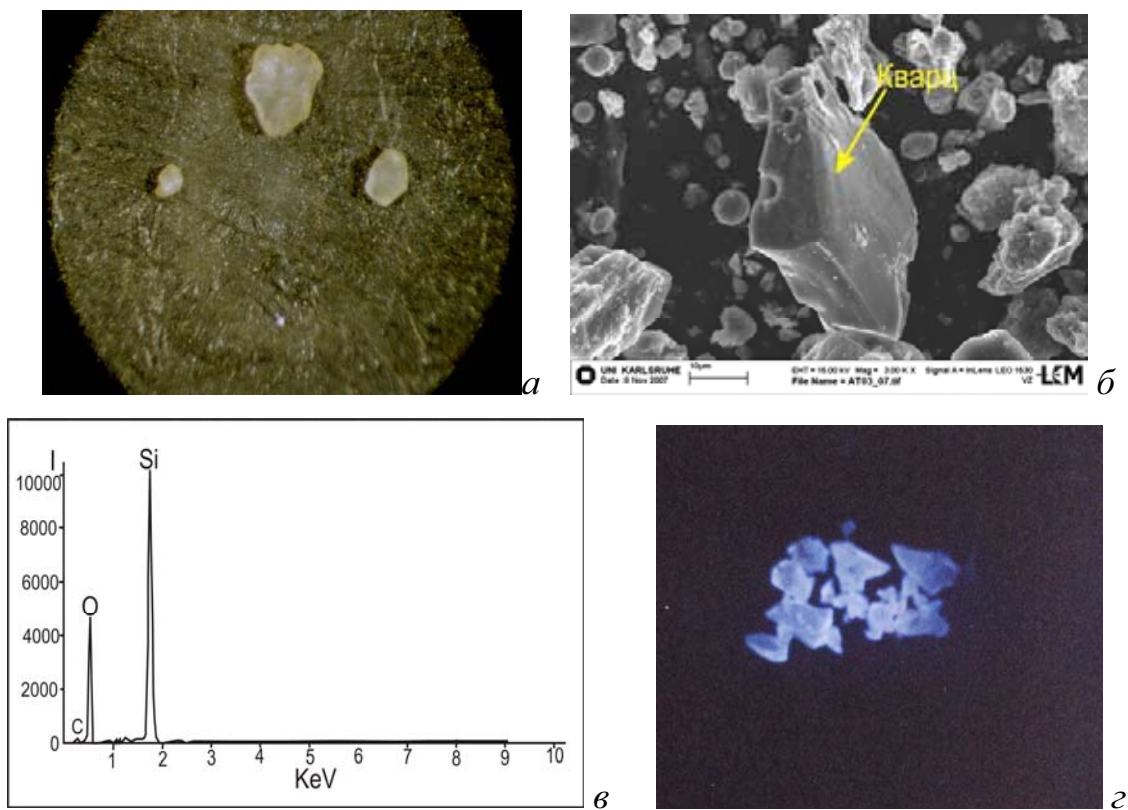


Рис. 2.2.1. Частицы кварца (от 28 мкм до 1 мм):

- а) под бинокулярным микроскопом (увел. 50^x);*
- б) под электронным микроскопом (увел. 3 К^x); в) энергодисперсионный спектр;*
- г) результаты импульсной катодной люминесценции*



Рис. 2.2.2. Частицы кварца, покрытые окисленными пленками (от 28 мкм до 1 мм) (бинокуляр, увел. 50^x)

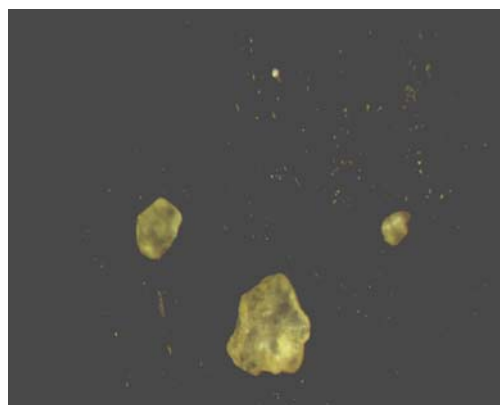


Рис. 2.2.3. Растительные частицы (0,1...0,6 мм) (бинокуляр, увел. 50^x)

Присутствие в исследованных пробах частиц природного происхождения подтверждается рентгенофазовым анализом. В ходе анализа в пробах на фоне рентгеноаморфного вещества (угольная пыль и сажа) были определены кварц, карбонат, полевои шпат, гематит (гетит),

а также в очень малом количестве глинистые минералы (иллит-монтмориллонит, гидробиотит и в следовых количествах – хлорит) (табл. 2.1).

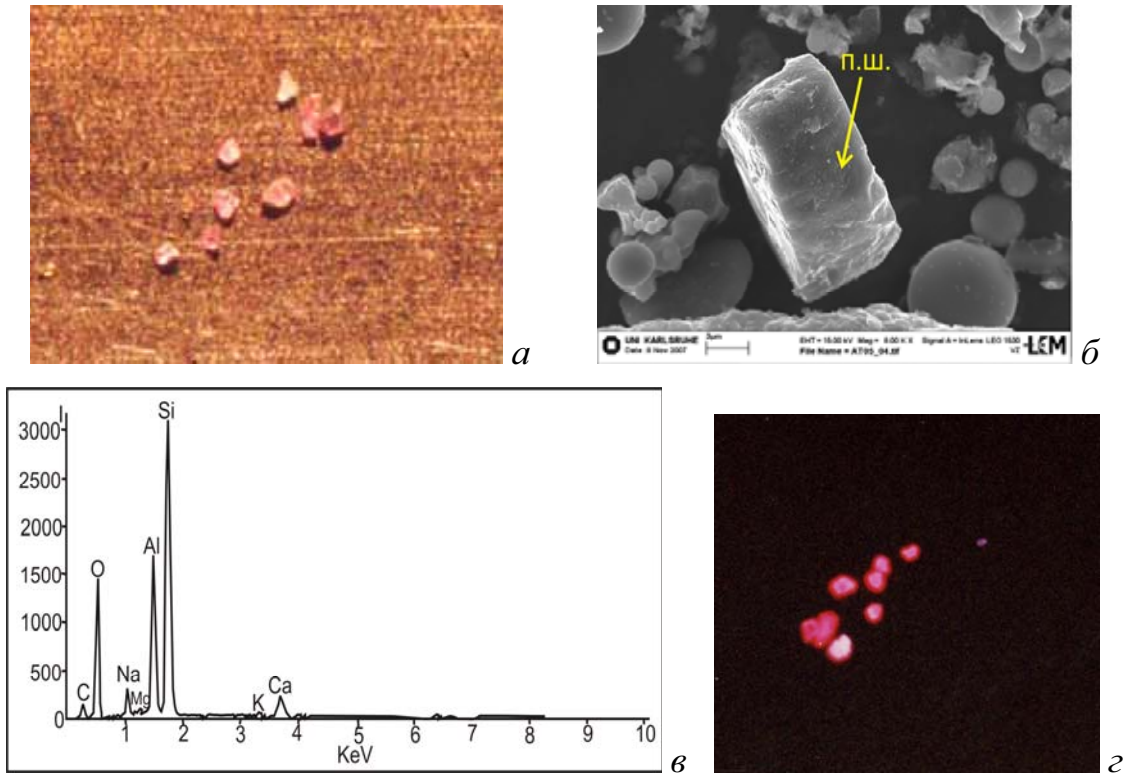


Рис. 2.2.4. Частицы полевого шпата (от 28 мкм до 1 мм):

- а) под бинокулярным микроскопом (увел. 50^{\times});
- б) под электронным микроскопом (увел. $8 K^{\times}$); в) энергодисперсионный спектр;
- г) результаты импульсной катодной люминесценции

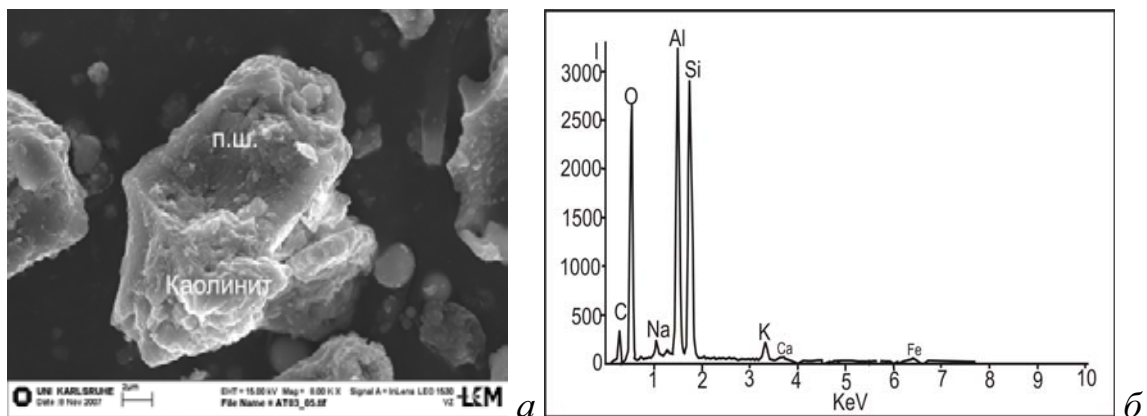


Рис. 2.2.5. Частицы каолинита и полевого шпата (от 28 мкм до 1 мм):

- а) под электронным микроскопом (увел. $8 K^{\times}$);
- б) энергодисперсионный спектр

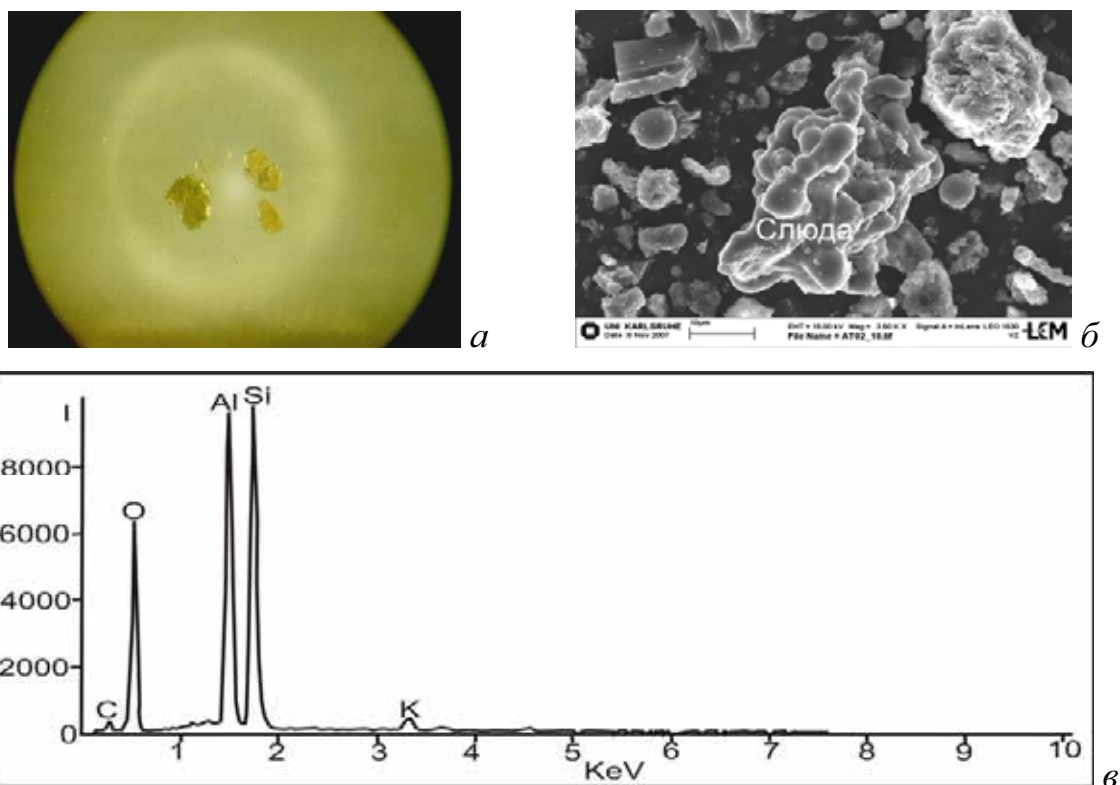


Рис. 2.2.6. Частицы слюды (50...750 мкм):

а) под бинокулярным микроскопом (увел. 50^x);

б) под электронным микроскопом (увел. 3,5 К^x); в) энергодисперсионный спектр

Минеральная часть углей, сжигаемых в котельных (например, Томская ГРЭС-2 и др.), в основном состоит из алюмосиликатов, карбонатов и сульфидов железа. Этот факт объясняет присутствие, по данным рентгеноструктурного анализа, в пробах твёрдого осадка снега аморфного кварца (стеклофаза), кристобалита и муллита, образующихся при высокотемпературных процессах топочной камеры котельных. Оксиды железа могут поступать в окружающую среду как с выбросами топливно-энергетического комплекса, так и предприятий по металлообработке. Источниками поступления природных минералов являются эрозия берегов рек, выбросы предприятий стройиндустрии, противогололедные мероприятия, а также дальний перенос с воздушными массами из Средней Азии.

Основными источниками антропогенного атмосферного загрязнения, связанного с деятельностью человека, являются электроэнергетика (27 %), цветная (22,5 %) и черная металлургия (15,8 %), нефтедобыча (9 %) и нефтепереработка (5,1 %), предприятия по добыче и переработке нефти (15,5 %), транспорт (13,1 %), угольная, газовая промышленность, машиностроение, а также предприятия по добыче и изготовлению строительных материалов (Экологическое..., 2002).

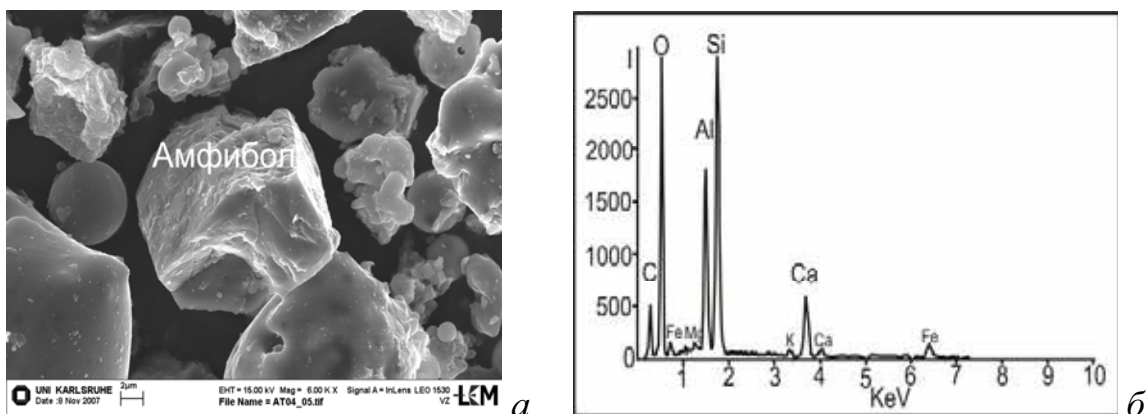


Рис. 2.2.7. Частицы амфиболов (3...5 мкм):
а) под электронным микроскопом (увел. $6 K^x$); б) энергодисперсионный спектр

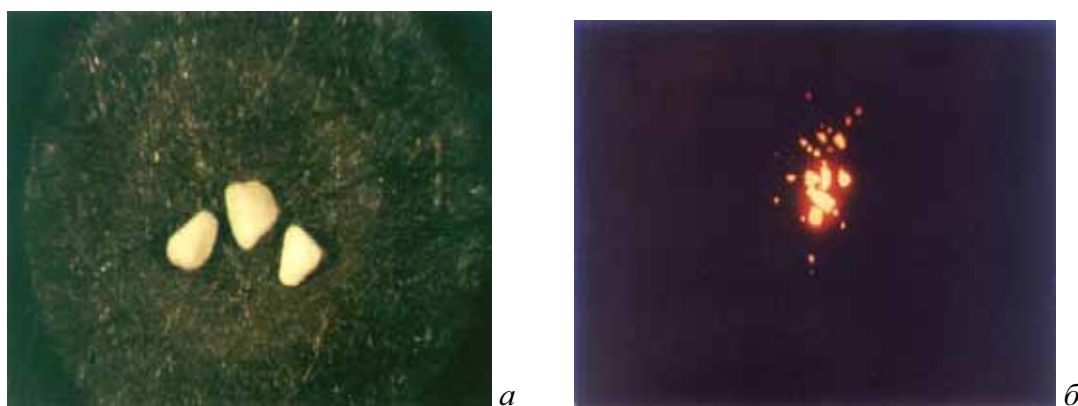


Рис. 2.2.8. Частицы карбоната (30...550 мкм):
а) под бинокулярным микроскопом (увел. 50^x);
б) результаты импульсной катодной люминесценции

В изученных пробах были обнаружены следующие типы **техногенных частиц**:

1. Микросферулы светло-серого и белого цветов со стекляннным блеском и полые внутри (рис. 2.2.9). Размеры частиц от 14 мкм до 280 мкм.

Существует две гипотезы происхождения алюмосиликатных полых микросферул (АСПМ) – техногенная и космическая. Техногенная гипотеза доказывалась на примере золы пылеугольного сжигания углей (Кизильштейн, 1987; 2002). Эти алюмосиликатные полые микросферулы являются одним из компонентов зольных уносов тепловых электростанций, работающих на угле. По результатам исследований было установлено, что АСПМ состоят из муллита и силлиманита. Кроме этого, химический анализ показал, что они обогащены преимущественно Al_2O_3 и немного Fe_2O_3 , CaO , SO_3 . Космическая гипотеза происхождения была рассмотрена на примере нижнепермских соляных отложений.

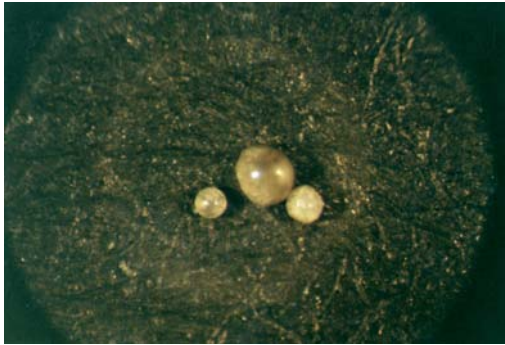


Рис. 2.2.9. Микросферулы
алюмосиликатного состава
(бинокляр, увел. $50\times$)
(14...280 мкм)

В промытом с поверхности соляного месторождения нижнепермского возраста блоке каменной соли было найдено некоторое количество сферических оплавленных образований силикатного и смешанного состава (Иванов, 1968).

Исследования твёрдого осадка снега Томского района Томской области показали, что эти микросферулы белого цвета состоят из муллита (Языков, 2006).

Распространенность данных частиц в твёрдом осадке снега указывает на то, что они являются выбросами тепловых котельных и электростанций, использующих уголь в своем технологическом процессе.

По результатам детальных электронно-микроскопических исследований были выявлены 2 типа микросферул, отличающихся своей морфологией.

Гладкие сферулы образуются при высокотемпературных процессах и выбрасываются в атмосферу. Они содержат в своем составе преимущественно Al и Si; их часто называют «сферами сгорания» (combustion spheres) (Аэрозоли..., 2006) (рис. 2.2.10).

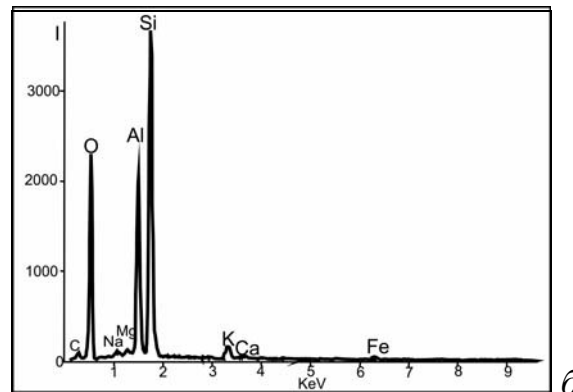
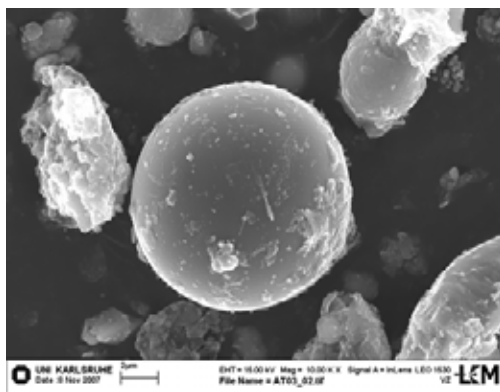


Рис. 2.2.10. Гладкие Al-Si-микросферулы (0,5...12 мкм):
а) под электронным микроскопом (увел. $10 K\times$); б) энергодисперсионный спектр

Они могут переноситься воздушными массами на большие расстояния – были обнаружены рядом авторов в аэрозолях Арктики (Sheredan, 1985; Аэрозоли..., 2006). Диаметр этих сферул изменялся от 0,5 до 12 мкм. Они обогащены Al, Si, K и другими макроэлементами.

Для твёрдого осадка снега характерно наличие микросферул, состоящих преимущественно из муллита, т. к. спектр элементов соответ-

ствуется таковому для муллита (Reed, 2005) (рис. 2.2.11). Диаметр микросферул изменялся от 1 до 2 мкм. По результатам рентгеноструктурного анализа, в пробах твёрдого осадка снега содержится муллит.

В пробах были обнаружены пористые частицы пеплов (fly ash), имеющие размер 5...45 мкм, содержащие преимущественно Al и Si. Спектр содержания химических элементов в этих частицах аналогичен таковому для гладких сферул (рис. 2.2.12). Пористые частицы пеплов в основном поступают в атмосферу с выбросами тепловых электростанций (Аэрозоли..., 2006).

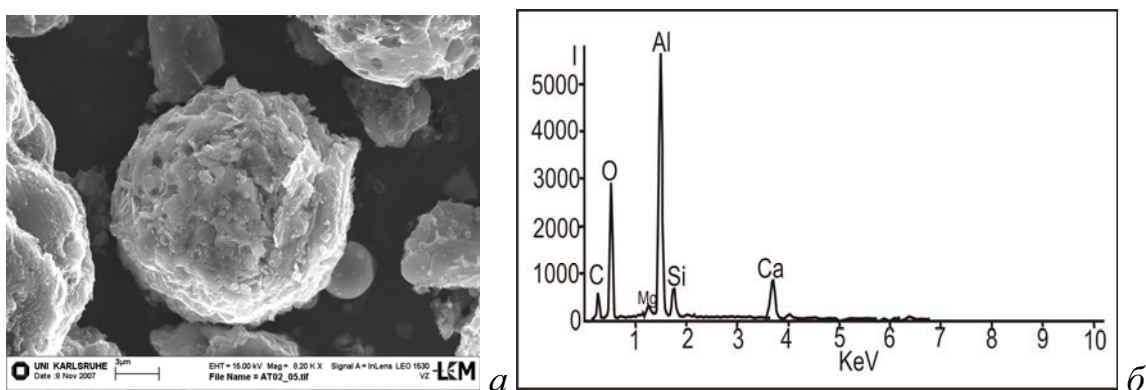


Рис. 2.2.11. Микросферулы с муллитом (1...2 мкм):
а) под электронным микроскопом (увел. 8,2 К^x); б) энергодисперсионный спектр

2. Микросферулы черного цвета с металлическим блеском (металлические микросферулы) (рис. 2.2.13). Для данных частиц характерны магнитные свойства. Размеры частиц от 14 до 420 мкм.

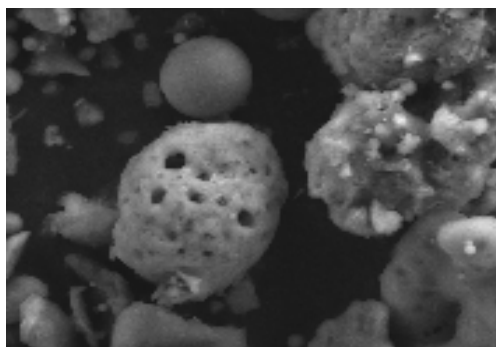


Рис. 2.2.12. Пористые частицы пеплов (5...45 мкм, электронный микроскоп, увел. 2 К^x, разрешение 10 мкм)

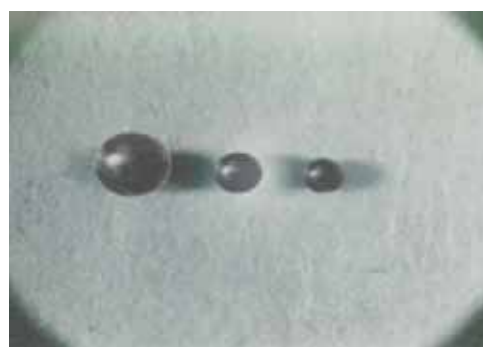


Рис. 2.2.13. Металлические микросферулы (14...420 мкм, бинокляр, увел. 50^x)

Впервые эти сферические частицы были обнаружены в конце XIX в. Мэрреем (Murray, 1876) в донных илах Тихого океана, а впоследствии выявлены в разных природных образованиях: в антарктических льдах (Schmidt, 1963; Виленский, 1972), донных океанических илах (Hunter et al.,

1960; Parkin et al., 1968), атмосферной пыли (Виленский, 1966), соляных отложениях (Match, 1966; Иванов и др., 1969), торфах (Выпадение..., 1975; Бояркина и др., 1976). Строение частиц в условиях их седиментации позволило в самом начале исследования предположить их космическое происхождение. Однако впоследствии схожие сферулы были обнаружены в больших количествах в вулканических (Hadge et al., 1964) и промышленных (Норре et al., 1954; К оценке..., 1973; Буштуева, 1976) выбросах. Оказалось, что они образуются также при крупных взрывах (Кейдл, 1969) и в результате других видов человеческой деятельности.

Микрошарики, содержащие магнетит, маггемит и гематит, были обнаружены в золе-уноса пылеугольного сжигания углей на ТЭС (Кизильштейн и др., 1991).

Проведенные детальные исследования единичных металлических микросферул, выделенных из проб твёрдого осадка снега с территорий машиностроения и металлообработки, где функционируют литейные цеха, показали, что они являются отходами этих производств и представлены магнезиоферритом (Язиков и др., 2003; Язиков, 2006).

Распространённость металлических микросферул в пробах твёрдого осадка снега указывает на их техногенное происхождение.

По результатам детальных исследований этих частиц с помощью лазерного микроспектрального анализа было выявлено, что в их составе преобладают Fe, Ti, Au, Ca.

По результатам детальных электронно-микроскопических исследований были выявлены 3 типа микросферул, содержащие оксиды Fe, Mn и Mg, но отличающиеся своей морфологией и имеющие размер от 2 до 20 мкм (рис. 2.2.14–2.2.16).

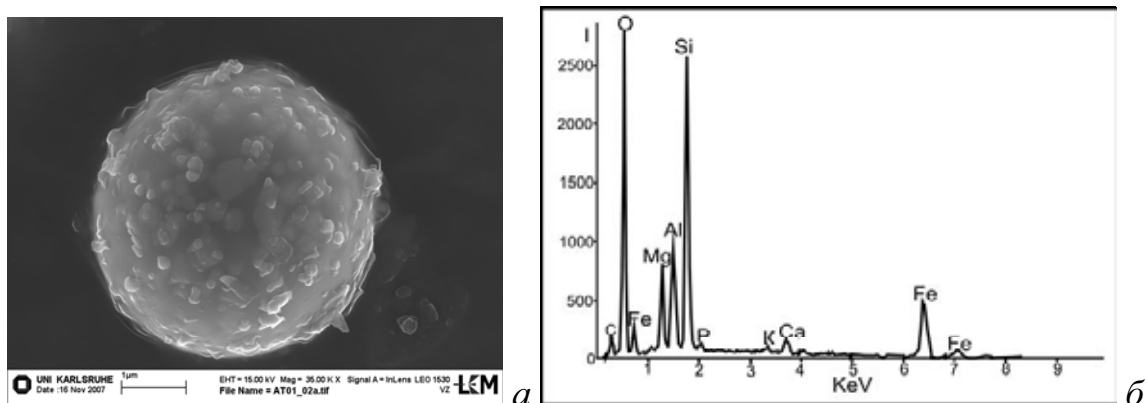


Рис. 2.2.14. Микросферулы, содержащие оксиды Fe и Mg (2...6 мкм):
а) под электронным микроскопом (увел. 35 K^x); б) энергодисперсионный спектр

Источником поступления этих частиц на территории г. Томска и его пригорода, вероятнее всего, являются предприятия по металлообработке, а также выбросы предприятий ТЭК.

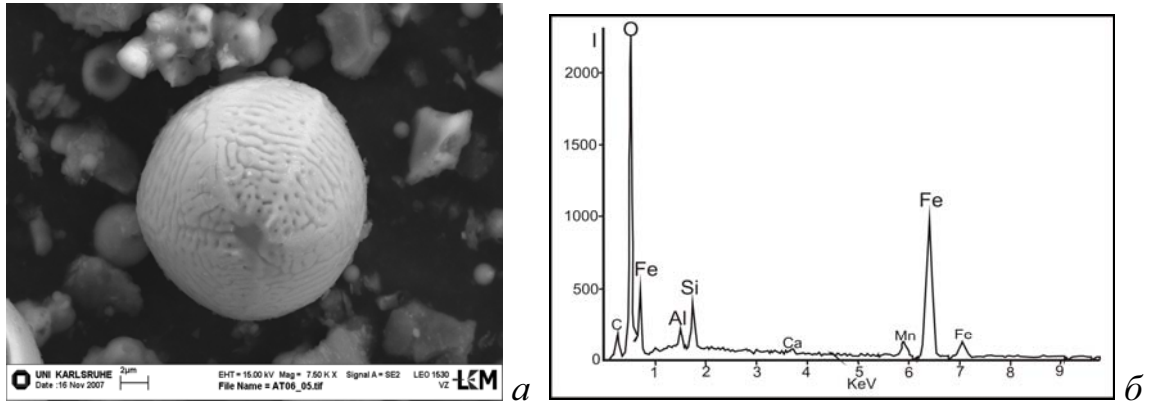


Рис. 2.2.15. Микросферы, содержащие оксиды Fe и Mn (20 мкм):
 а) под электронным микроскопом (увел. 7,5 К^x); б) энергодисперсионный спектр

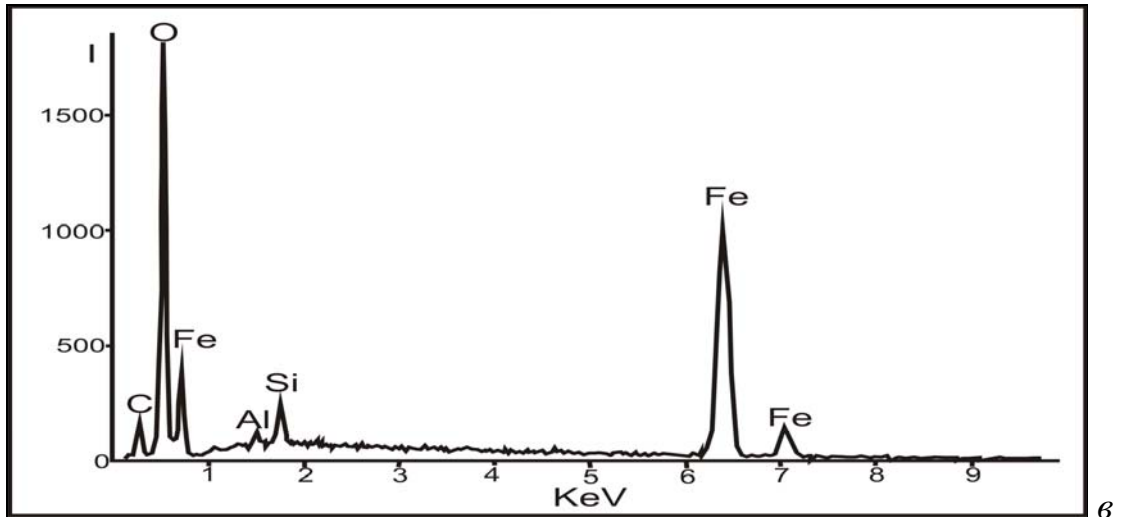
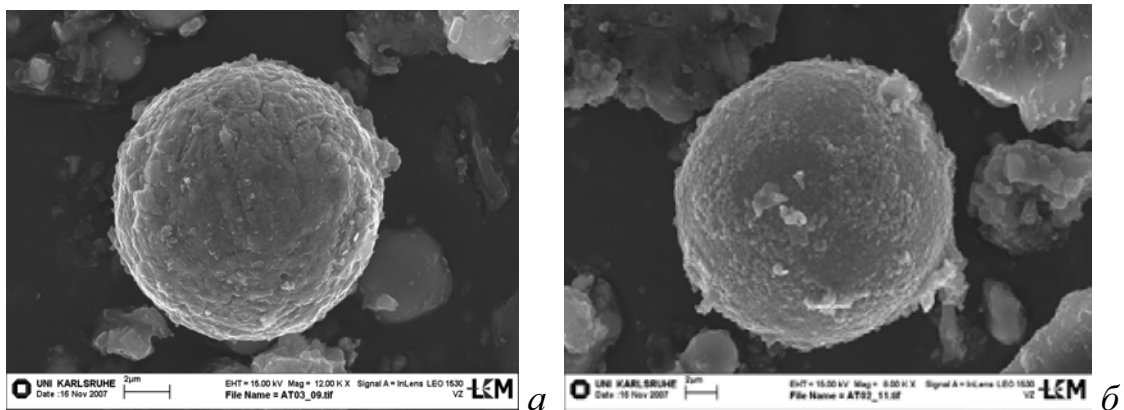


Рис. 2.2.16. Микросферы, содержащие оксиды Fe (20 мкм),
 результаты электронной микроскопии:
 а) санитарно-защитная зона Томской ГРЭС-2 ОАО «Томскэнерго» (увел. 12 К^x);
 б) с. Тимирязево, Томский район (увел. 8 К^x); в) энергодисперсионный спектр

Вследствие особенностей циркуляции атмосферных масс эти частицы оседают в районах сельских населенных пунктов, расположенных

за пределами г. Томска. По результатам рентгеноструктурного анализа в пробах твёрдого осадка снега было определено содержание минералов оксида Fe, что даёт нам основание предполагать присутствие этих минералов в данных металлических микросферах.

3. Частицы уплощенной формы, черного цвета, непрозрачные – частицы сажи и угля (рис. 2.2.17). Являются характерными выбросами тепловых котельных и при сжигании мусора. Содержат преимущественно углерод. Они обладают слабыми электромагнитными свойствами. Размеры частиц изменяются от 4 до 40 мкм. Встречаются во всех пробах.

4. Бесформенные частицы, с полуметаллическим блеском, черного или бурого цвета – частицы шлака и золы (рис. 2.2.18).

По результатам электронной микроскопии для этих частиц характерна пористая структура либо бесформенная масса. Эти частицы содержат Al, Si, Ca, Na, Fe и др. Размеры данных частиц – от сотых долей до 720 мкм. Частицы шлака поступают в окружающую среду с выбросами тепловых котельных и электростанций, использующих уголь.

По результатам исследования бесформенных частиц бурого цвета с помощью лазерного микроспектрального анализа было выявлено преимущественно содержание в них Fe, Ti, Cu, Al. Эти частицы представляют собой шлак, содержащий по большей части оксиды Fe.

5. Частицы кирпичной крошки. Размер – от 0,2 до 0,6 мкм (рис. 2.2.19). Эти частицы распространены в пробах из санитарно-защитных зон заводов по производству кирпича.

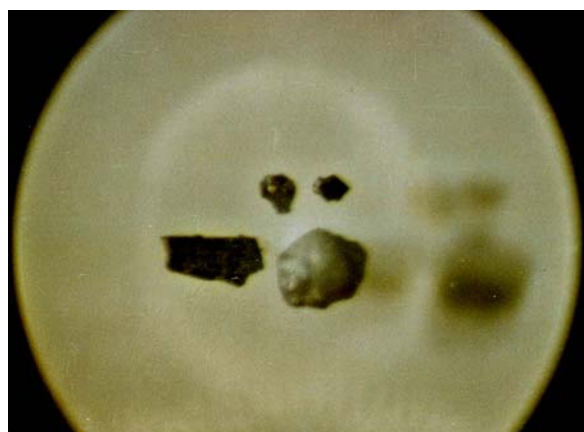
6. Частицы деревообработки. Представляют собой мельчайшие опилки и имеют размеры от 140 мкм до 1 мм (рис. 2.2.20).

7. Волокнистые частицы от 1 до 2 мм.

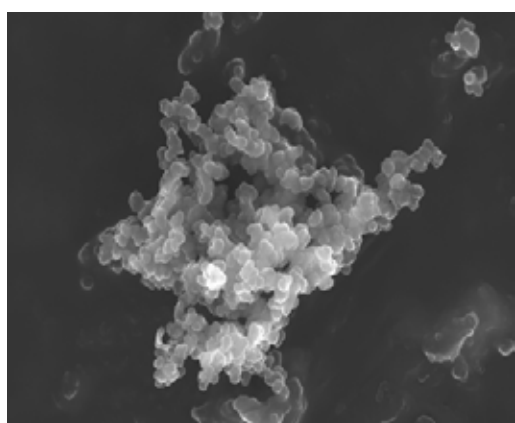
8. Частицы сахаровидные, покрытые белым налетом. Размер их колеблется от 50 до 100 мкм.

9. Бурые микросферы со стеклянным блеском. Размер их колеблется от сотых долей до десятых мкм.

10. Черные скорлуповатые частицы угольной пыли (рис. 2.2.21). Широко распространены в снеговых пробах угледобывающего района. Частицы попадают в снеговой покров как с угольных разрезов, так в результате работы обогатительных фабрик. По данным лазерного микроспектрального анализа, в составе частиц отмечаются C, Fe, Ca, которые обладают слабыми электромагнитными свойствами. Размер частиц изменяется от 28 мкм до 1 мм.

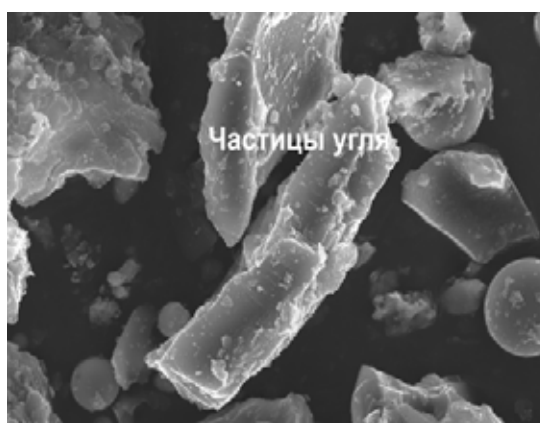


а



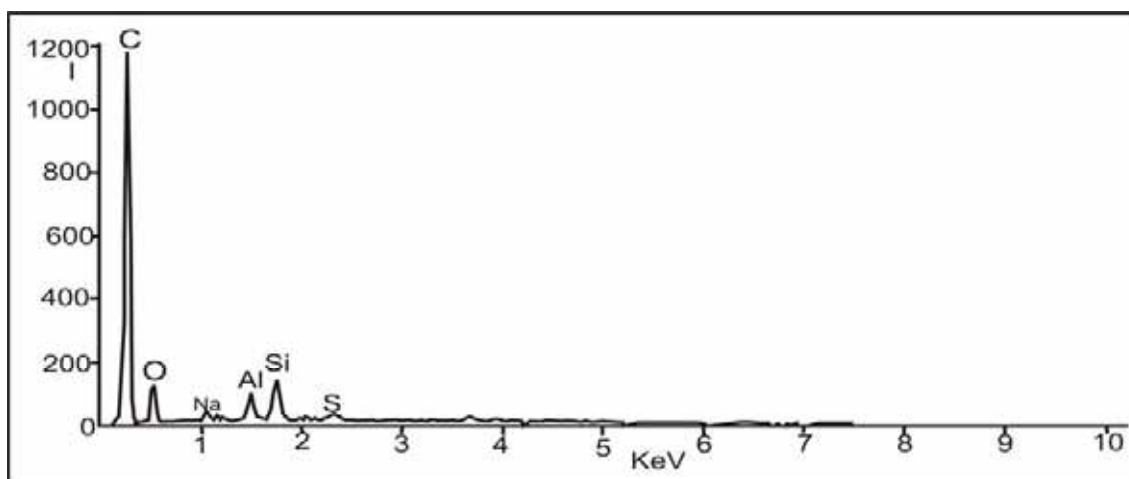
UNI KARLSRUHE
Date: 8 Nov 2007
5kV = 15.00 kV Mag = 35.00 K X Signal = SE, Lens LEO 1530
File Name = AT02_09.tif VZ LEM

б



UNI KARLSRUHE
Date: 8 Nov 2007
5kV = 15.00 kV Mag = 6.50 K X Signal = SE, Lens LEO 1530
File Name = AT03_08.tif VZ LEM

в



г

Рис. 2.2.17. Частицы сажи и угля (4...40 мкм):
 а) под бинокулярным микроскопом (увел. 50^{\times});
 б) частицы сажи под электронным микроскопом (увел. $35 K^{\times}$);
 в) частицы угля под электронным микроскопом (увел. $6,5 K^{\times}$);
 г) энергодисперсионный спектр

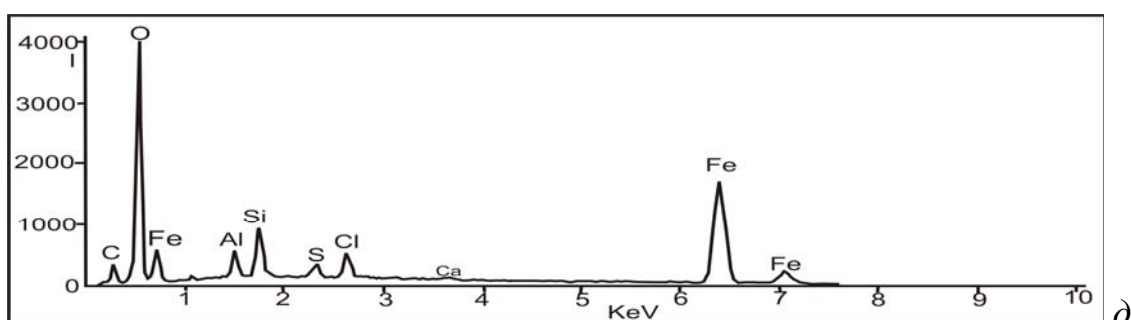
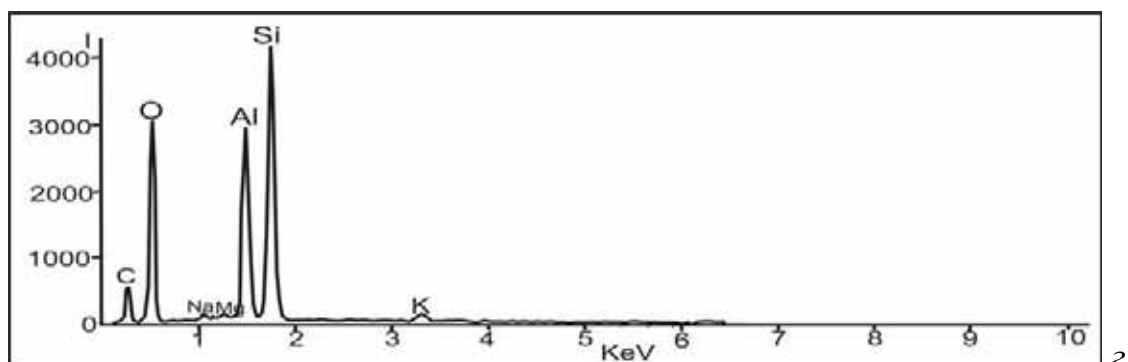
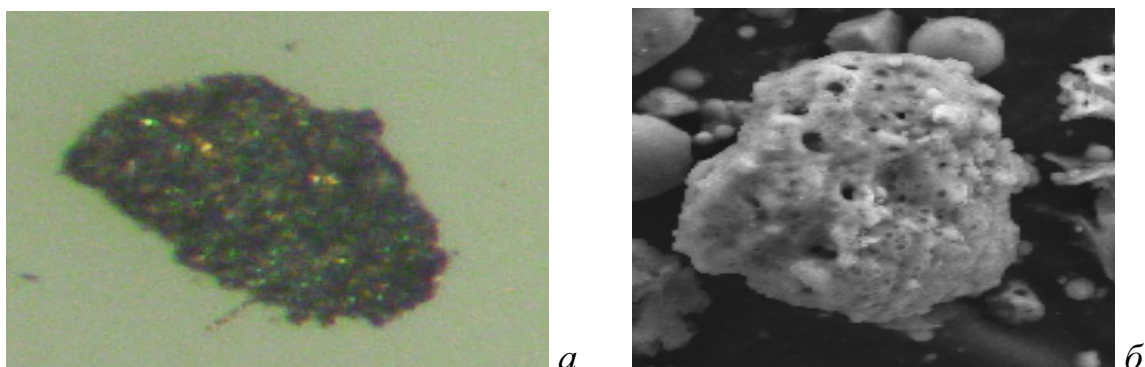
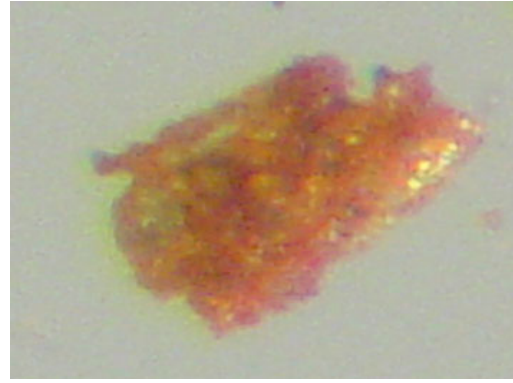


Рис. 2.2.18. Частицы шлака (14...720 мкм):
 а) под бинокулярным микроскопом (увел. 50^x); б) частицы шлака под электронным микроскопом (увел. 1 К^x, разрешение 20 мкм);
 в) частицы шлака, содержащие оксиды Fe, под электронным микроскопом (увел. 2,5 К^x, разрешение 10 мкм); г) энергодисперсионный спектр частиц шлака;
 д) энергодисперсионный спектр частиц шлака, содержащих оксиды Fe

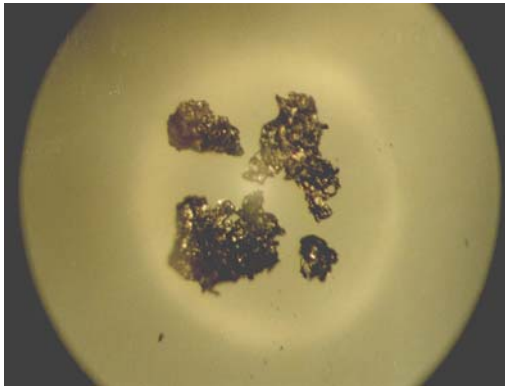


*Рис. 2.2.19. Кирпичная крошка
(0,2...0,6 мкм)
(бинокляр, увел. 50^x)*

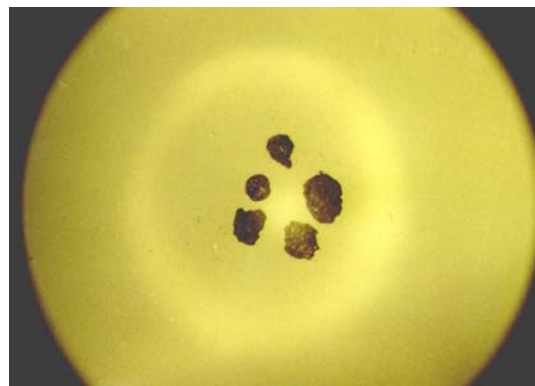


*Рис. 2.2.20. Частицы деревообработки
(от 140 мкм до 1 мм)
(бинокляр, увел. 50^x)*

11. Бурые и коричневые бесформенные мелкие металлические частицы (рис. 2.2.22). По данным лазерного микроспектрального анализа, в них содержатся Fe, Mn, Mg, Al, Ti, Cu, Ca, Cd, для них характерны магнитные свойства. Основной источник – чугунолитейное производство. Встречаются в пробах с территорий машиностроения и металлообработки. Размер частиц от 14 до 520 мкм.



*Рис. 2.2.21. Черные скорлуповатые частицы (угольная пыль, от 28 мкм до 1 мм)
(бинокляр, увел. 50^x)*



*Рис. 2.2.22. Коричневые бесформенные металлические частицы (отходы металлообработки, 45...520 мкм)
(бинокляр, увел. 50^x)*

12. Угловатые частицы оранжевого цвета представляют собой частицы оронопласта марки Э2-330, используемого для изготовления пластмассы (рис. 2.2.23). Обладают слабомагнитными свойствами. Размер частиц изменяется от 14 до 280 мкм. Данные частицы присутствуют в пробах твёрдого осадка снега территории ОАО «Сибэлектромотор» г. Томска.

13. Полуугловатые силикатные сферулы серого цвета (рис. 2.2.24). Они обладают слабыми электромагнитными свойствами и в своём со-

ставе, по данным лазерного микроспектрального анализа, содержат Si, Fe, Mn, Mg, Al, Ca, Cd. Эти частицы характерны для выбросов чугунолитейного производства. Размер частиц изменяется от 14 до 520 мкм.

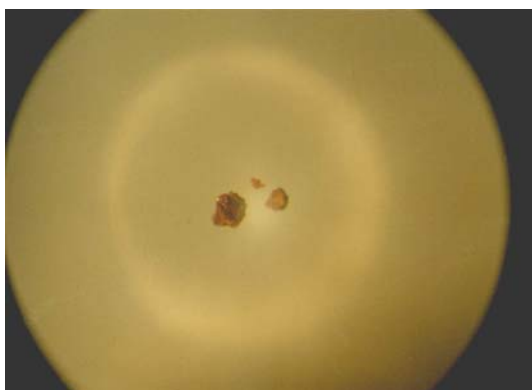


Рис. 2.2.23. Угловатые частицы оранжевого цвета (оренопласт, 14...280 мкм) (бинокляр, увел. 50^x)



Рис. 2.2.24. Полуокруглые частицы серого цвета (14...520 мкм) (бинокляр, увел. 50^x)

В фоновых районах природная компонента пылеаэрозольных выпадений в снеговом покрове составляет в среднем для Васюганского болота около 70 %, причем антропогенная составляющая на 90 % представлена микрочастицами сажи, наиболее вероятным источником которой являются горящие факела нефтяных месторождений в пойме р. Обь (рис. 2.2.25–2.2.26). Тогда как пробы, отобранные в 70 км юго-западнее г. Томска на территории заказника «Томский», имеют соотношение 80 % (природные) к 20 % (техногенные), а также специфичный минеральный состав. Магнитная и электромагнитная сепарация фоновых проб показала, что магнитная фракция состоит из единичных микросферул черного цвета со стеклянным блеском и частиц гидроокислов железа, что составляет менее 1 % от общего объема пробы; на электромагнитную фракцию приходится 10...15 % от общего объема пробы и представлена она преимущественно микрочастицами сажи.

Основу аэрозольных выпадений в нефтегазодобывающем районе со слабой степенью урбанизации в нижнем течение р. Обь на территории гг. Стрежевой, Мегион и Кедровый составляют микрочастицы природного происхождения. Источником частиц антропогенного происхождения (сажа, металлические и неметаллические микросферулы), вероятно, являются частный сектор, мелкие промышленные предприятия, а также многочисленные горящие факела на нефтяных месторождениях (рис. 2.2.25, 2.2.27).

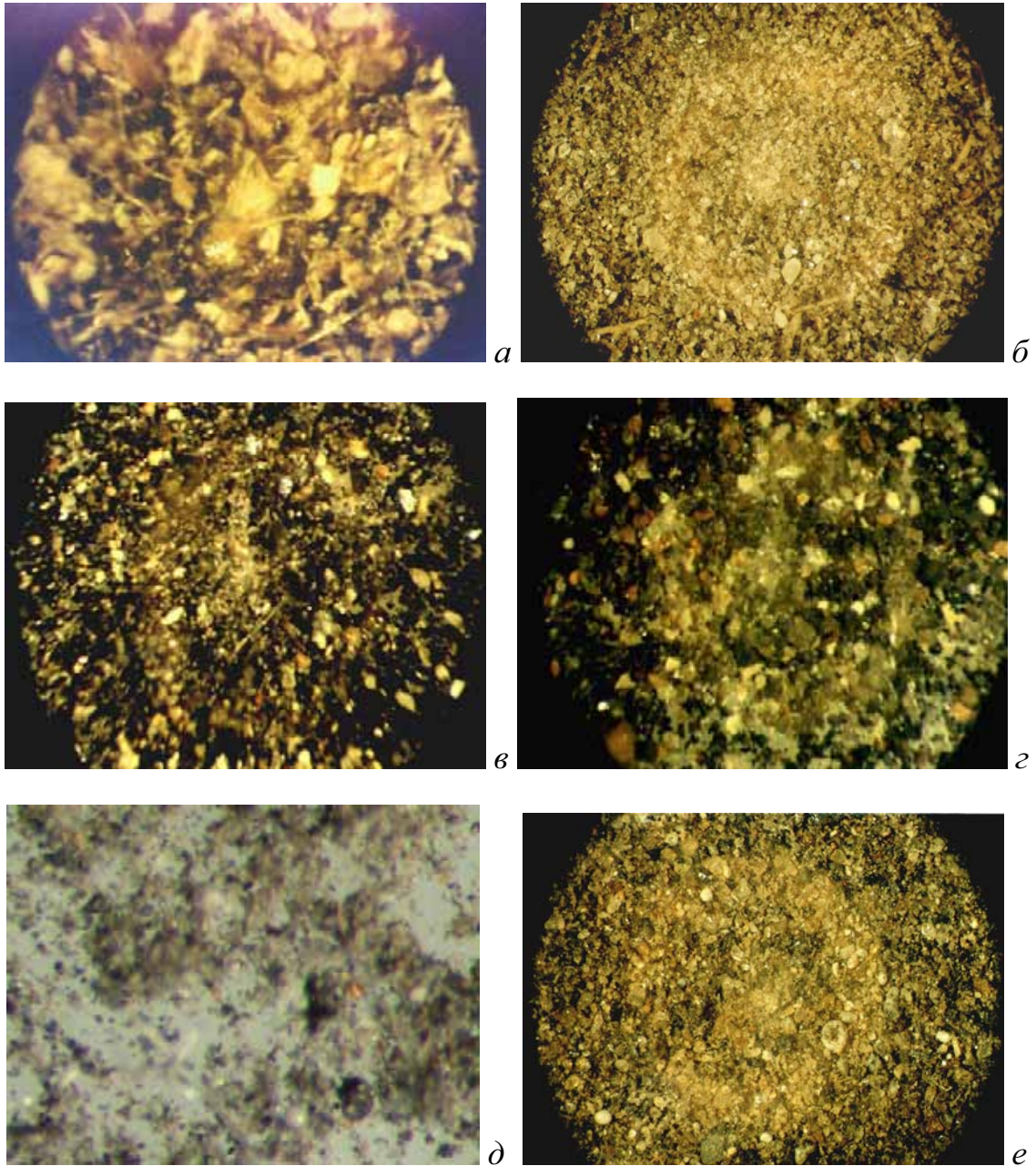


Рис. 2.2.25. Общий вид твердого осадка снегового покрова под бинокулярным микроскопом (увел. 70^x):
а) район регионального фона Западно-Сибирского региона;
б) нефтегазодобывающий район;
в) угледобывающий район;
г) район машиностроения и металлообработки;
д) территория г. Томска (увел. 50^x);
е) территория промышленного предприятия
ОАО «Сибэлектромотор» (г. Томск)

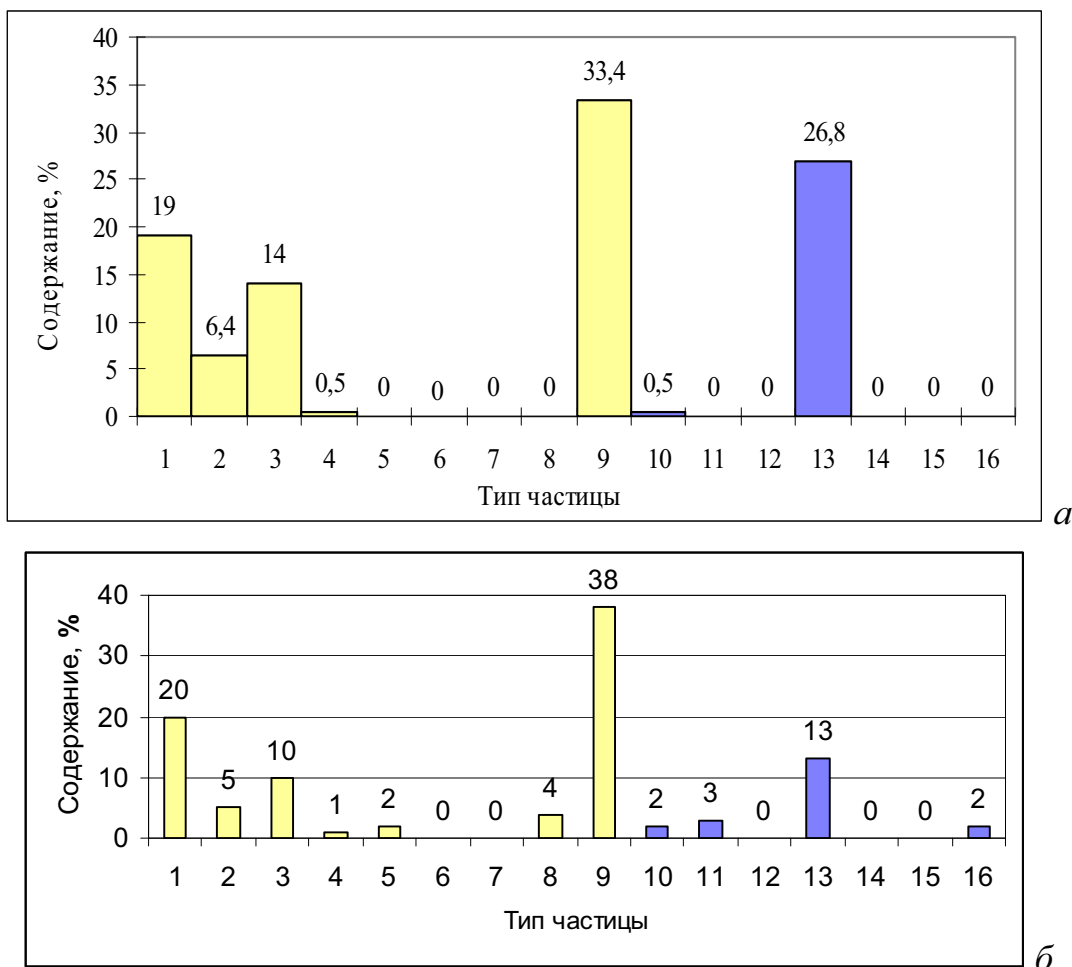


Рис. 2.2.26. Вещественный состав твёрдого осадка снегового покрова:
 а) регионального фона Западно-Сибирского региона;
 б) локального фона Западно-Сибирского региона.

- Природные составляющие (1–9):** 1 – прозрачные бесцветные частицы, не окатанные (кварц); 2 – полупрозрачные частицы желтоватого цвета, окатанные (кварц); 3 – зёрна кварца с плёнками и включениями гидроокислов железа; 4 – буровато-коричневые частицы неправильной формы (гидроокислы железа); 5 – частицы белого цвета (карбонат); 7 – угловатые частицы жёлтого цвета; 8 – частицы с красно-бурым оттенком (полевой шпат); 9 – частицы древесно-растительного происхождения.
- Техногенные составляющие (10–17):** 10 – металлические микросферулы (магнезиоферрит); 11 – алюмосиликатные микросферулы (муллит); 12 – черные скорлуповатые частицы (угольная пыль); 13 – частицы сажи; 14 – коричневые бесформенные металлические частицы (отходы металлообработки); 15 – частицы оранжевого цвета (оренопласт); 16 – полуокруглые частицы серого цвета; 17 – частицы краски

В пробах угледобывающего района Кузбасса в верховьях р. Томь, где располагается г. Междуреченск, преобладают частицы угольной пыли, что связано с деятельностью многочисленных угольных разрезов, расположенных вокруг города (рис. 2.2.25, рис. 2.2.27). Магнитная и электромагнитная фракции составляют в среднем по 15 % от общего

объема пробы. Макроскопически эти пробы имеют черный цвет и выглядят как угольная пыль.

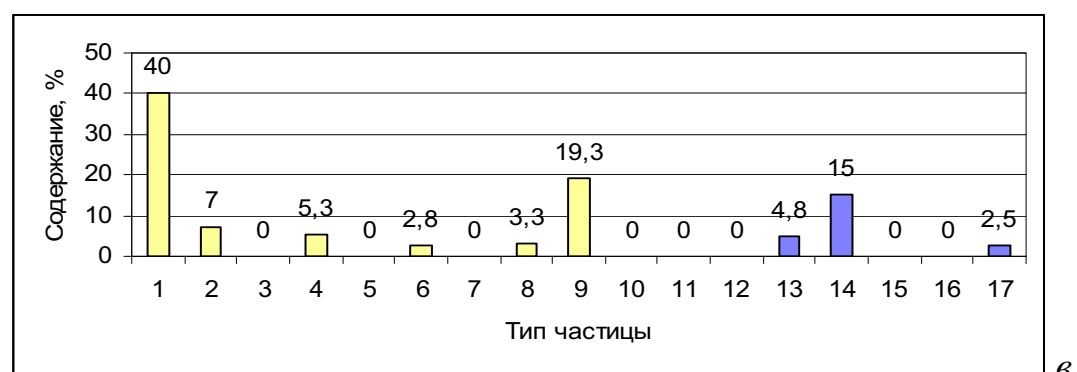
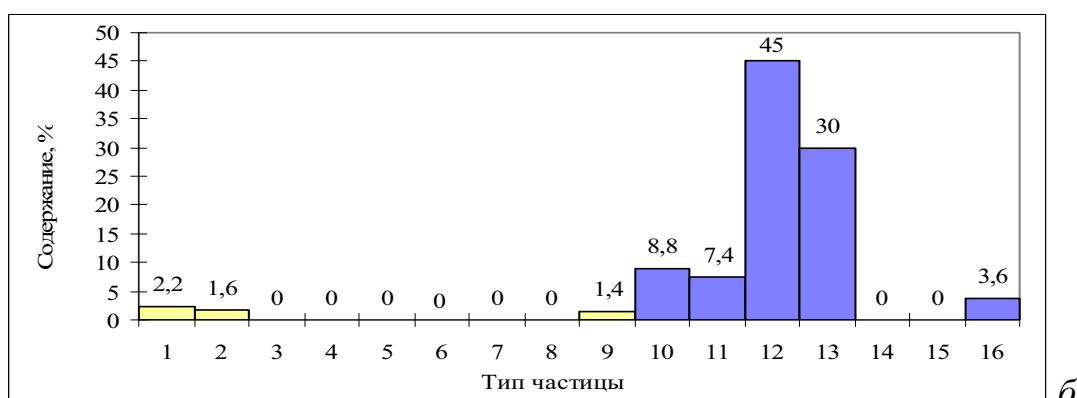
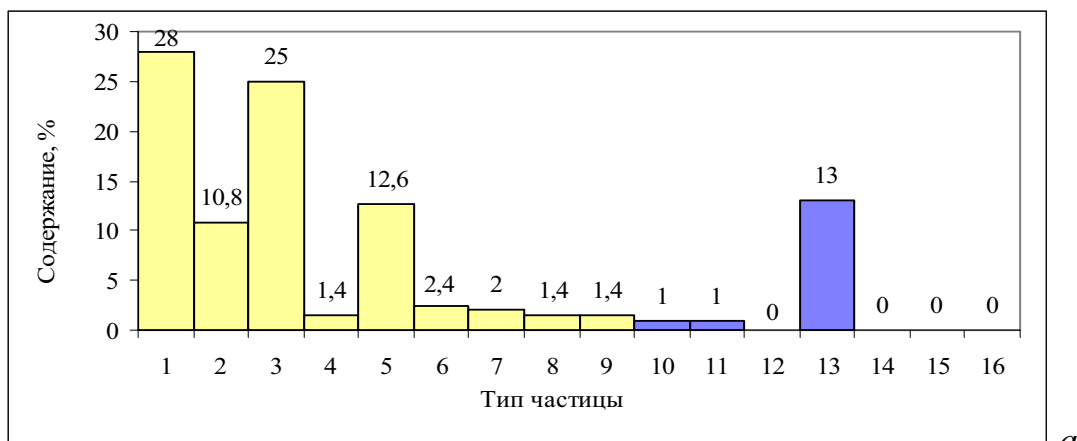


Рис. 2.2.27. Вещественный состав твёрдого осадка снежного покрова: а) нефтегазодобывающего района; б) угледобывающего района; в) горнодобывающего железорудного района (обозначения 1–17 на рис. 2.2.26)

В пробах твердого осадка снежного покрова горнодобывающего района Хакасии в верховьях руч. Вершина Тёи, где располагается одноимённый посёлок горняков и отрабатывается месторождение железа открытым способом, преобладают частицы вмещающих пород, что связано с горновзрывными работами на карьере и его отвальным хозяйством (рис. 2.2.25, рис. 2.2.27). Основная масса немагнитной фракции пред-

ставлена кварцем и древесно-растительными частицами, тогда как в составе магнитной и электромагнитной фракций отмечаются преимущественно минералы железа, что составляет в среднем около 20 % от общего объема пробы.

Состав аэрозольных выпадений во многом зависит от специфики промышленного производства и их локальных источников загрязнения. Так, в твёрдом осадке снеговых проб территории района машиностроения и металлообработки (АООТ «Рубцовский завод ТЗЧ», Алтайский край) преобладают микрочастицы металлургического шлака и металлообработки (рис. 2.2.25, рис. 2.2.28).

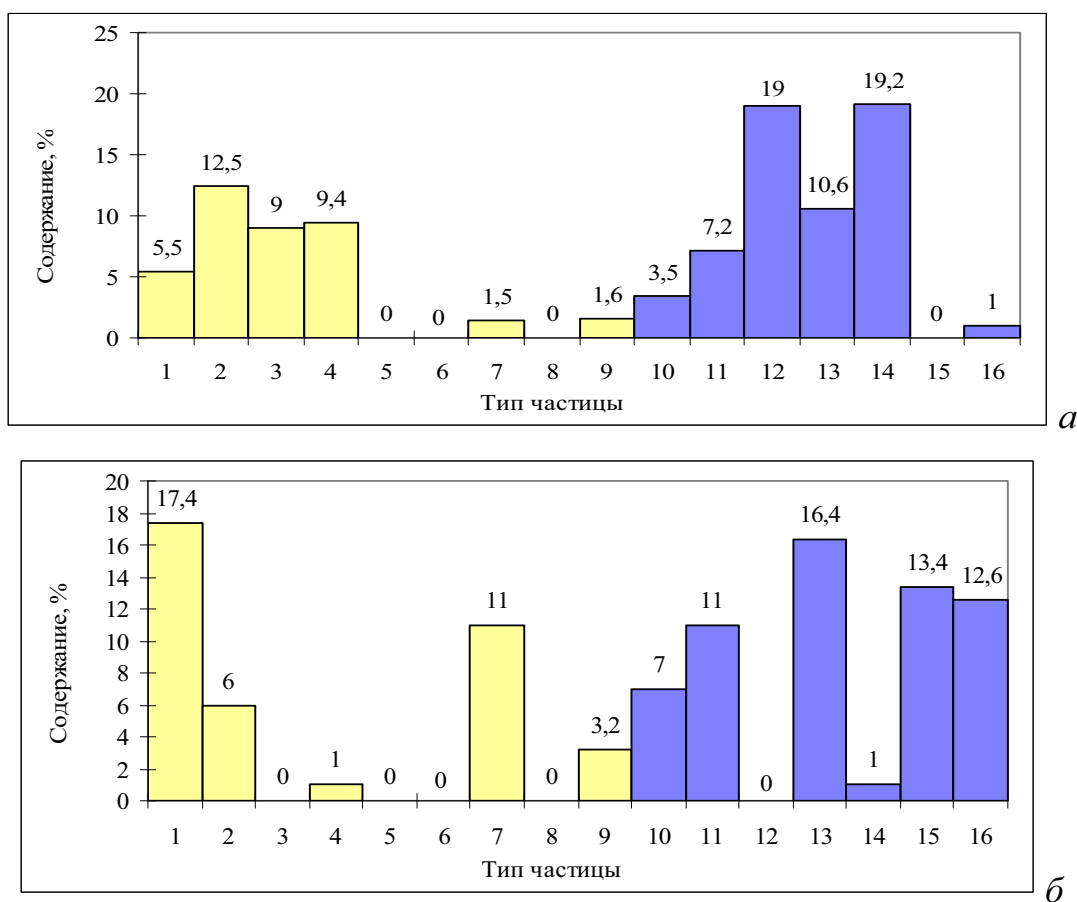


Рис. 2.2.28. Вещественный состав твёрдого осадка снегового покрова:
 а) района машиностроения и металлообработки;
 б) территории ОАО «Сибэлектромотор» (г. Томск)
 (обозначения 1–16 на рис. 2.2.26)

Близкий состав твёрдого осадка снега отмечается на территории ОАО «Сибэлектромотор» (г. Томск), где преобладают частицы металлургического шлака, отходов песчано-струйной металлообработки и производства пластмассы (рис. 2.2.25, рис. 2.2.28).

В твёрдом осадке снега территории г. Томска доля частиц природного и техногенного происхождения изменялась, соответственно, от 10 до 40 % и от 60 до 90 %. Высокий уровень антропогенной нагрузки на окружающую среду на территории города обусловлен работой промышленных предприятий различного профиля (рис. 2.2.25, рис. 2.2.29).

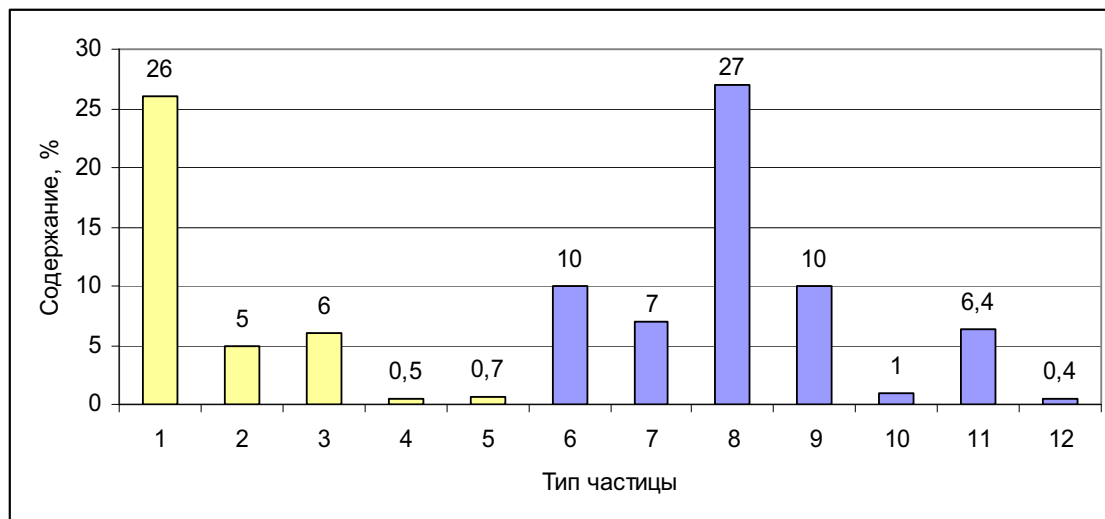


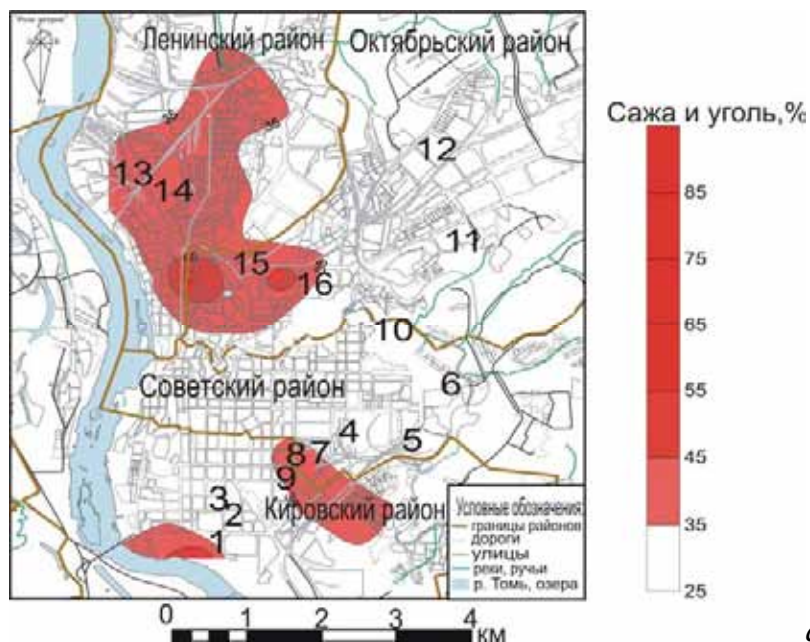
Рис. 2.2.29. Вещественный состав твёрдого осадка снегового покрова на территории г. Томска.

Природные составляющие (1–5): 1 – прозрачные бесцветные частицы, не окатанные (кварц); 2 – зёрна кварца с плёнками и включениями гидроокислов железа; 3 – частицы древесно-растительного происхождения; 4 – частицы с красно-бурым оттенком (полевой шпат); 5 – частицы слюды.

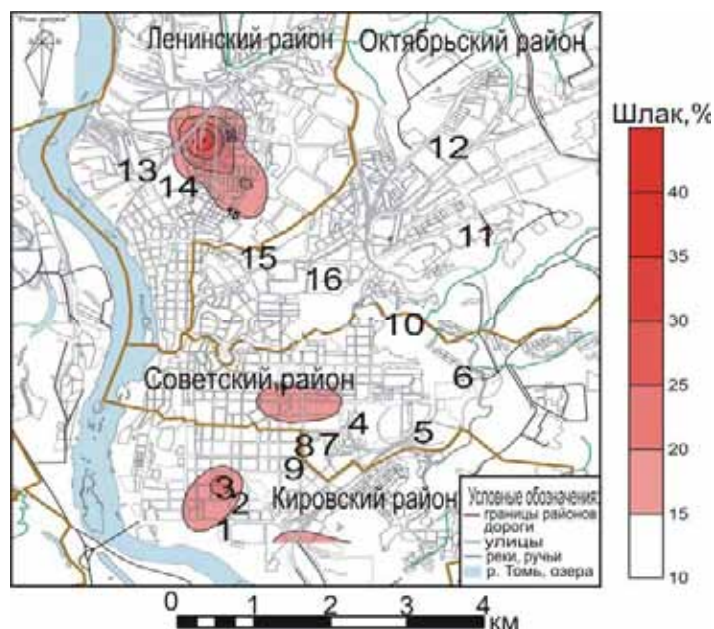
Техногенные составляющие (6–12): 6 – алюмосиликатные микросферулы (муллит); 7 – металлические микросферулы (магнезиоферрит); 8 – частицы сажи и угля; 9 – частицы шлака и золы; 10 – волокнистые частицы; 11 – кирпичная крошка; 12 – частицы краски

Природная составляющая пылеаэрозолей в зимний период представлена в основном частицами кварца и растительными остатками (10...40 %), поступающими за счет ветровой эрозии берегов р. Томи и в результате подсыпания дорог песком во время противогололедных мероприятий. Основная доля техногенного материала представлена частицами сажи и угля (20...50 %), шлака и золы (15...25 %), алюмосиликатными микросферулами (5...15 %), поступающими в окружающую среду преимущественно с выбросами предприятий топливно-энергетического комплекса.

Высокое содержание частиц шлака, сажи и угля (25...30 %) приходится на жилые кварталы в зоне воздействия Томской ГРЭС-2, а также в районе расположения частного сектора – в северной части г. Томска (рис. 2.2.30).



а



б

Рис. 2.2.30. Распределение частиц сажи и угля (а), шлака (б) в пылеаэрозолях на территории г. Томска, по данным снеговой съёмки: промышленные предприятия (1–16):

- 1 – ООО «Континенть»; 2 – ОАО «Томский инструмент»;
- 3 – ОАО «Томский электроламповый завод»; 4 – Томская ГРЭС-2 ОАО «Томскэнерго»;
- 5 – ООО «Завод крупнопанельного домостроения ТДСК»;
- 6 – ООО «Завод “Эмальпровод”»; 7 – ОАО «Манотомь»;
- 8 – ОАО «Сибэлектромотор»; 9 – ФГУП «Томский электротехнический завод» и НПО «Полюс»; 10 – золоотвал Томской ГРЭС-2; 11 – ЗАО «Карьероуправление»;
- 12 – ОАО «Завод ЖБК-100» и ООО «Керамзит-Т»; 13 – Томский шпалопроточный завод ОАО «ТрансВудсервис»; 14 – ООО «Томский завод резиновой обуви»;
- 15 – ЗАО «Сибкабель»; 16 – ЗАО «Томский подшипник»

Детальные исследования проб, отобранных в зоне воздействия Томской ГРЭС-2, показали, что по мере удаления от станции на расстояние от 400 до 1300 м отмечается уменьшение содержания частиц сажи, шлака и угля от 50 до 20 %.

Отметим, что в твёрдом осадке снеговых проб из зоны воздействия предприятий строительной индустрии (ООО «Континенть», ЗАО «Карьеро-управление») и со стройплощадок в Октябрьском районе преобладают частицы кирпичной крошки (30...60 %).

Исследованный минеральный состав твёрдофазных выделений в снеговом покрове снега с помощью современных минералогических методов на территориях разнопрофильного производства и с присутствием предприятий ядерно-топливного и топливно-энергетического цикла позволил получить следующие результаты (Язиков и др., 2004). При рентгенофазовом анализе проб, отобранных в этих районах, были установлены фазы природного и искусственного происхождения (табл. 2.2.1). Из природных минералов в пробах присутствуют кварц, плагиоклаз, а также в очень малом количестве глинистые минералы (иллит-монтмориллонит, гидробиотит и в следовых количествах – хлорит). Материал техногенного происхождения представлен преимущественно микросферами и состоит, главным образом, из муллита (сферические частицы белого цвета) и магнезиоферрита (металлические сферические частицы черного цвета).

Таблица 2.2.1

Фазовый состав проб твердого осадка снега на территориях разнопрофильного производства и с предприятиями ядерно-топливного цикла (по данным рентгенофазового анализа)

Фазовый состав	
Природные минеральные фазы	Техногенные искусственные фазы
Кварц	Рентгеноаморфное вещество
Плагиоклаз	Муллит
Монтмориллонит или смешанно-слоистый иллит-монтмориллонит	Магнезиоферрит ($a = 8,370 \pm 0,005 \text{ \AA}$)
Хлорит	Гематит
Гидробиотит	Металлические фазы:
Гидрослюда (иллит)	1) кубическая гранцентрированная ячейка $a = 4,11 \text{ \AA}$ (по величине a соответствует $\alpha\text{-Au}_5\text{Hg}$);
Рентгеноаморфное вещество	2) кубическая структура типа α -железа $a = 2,86 \text{ \AA}$ (возможно, оксиды Mn, $d = 2,42; 1,42 \text{ \AA}$)

Магнезиоферрит является главной фазой в выделенной из пробы магнитной фракции и по внешнему виду представляет собой мельчайшие сферические частицы черного цвета. Данные техногенные образования, представленные муллитом и магнезиоферритом, хорошо фиксируются в районах угледобычи и металлообработки.

Проведенные детальные минералогические исследования твёрдого осадка снега территории Томск-Северской промышленной агломерации позволили установить, что объект природной среды фиксирует четкие признаки техногенной нагрузки, проявленные в присутствии твердых минеральных фаз природного и техногенного происхождения (табл. 2.2.2).

Таблица 2.2.2

*Минеральный состав твердого осадка снега на территории
разнопрофильного производства и предприятий ЯТЦ*

Минерал, частица	Агрегат	Химический состав, формула	Методы диагностики	Генезис
Кварц	Частицы	SiO ₂	РФА МДК	Природный
Полевой шпат	Призмочки	Na[AlSi ₃ O ₈]- Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈]	РФА МДК	Природный
Слоистые алюмосиликаты	Пластинки и чешуйки	K(Mg,Fe) ₃ [Si ₃ AlO ₁₀] [OH,F] ₂ и др.	РФА МДК РС	Природный
Гематит	Выделения	Fe ₂ O ₃	РФА	Природный
Гетит	Мелкие выделения	HFeO ₂	МДК	Природный
Гидрогетит	Мелкие выделения	HFeO ₂ ·H ₂ O	МДК	Природный
Марматит	Частица	(Zn, Fe) S	МДК	Природный?
Сульфаты	Мелкие кристаллы	[SO] ₄ ²⁻	МДК	Природный?
Тодорокит	Дендритовые кристаллы	Mn ²⁺ Mn ⁴⁺ O ₇ · 2H ₂ O (возможны примеси Ni, Co, Fe)	РФА МДК	Природный?
Fe-вернадит	Дендриты	MnO ₂ ·H ₂ O (Fe)	МДК	Природный?
Шпинель	Кристаллы	MgAl ₂ O ₄	МДК	Природный?
Муллит	Сферулы	3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ с примесями Fe, Ti	РФА МДК РС	Техногенный

Минерал, частица	Агрегат	Химический состав, формула	Методы диагностики	Генезис
Магнезиоферрит	Сферулы	$(\text{Fe}, \text{Mg})_x \text{Fe}_2\text{O}_4$	РФА	Техногенный
Битумы	Цемент		РФА ДТА	Техногенный
Графит	Чешуйки	C	РФА МДК ДТА	Техногенный
Асбест	Частицы	$3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	МДК	Техногенный
Тэнит	Частицы	Fe, Ni	МДК	Техногенный
Свинец металлический	Крупная частица	Pb	МДК	Техногенный
Бадделеит	Кристаллы	ZrO_2	МДК	Техногенный
Оксид урана	Кристаллы	UO_2	МДК	Техногенный
Самородные металлы (?) (Au, Ag, Re, Al)	Частицы	Au, Ag, Re, Al (?)	МДК	Техногенный
β -Со (бета-кобальт)	Дендритовые кристаллы	Co	МДК	Техногенный
Золото самородное	В битуме	Au	МДК	Техногенный

Примечание. РФА – рентгенофазовый анализ; МДК – микродифракционная картина; РС – рентгеновский спектр; ДТА – дифференциально-термический анализ.

Частицы пылеаэрозольных выпадений в просвечивающем электронном микроскопе практически всегда агрегированы и представляют собой смесь минералов.

На рис. 2.2.31 приведен такого вида агрегат, который состоит из полупрозрачной частицы слоистого алюмосиликата (САС), присутствует кварц (К) в виде идиоморфных частиц, полевой шпат (ПШ) и все это сцементировано битумом. В верхней части снимка видна частица битума (Б), которая дает слабую графитовую микродифракционную картину, а с левой стороны частичка представлена зернышком свинца, которая дает точечную микродифракционную картину металлического свинца.

На рис. 2.2.32 приведен агрегат частиц, который представлен мелкими кристалликами бадделеита, тодорокита, выделениями оксида урана и самородного металла с кристаллической структурой самородного золота, но в этой пространственной группе и с такими же параметрическими характеристиками может кристаллизоваться ряд металлов: алюминий, серебро, рений и др. элементы.

Тодорокит обладает большой изоморфной емкостью по ряду металлов (никель, кобальт, железо и др.), причем частицы не единичны, но чаще мономинеральны, и агрегаты его представлены дендритами с характерной микрофракционной картиной (рис. 2.2.33).

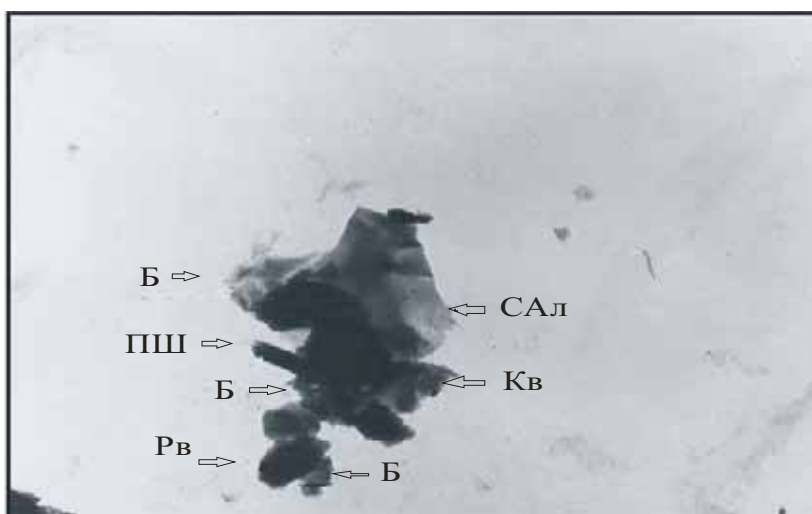


Рис. 2.2.31. Агрегат частиц твердого осадка снега в просвечивающем электронном микроскопе (увел. 1000^x):

Б – битум; ПШ – полевой шпат; САл – слоистый алюмосиликат;
Кв – кварц; Рв – металлический свинец

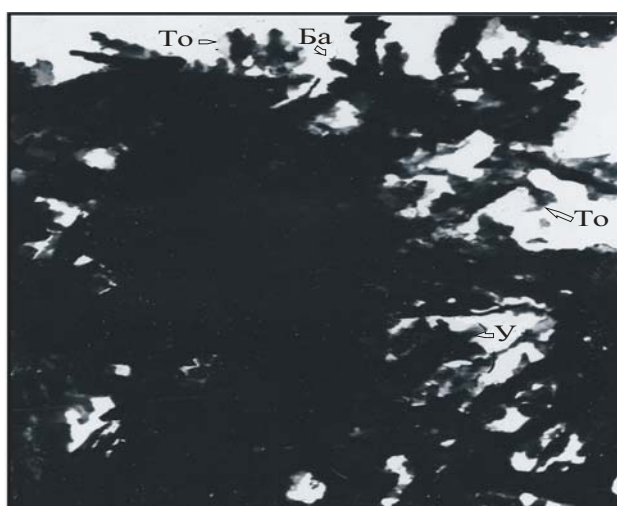


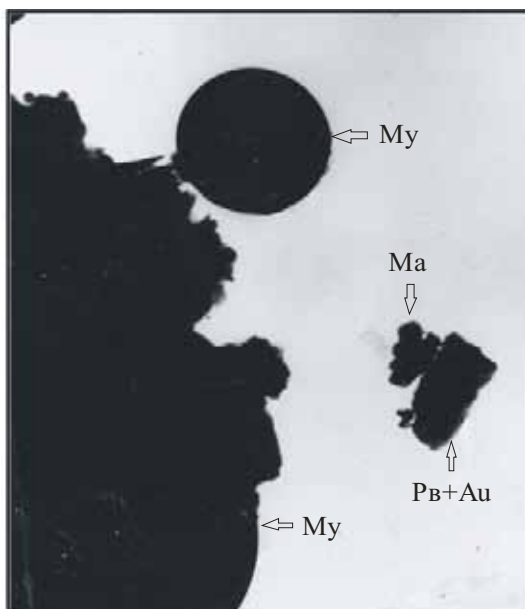
Рис. 2.2.32. Агрегат частиц твердого осадка снега в просвечивающем электронном микроскопе (увел. 1000^x):

То – тодорокит; Ба – бадделеит; У – оксид урана



Рис. 2.2.33. Дендритовые кристаллы тодорокита из агрегата твердого осадка снега в просвечивающем электронном микроскопе и его МДК (увел. 1500^x)

На рис. 2.2.34 видны две микросферулы, аналогичные тем, которые наблюдались в растровом микроскопе. Они не разрушились при приготовлении препарата и по микродифракционной картине принадлежат муллиту. Рядом располагаются две частицы: маленькая частица дает микродифракционную картину марматита, а более крупная частица дает кольцевую микродифракционную картину самородного золота и металлического свинца.



*Рис. 2.2.34. Агрегат частиц твердого осадка снега в просвечивающем электронном микроскопе, увел. 3500^x:
Му – муллит; Ма – марматит;
САл – слоистый алюмосиликат;
Pв+Au – частицы металлического свинца и золота*

На рис. 2.2.35 приведена чешуйка высокотемпературного графита, подтвержденная микродифракционной картиной.

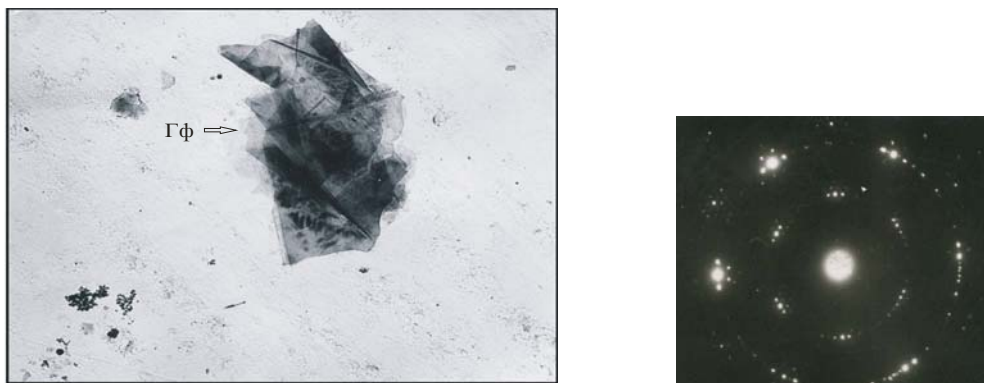


Рис. 2.2.35. Чешуйки высокотемпературного графита (Гф) в просвечивающем электронном микроскопе и его МДК (увел. 1000^x)

Диагностика пылеаэрозольных выпадений рентгенографическим фазовым анализом позволила установить очень большое количество тонкодисперсной рентгеноаморфной фазы, по внешнему виду похожей на сажистое вещество. По данным дифференциально-термического анализа установлены органические вещества природного и техногенного происхождения, которые относятся к каустобиолитам и графиту. Присутствие бадделеита, асбеста, оксидов урана, тодорокита и группы самородных металлов позволяет наметить основные источники загрязнения на территории Томск-Северской промышленной агломерации, среди которых наиболее вероятными являются предприятия ядерно-топливного цикла и топливно-энергетического комплекса.

Таким образом, вещественный состав пылеаэрозольных выпадений на урбанизированных территориях с разнопрофильной техногенной нагрузкой отличается по соотношению частиц природного и антропогенного происхождения, а также определяется спецификой локальных источников загрязнения.

В результате изучения темы «Техногенные образования в пылеаэрозолях» предлагается выполнить лабораторную работу № 1 «Изучение вещественного состава пробы твердого осадка снега», представленную в приложении.

3. ТЕХНОГЕННЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ В ПОЧВАХ

При изучении уровня загрязнения городских почв исследователями очень мало уделяется внимания минеральной составляющей техногенных образований, поступающих с выбросами промышленных предприятий. В данном разделе представлен разработанный авторами учебного пособия запатентованный методический подход к оценке степени экологического состояния урбанизированных территорий на основе изучения техногенных минеральных образований в почвенном покрове современными методами анализа. Показаны типы и процентное содержание в почвах техногенных компонентов, что позволяет выявить источник их поступления за счет картографического выделения загрязненных участков территории.

3.1. Почвы в оценке экологического состояния окружающей среды. Методика и методы исследования

В настоящее время загрязнение почвенного покрова тяжелыми металлами, а также редкими, редкоземельными и радиоактивными элементами через атмосферные выпадения в городах и промышленных районах России возрастает с каждым годом. Городские почвы выступают в качестве механического барьера на пути аэрогенных потоков техногенных веществ и являются долговременной депонирующей средой. Для почв городов аэрогенные потоки загрязнителей не являются единственными их источниками, так как в почвы они могут поступать также с талыми водами, при внутрпочвенном и поверхностном стоке загрязненных вод и другими путями. При длительном загрязнении городских почв происходит изменение их химического состава и кислотно-щелочных характеристик.

Устойчивость техногенных геохимических аномалий в почвах во многом зависит от их экологического состояния, которое в значительной степени определяется их буферностью. Буферность, в свою очередь, зависит от способности почв к самоочищению. Следовательно, от того, как развивается этот процесс, зависит «здоровье» техногенных геохимических аномалий и их устойчивость в природных условиях (Летувнинкас, 2002).

Изучение и анализ содержания различных химических элементов в компонентах природной среды, в том числе и почвах, выполнялись многими исследователями. Наиболее значительными являются публикации В.И Вернадского (1954), А.П. Виноградова (1957), Р.Р. Брукса (1962),

В.В. Ковальского (1974, 1982), А.А. Беуса (1976), Г.Е. Пашневой и др. (1978), А.И. Перельмана (1979), Ю.В. Алексеева (1987), М.А. Глазовской (1988), А. Кабата-Пендиас, Х. Пендиас (1989), Ю.Е. Саета и др. (1990), В.И. Савича и др. (1990), Н.А. Рослякова, В.П. Ковалева и др. (1996), Э.К. Буренкова, Л.Н. Гинзбург, Н.К. Грибановой (1997), А.В. Хабарова (2001), Г.В. Мотузовой (2001), В.Б. Ильина, А.И. Сысо (2001), Н.С. Касимова, М.И. Герасимова (2002), В.А. Алексеенко (2002, 2005), В.В. Добровольского (2003) и многих других. Одними из первых работ по загрязнению почв были работы И.Н. Антипова-Каратаева (1947) о состоянии и поведении меди в почвах и Ф.В. Турчинина с В.И. Соколовой (1950) о возможном проявлении токсичности марганца в почвах в связи с применением кислых удобрений.

Почва – компонент природной среды, несущий в себе долговременную информацию о техногенном воздействии (основная депонирующая среда), – представляет собой сложную природно-антропогенную систему. За последнее время накопилось много экспериментальных данных о содержании тяжелых металлов (ТМ) в почвах, что связано с постоянно возрастающей техногенной нагрузкой на компоненты биосферы. В работах ряда авторов определены средние содержания химических элементов, прежде всего тяжелых металлов, в различных типах почв.

Гранулометрический и минералогический состав почв определяется составом почвообразующих пород, а вещественный – спецификой выбросов промышленных предприятий, расположенных на данной территории. Изучение вещественного состава почв позволяет интерпретировать природные и техногенные аномалии, а также объяснять их геохимические особенности (Голева и др., 1994; 1997). Изучение состава данного компонента окружающей среды является актуальной задачей, так как загрязняющие почву вещества в виде пылевой фракции ветром переносятся на значительные расстояния, вторично загрязняя при этом не только атмосферный воздух, но и растительность, поверхностные водотоки и водоемы. Кроме того, они попадают в организм человека при дыхании и употреблении в пищу растительных продуктов. При многообразии форм концентраций токсичных элементов в конкретных очагах загрязнения экологическую опасность, как правило, представляют лишь некоторые из них, основная часть которых присутствует в твёрдофазном состоянии.

Методика и методы исследования. Литогеохимический метод исследования используется для изучения содержания химических элементов в почвах, а также особенностей их вещественного состава в районе исследования. Требования по отбору проб почв регламентируются следующими нормативными документами: ГОСТ 17.4.2.01–81, ГОСТ 17.4.3.01–83,

ГОСТ 17.4.1.02–83, ГОСТ 17.4.4.02–84, ГОСТ 28168–89, а также методическими рекомендациями (Методические..., 1982; Ермохин и др., 1995) и требованиями к геолого-экологическим исследованиям и картографированию (Требования..., 1990).

Пробы почв отбираются из поверхностного слоя (0...10 см), предварительно очищенного от верхнего дернового слоя, специальной пробоотборной лопаткой, методом конверта. Масса объединенной пробы составляет не менее 1 кг. Такой интервал опробования выбирается потому, что в данном слое происходит максимальное накопление продуктов техногенеза (Елпатьевский и др., 1985; Гармаш, 1985; Геохимия..., 1990; Строганова и др., 1992; Байдина, 1994; 1995; Рихванов и др., 1994). Отобранные пробы почв регистрируются в журнале с указанием: порядкового номера, места отбора, даты отбора и целевого назначения территории. Пробы упаковываются в полиэтиленовые или матерчатые мешочки и завязываются шпагатом.

Подготовка проб к аналитическим исследованиям включает несколько этапов: пробы просушивают при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния, удаляют включения (стекло, камни, корни и т. п.); затем пробы просеивают и растирают через сито с диаметром отверстий 1 мм. Вес просеянной пробы почвы (фракция ≤ 1 мм) для исследования составляет 10 г. Дальнейшие операции проводят в соответствии со схемой, представленной на рис. 3.1.1.

Магнитную сепарацию проб почв осуществляют с помощью многополюсного магнита системы А.Я. Сочнева. После отделения магнитной фракции в пробе остаются еще частицы, обладающие слабо выраженными магнитными свойствами. Электромагнитную сепарацию производят с помощью электромагнита, работающего на постоянном токе.

Для изучения вещественного состава почв применяли современные минералогические методы исследования (электронная микроскопия, локальный спектральный анализ с лазерным отбором проб, шлиховой, рентгеноструктурный, термический анализы) в аналитических лабораториях гг. Москвы, Томска, Алматы. Большая часть исследований вещественного состава проб была выполнена в лабораториях МИНОЦ «Урановая геология» при кафедре геоэкологии и геохимии Томского политехнического университета.

Согласно запатентованной разработке (Патент № 2229738, авторы Е.Г. Язиков, А.Ю. Шатилов, Т.В. Багазий) изучение вещественного состава валовой пробы проводится для определения процентного соотношения всех природных и техногенных составляющих методом сравнения с эталонными палетками. Сущность патента заключается в выделении загрязненных участков территории по процентному содержанию в

почвах техногенных компонентов, что позволяет также выявить источник их поступления.

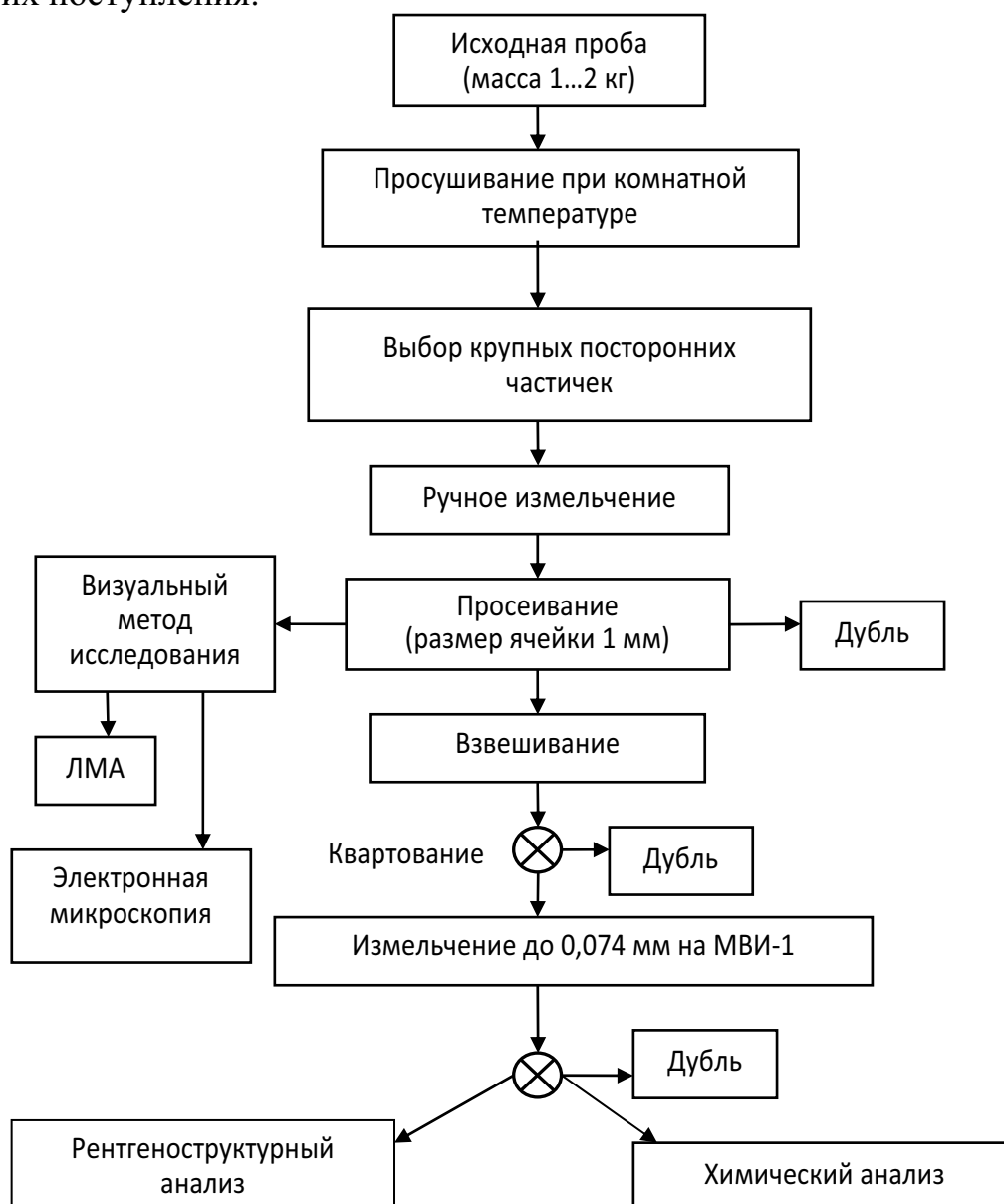


Рис. 3.1.1. Схема обработки и исследования проб почв:
ЛМА – локальный спектральный анализ с лазерным отбором пробы

Микроскопическое изучение проб проводят с помощью бинокулярного стереоскопического микроскопа (МБС-9 или Leica ZN 4D). Критериями для отнесения частиц к природной или техногенной составляющей приняты их различные признаки: форма, цвет, прозрачность, блеск, твердость. Следует отметить, что достоверно определить генезис некоторых частиц удаётся не всегда.

Методика изучения вещественного состава почв под микроскопом аналогична таковой для твёрдого осадка снега.

3.2. Вещественный состав почв

Раздел составлен на основе изучения вещественного состава почв урбанизированных территорий с разнопрофильным производством юга Западной Сибири (Е.Г. Язык с соавторами (2006) и Л.В. Жорняк (2009)).

В почве были диагностированы частицы как природного, так и техногенного происхождения. Вещественный состав природно-техногенных составляющих в почвах и почвогрунтах урбанизированных территорий с различной степенью техногенной нагрузки отличается по соотношению частиц природного и техногенного происхождения, а также определяется спецификой локальных источников загрязнения.

Природные минеральные и биогенные частицы

1. Частицы кварца – прозрачные, бесцветные, угловатые, со стеклянным блеском; полупрозрачные, бесцветные или желтовато-оранжевого цвета, окатанные частицы (рис. 3.2.1–3.2.3).

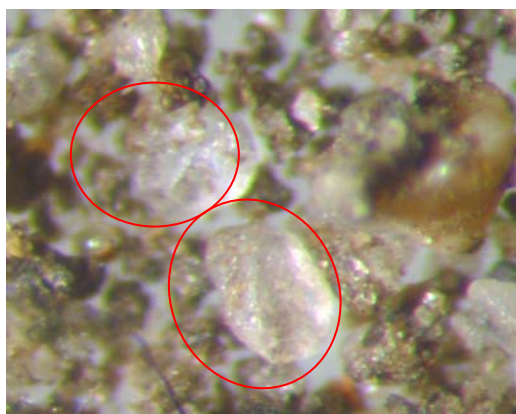


Рис. 3.2.1. Прозрачный кварц (биноккуляр, увел. 50^x)

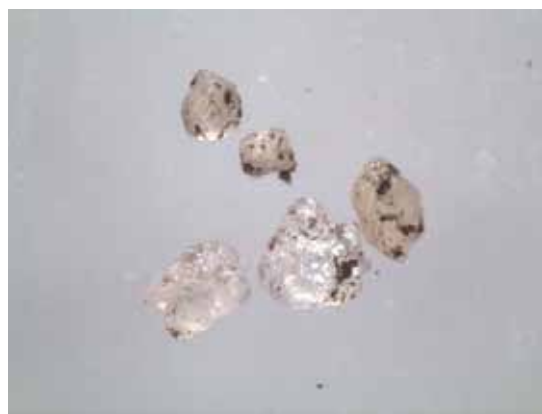


Рис. 3.2.2. Полупрозрачный кварц (биноккуляр, увел. 50^x)

2. Карбонаты – частицы молочно-белого цвета, полуокатанные карбонатного состава (рис. 3.2.4).

3. Окислы и гидроокислы железа – бурые или рыжеватые частицы неправильной формы, хрупкие (рис. 3.2.5–3.2.6).

4. Чешуйки слюды – полупрозрачные, плоские, слоистые частицы со стеклянным блеском, перламутровым отливом, серебристо-белого или бледно-зеленого цвета (рис. 3.2.7).

5. Полевые шпаты – красноватые, непрозрачные, полуокатанные частицы.

6. Частицы биогенного происхождения представлены древесно-растительными остатками, частицами семян и насекомых (рис. 3.2.8).

7. Цементированные неплотные частицы серо-коричневого цвета различной формы, состоящие в основном из мелких частиц кварца, окислов, гидроксидов железа и глинистой массы (рис. 3.2.9).

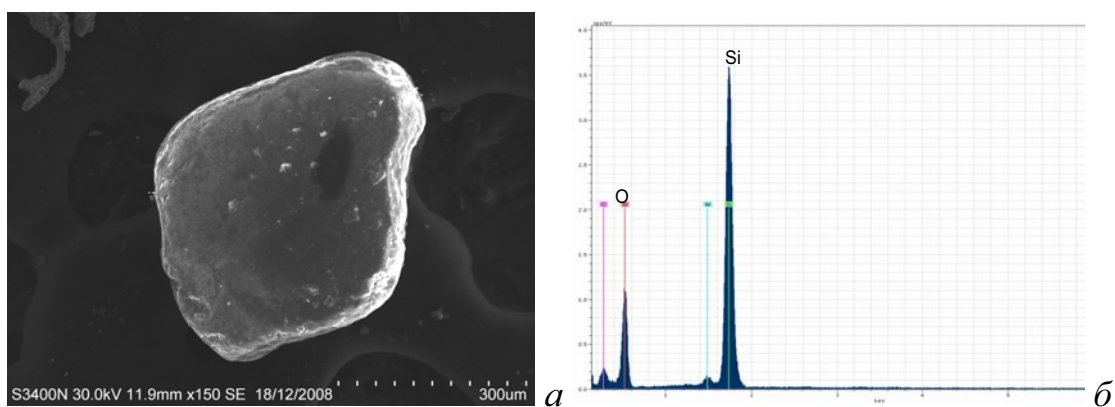


Рис. 3.2.3. Кварц: а) фото частицы (увел. 150^x);
б) энергодисперсионный спектр кварца
(результаты электронной микроскопии)



Рис. 3.2.4. Карбонатная частица
(бинокуляр, увел. 50^x)



Рис. 3.2.5. Окислы железа
(бинокуляр, увел. 50^x)

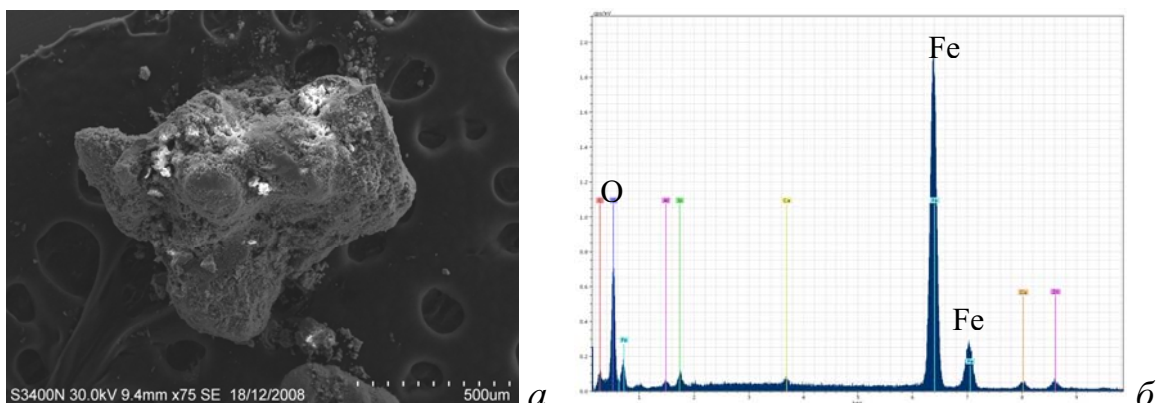


Рис. 3.2.6. Окислы железа:
а) фото частицы (увел. 75^x); б) энергодисперсионный спектр частицы
(результаты электронной микроскопии)

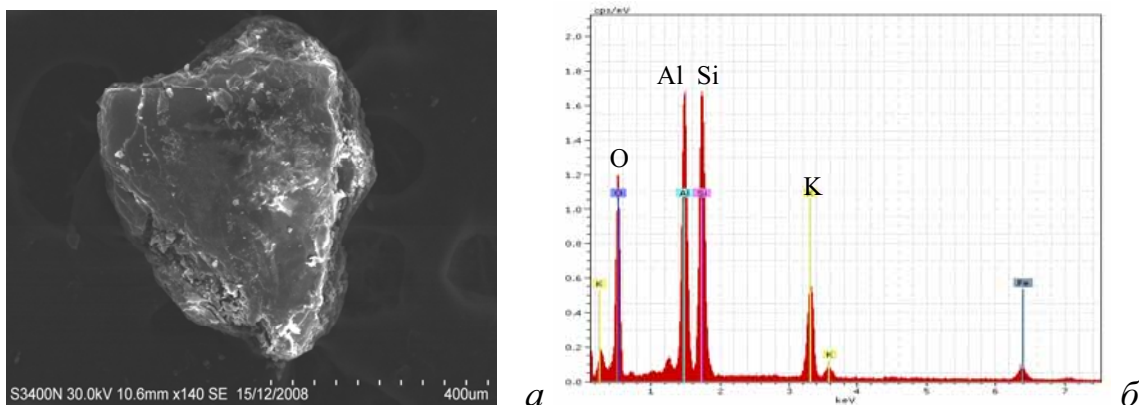


Рис. 3.2.7. Слюда: а) фото частицы (увел. 140^{\times});
 б) энергодисперсионный спектр слюды
 (результаты электронной микроскопии)

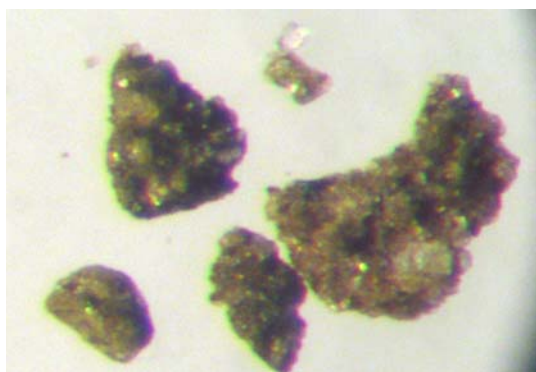


Рис. 3.2.8. Биогенная частица
 (бинокляр, увел. 50^{\times})



Рис. 3.2.9. Сцементированные частицы (бинокляр, увел. 50^{\times})

Следует отметить, что наряду с четко диагностируемыми частицами встречаются и такие, которые требуют более детального изучения.

К **частицам техногенного происхождения** относятся частицы, полученные при сжигании различных видов топлива, бытового мусора, а также частицы, связанные с различными технологическими процессами на промышленных предприятиях.

При изучении проб почв выявлены следующие частицы техногенного происхождения:

1. Отходы металлообработки – бесформенные частицы рыжевато-коричневого цвета. По данным лазерного микроанализа содержат Fe, Ti, Mg, Cu, Mn, Si, Ca, Al, V и Li.

2. Ферромагнетит – микросферулы темно-серого или черного цвета с металлическим блеском, обладающие магнитными свойствами, характерные для отходов чугунолитейного производства (рис. 3.2.10–3.2.11).

3. Муллит – микросферулы светло-сероватого, зеленоватого или бурого цвета со стекляннным блеском, обладающие электромагнитными свойствами, характерные для выбросов топливно-энергетического комплекса (рис. 3.2.10, рис. 3.2.12, рис. 3.2.13).

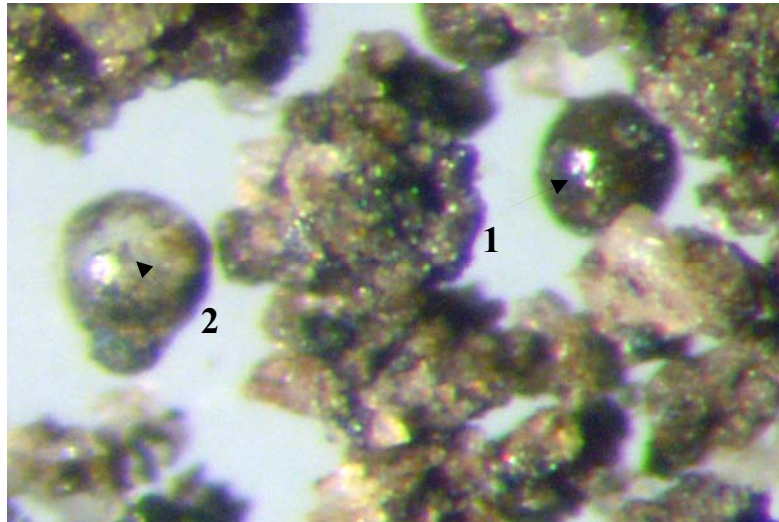


Рис. 3.2.10. Металлические и алюмосиликатные микросферы:
1 – ферромагнетит; 2 – муллит (бинокуляр, увел. 60^x)

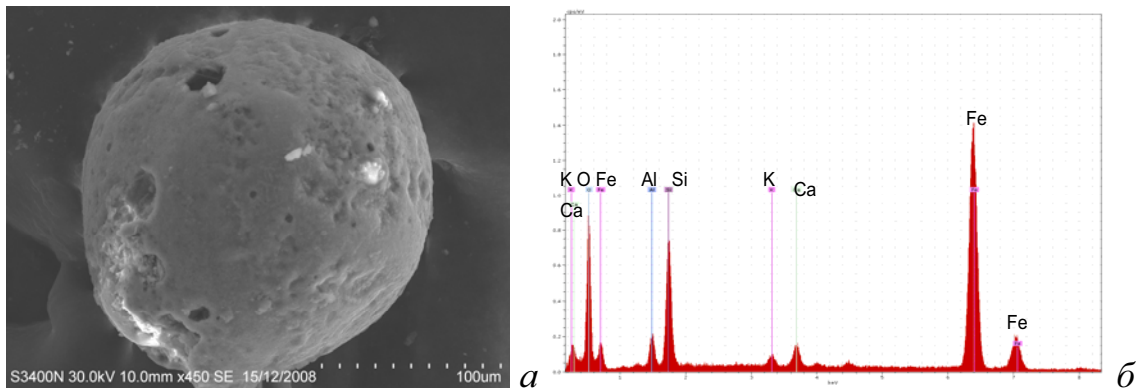


Рис. 3.2.11. Микросферы, содержащие Fe:
а) фото частицы (увел. 450^x); б) энергодисперсионный спектр частицы
(результаты электронной микроскопии)

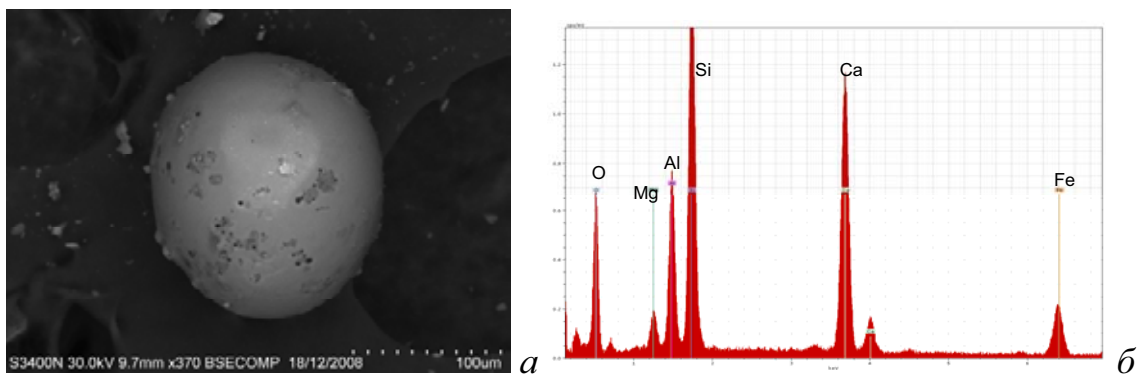


Рис. 3.2.12. Al-Si-микросферы, содержащие Ca, Fe и Mg:
а) фото частицы (увел. 370^x); б) энергодисперсионный спектр частицы
(результаты электронной микроскопии)

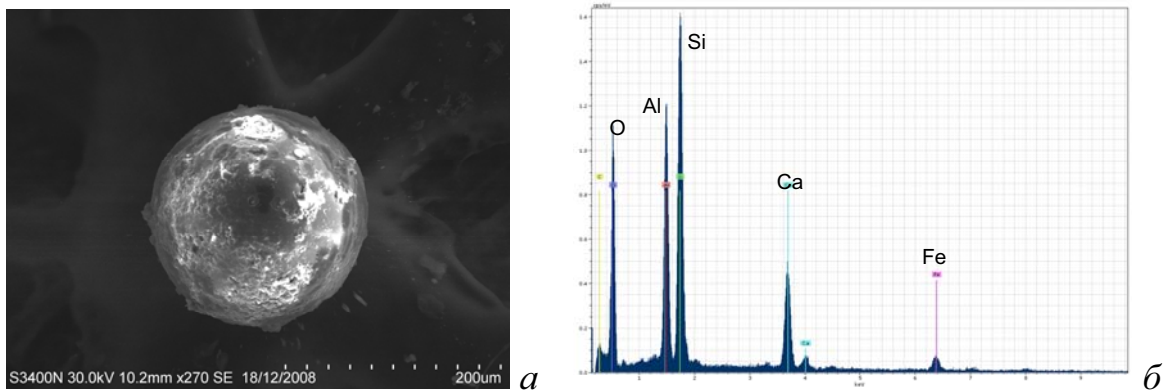


Рис. 3.2.13. Al-Si-микросферы с повышенным содержанием Ca: а) фото частицы (увел. 270^x); б) энергодисперсионный спектр частицы (результаты электронной микроскопии)

4. Частицы золы неправильной формы, серого цвета, рыхлые. Выявлены в пробе почвы, отобранной вблизи НПО «Вирион» г. Томска.

5. Кирпичная крошка – частицы оранжево-красного цвета, рыхлые.

6. Синтетические волокна – нитевидные частицы (ворсинки) со стеклянным блеском, бесцветные, белого, синего, фиолетового, зеленого или красно-бурого цвета (рис. 3.2.14).

7. Частицы проволоки красно-бурого цвета, с металлическим блеском.

8. Частицы сажи – мелкие черные частицы, плоской формы, рыхлые. Образуются при сжигании разного вида топлива или бытового мусора.

9. Частицы шлака – сцементированные частицы, неправильной формы, серо-черного цвета. Обладают магнитными и электромагнитными свойствами (рис. 3.2.15).

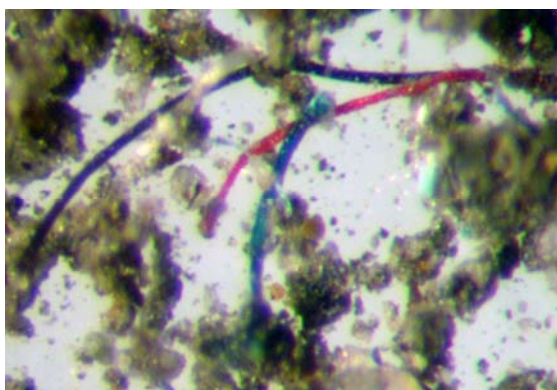


Рис. 3.2.14. Синтетические волокна (бинокуляр, увел. 50^x)

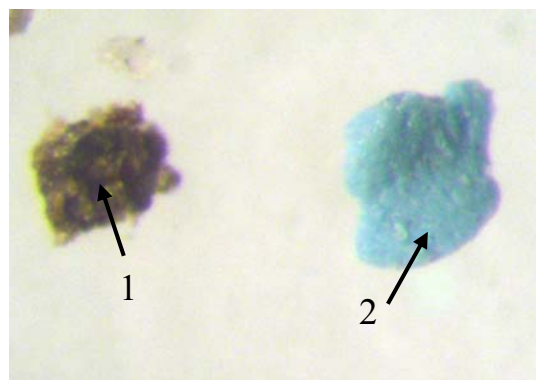
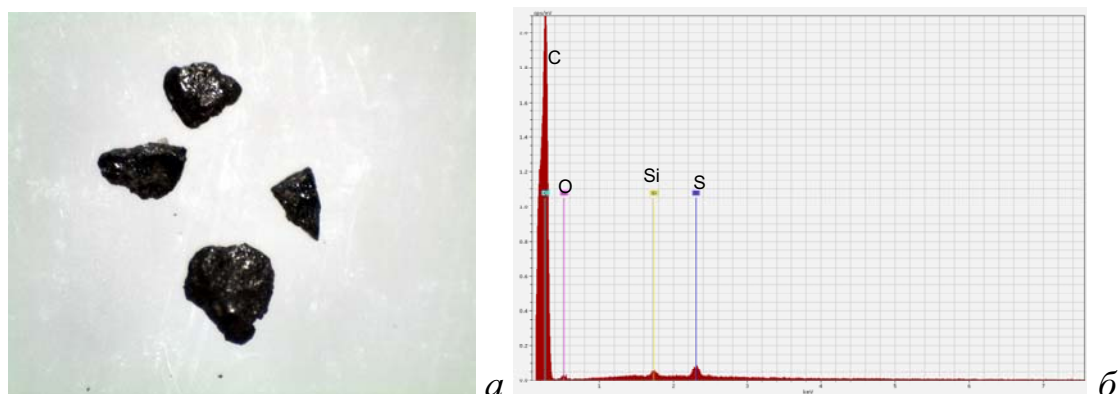


Рис. 3.2.15. Частица шлака (1) и частица краски (2) (бинокуляр, увел. 50^x)

10. Частицы извести – мелкие частицы белого цвета, рыхлые.

11. Частицы краски (рис. 3.2.15).

12. Частицы угля – черные, угловатые, неправильной формы, с жирным блеском. Поступают в окружающую среду с выбросами предприятий теплоэнергетики, работающих на углях (рис. 3.2.16).



*Рис. 3.2.16. Частицы угля:
а) фото частицы (увел. 40^x);
б) энергодисперсионный спектр частицы
(результаты электронной микроскопии)*

К недиагностированным относятся следующие частицы: палочковидные полупрозрачные частицы, бесцветного, белого или зеленоватого цвета, стеклянного блеска (рис. 3.2.17–3.2.18); железистые частицы бурорыжего цвета, неправильной формы (рис. 3.2.19) и другие.

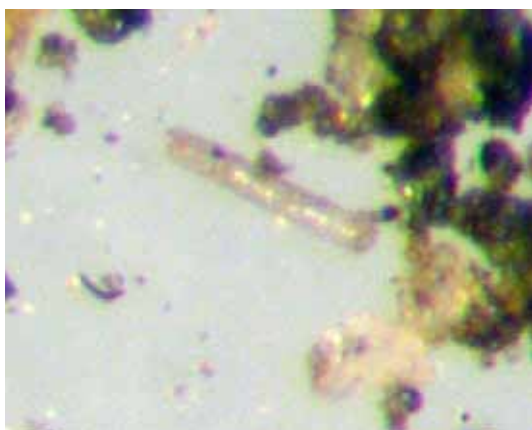


Рис. 3.2.17. Палочковидная частица, полупрозрачная, зеленоватого цвета (бинокуляр, увел. 50^x)

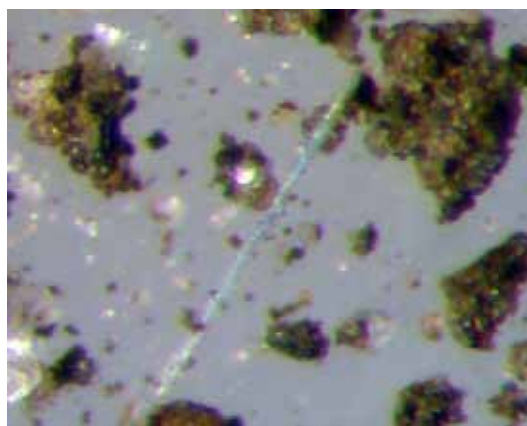
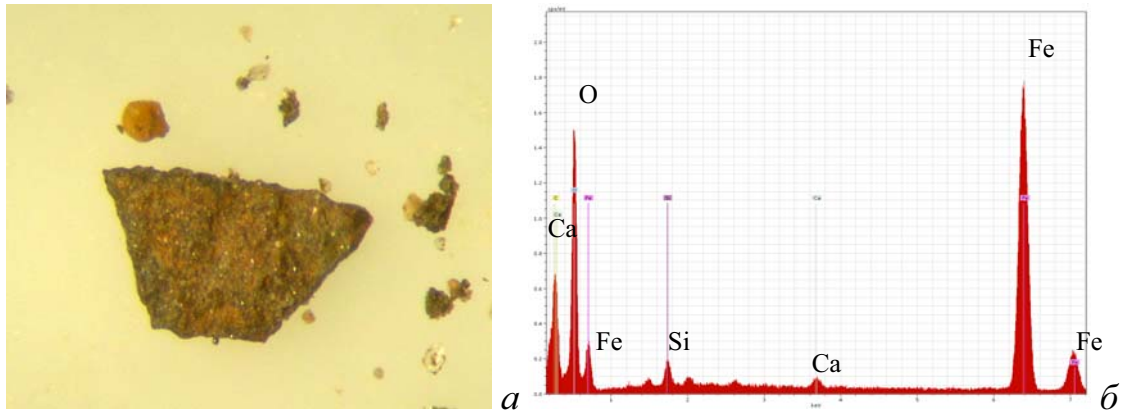


Рис. 3.2.18. Палочковидная частица, полупрозрачная, бесцветная (бинокуляр, увел. 50^x)



*Рис. 3.2.19. Частица неправильной формы буро-рыжего цвета:
а) фото частицы (бинокляр, увел. 50^x); б) энергодисперсионный спектр частицы
(результаты электронной микроскопии)*

Исследование рентгеноструктурным анализом образцов почвы различных урбанизированных территорий промышленных районов позволяет отметить их близкий минеральный состав. В почвогрунтах угледобывающего района на территории г. Междуреченска устанавливаются кварц, альбит, гематит (гётит), кальцит, гипс, каолинит, слюда, монтмориллонит, тогда как в пробах почвогрунта территории г. Томска фиксируется кварц, альбит, микроклин, гематит, слюда, хлорит, монтмориллонит, каолинит и гипс (рис. 3.2.20).

В пробах почв, отобранных в районах расположения промышленных предприятий г. Томска, природная составляющая представлена преимущественно кварцем, каолинитом и ортоклазом. Кроме основной составляющей всех изученных проб, в почвах выявлен гидробиотит и биотит. Например, почвогрунт промышленной территории ОАО «Сибэлектромотор» г. Томска содержит кварц, альбит, микроклин, слюду, каолинит, гематит и хлорит.

Соотношение частиц природного и техногенного происхождения в почвах напрямую зависит от степени антропогенной нагрузки на исследуемой территории.

В фоновом районе (заказник «Томский») природная составляющая занимает 96 % пробы, остальная часть (4 %) приходится на техногенные компоненты, представленные, в основном, частицами угля, сажи и шлака от сжигания топлива в печах частных домов и котельных (рис. 3.2.21).

Практически во всех пробах почв г. Томска преобладает природная составляющая (в среднем 61 %). Максимальный процент природной составляющей приходится на частицы кварца, карбонатные частицы, растительные, биогенные и цементированные. Максимальный процент

техногенной составляющей приходится на частицы металлообработки, микросферулы (муллит и ферромагнетит), частицы сажи, шлака и угля (табл. 3.2.1).

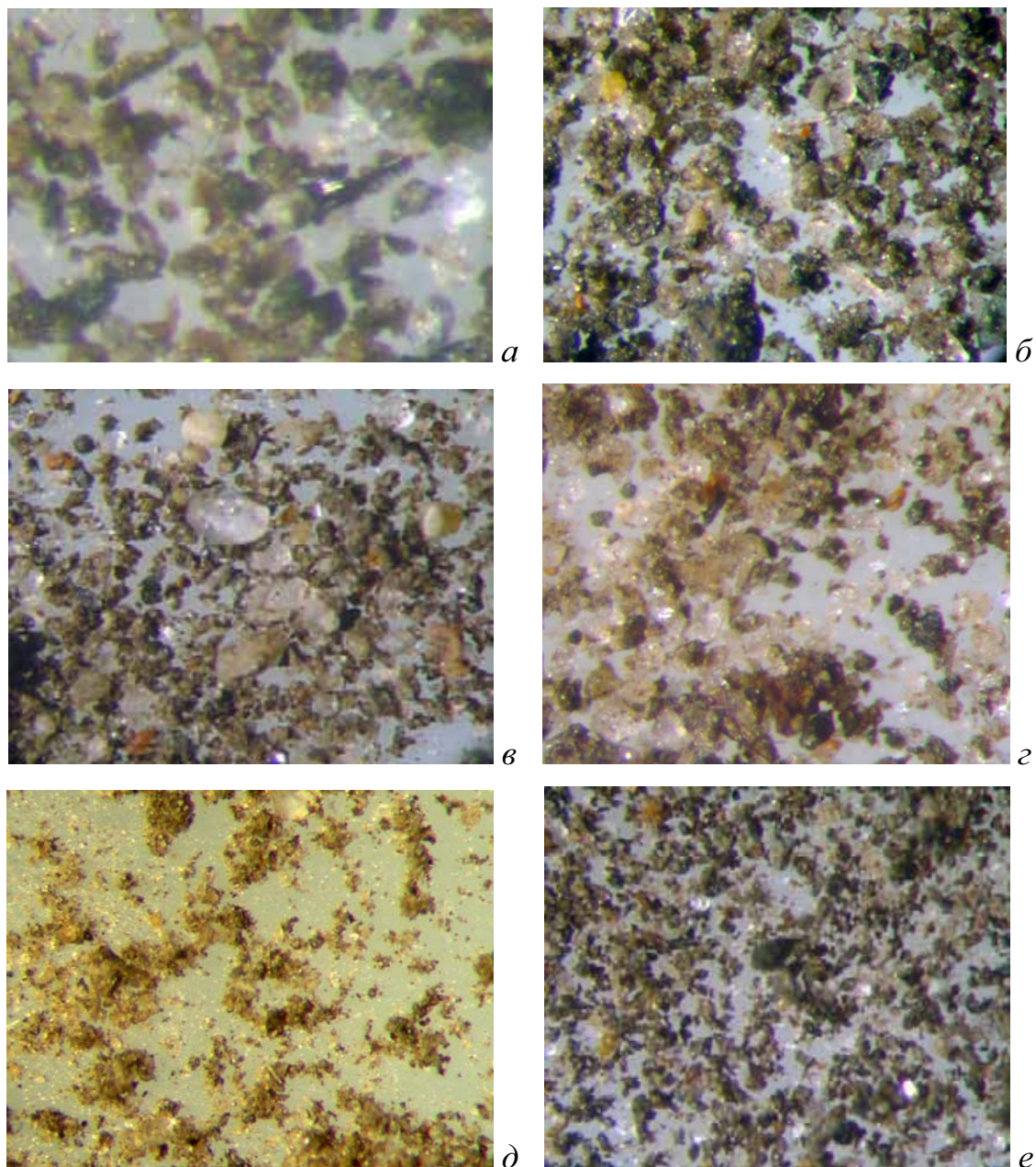


Рис. 3.2.20. Общий вид пробы почвы около промышленных предприятий

г. Томска под бинокулярным микроскопом:

- а) ОАО «Томский электромеханический завод» (увел. 65^x);*
- б) ОАО «Томский электроламповый завод» (увел. 65^x);*
- в) ОАО «Томский инструмент» (увел. 50^x); г) ООО «Завод “Эмальпровод”» (увел. 50^x);*
- д) ЗАО «Томский приборный завод» (увел. 50^x);*
- е) Томский шпалопроточный завод ОАО «ТрансВудСервис» (увел. 50^x)*

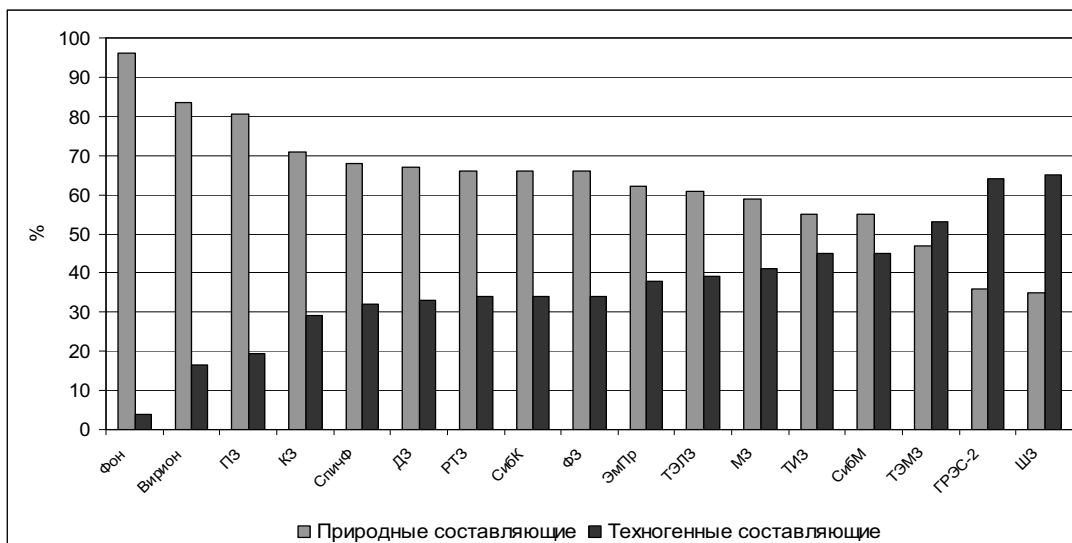


Рис. 3.2.21. Соотношение природных и техногенных частиц в составе почв районов расположения промышленных предприятий г. Томска и фонового района:

фон – заказник «Томский»; ПЗ – ЗАО «Томский приборный завод»; КЗ – ООО «Континенть»; СпичФ – ОАО «Томская стичечная фабрика “Сибирь”»; ДЗ – ЗАО «Томский дрожжевой завод»; РТЗ – ОАО «Томский радиотехнический завод»; СибК – ЗАО «Сибкабель»; ФЗ – ОАО «Фармстандарт-Томскхимфарм»; ЭМПР – ООО «Завод “Эмальпровод”»; ТЭЛЗ – ОАО «Томский электроламповый завод»; МЗ – ОАО «Манотомь»; ТИЗ – ОАО «Томский инструмент»; СибМ – ОАО «Сибэлектромотор»; ТЭМЗ – ОАО «Томский электромеханический завод»; ШЗ – Томский шпалопропиточный завод ОАО «ТрансВудСервис»

Максимальное количество техногенных составляющих по отношению к природным выявлено в почвах районов ОАО Томский шпалопропиточный завод ОАО «ТрансВудСервис» (65 %), Томской ГРЭС-2 ОАО «Томскэнерго» (64 %) и ОАО «Томский электромеханический завод» (53 %), минимальное – в почвах около НПО «Вирион» (16,5 %) и ЗАО «Томский приборный завод» (19,5 %).

При сравнении содержания различных техногенных частиц в пробах г. Томска отмечается, что отходов металлообработки больше всего присутствует в почве около ОАО «Томский электромеханический завод» (10 %); ферромагнетита – в пробах, отобранных в районах расположения ОАО «Томский инструмент», ОАО «Манотомь», ООО «Завод “Эмальпровод”», ОАО «Фармстандарт-Томскхимфарм» и ЗАО «Томский дрожжевой завод» – 5 %; муллита и частиц золы – в почвах около Томской ГРЭС-2 (8 и 10 % соответственно); кирпичной крошки – около ООО «Континенть» (8 %); палочковидных частиц – около ОАО «Томский электроламповый завод» и ОАО «Томский приборный завод» (3 и 4 %); частиц проволоки – в пробах с ЗАО «Сибкабель» и его эмальпроизводства (1 %); сажи – в пробах с Томского шпалопропиточного завода

ОАО «ТрансВудСервис» (10 %); шлака – в почвах около ОАО «Манотомь» (15 %); железистых буро-рыжего цвета неправильной формы частиц – около ОАО «Томский радиотехнический завод» (10 %); частиц угля – в почвах около Томской ГРЭС-2 и ОАО «Томский электромеханический завод» (20 %). Основными источниками поступления частиц сажи, шлака, угля, ферромагнетита и муллита, которые выявлены почти во всех изученных пробах г. Томска, являются Томская ГРЭС-2 и котельные, работающие на углях. Различные техногенные частицы попадают в окружающую среду в результате деятельности промышленных предприятий города, предприятий стройиндустрии, ремонтных баз, автотранспорта и частного сектора.

В изученных пробах почв магнитная фракция составляла от 5...7 % (ОАО «ТЭЛЗ», ОАО «ТИЗ») до 15...20 % (ООО «Завод “Эмальпровод”», Томский шпалопропиточный завод ОАО «ТрансВудСервис») от объема пробы, электромагнитная фракция – от менее 1 % (ОАО «ТИЗ», ООО «Континентъ» и ЗАО «Томский приборный завод», НПО «Вирион») до 7...10 % (ОАО «Сибэлектромотор», ОАО «ТЭЛЗ», Томский шпалопропиточный завод ОАО «ТрансВудСервис»). В пробах почв фоновой территории содержание магнитной фракции менее 1 %, а электромагнитная – практически отсутствует.

В целом результаты диагностики почв различными минералогическими методами урбанизированной территории юга Западной Сибири с разнопрофильным производством, в том числе с предприятиями ядернотопливного цикла, приведены в табл. 3.2.2.

Материал, представленный мелкими металлическими сферическими частицами явно техногенного происхождения, состоит из магнезиоферрита (магнитные сферические частицы черного цвета), в тесной ассоциации с которым фиксируется гематит (рис. 3.2.22).

Почва в просвечивающем и растровом электронном микроскопе практически всегда агрегирована и представляет собой смесь минералов, среди которых отмечаются частицы кварца, слоистого алюмосиликата, полевого шпата, асбеста и тодорокита (рис. 3.2.23–3.2.24). Для многих диагностируемых минералов приводятся микродифракционные картины. В изученных образцах почв установлены также частицы с ортогональными формами шпинели с характерной кольцевой микродифракционной картиной (рис. 3.2.25).

Совместно с дендритовыми кристаллами кубической сингонии с пространственной группой $Fm\bar{3}m$, характерных для β -Со и других элементов, встречается гексагональный кристалл графита с типичной микродифракционной картиной (рис. 3.2.26).

Таблица 3.2.1

Вещественный состав проб почвы на территории г. Томска (содержание, %)

№ п/п	Место отбора		ТЭЛЗ	ТИЗ	МЗ	ГРЭС-2	СибМ	РТЗ	КЗ	ЭмПр	Вир-н	ПЗ	СпичФ	СибК	ШЗ	ФЗ	ДЗ
	Характеристика частиц	Характеристика частиц															
	Природные составляющие		47	55	59	36	55	66	71	62	83,5	80,5	68	66	35	66	67
1	Кварц		31	45	37	25	40	39	53	52	55	59	28	27	20	54	31
2	Карбонаты		-	3	6	1	1	-	2	1	3	3	6	3	-	1	3
3	Гидроокислы железа		-	5	7	1	1	3	2	2	0,5	1	1	2	-	1	8
4	Чешуйки слюды		-	4	1	1	1	3	-	1	-	3	1	0,5	3	2	5
5	Полевые шпаты		5	1	0,5	1	-	-	1	-	0,5	0,5	-	-	1	-	0,5
6	Биогенные частицы		3	5	2	4	8	4	5,5	2	15	3	11	5	5	1	3
7	Сцементированные частицы		-	5	3	-	-	16	3	3	5	8	17	20	-	5	15
8	Не диагностированные частицы		8	3	2,5	3	4	1	4,5	1	4,5	3	4	8,5	6	2	1,5
	Техногенные составляющие		53	39	41	64	45	34	29	38	16,5	19,5	32	34	65	34	33
9	Отходы металлообработки		10	3	5	3	2	5	1	3	2	-	1	1	6	-	-
10	Ферромагнетит		3	4	5	3	4	-	2	5	1	2	4	5	4	5	5
11	Муллит		5	2,5	4	1	8	2	3,5	4	1	1	2	2	7	-	3
12	Зола		-	1	-	10	-	-	-	-	1	-	-	0,5	-	-	-
13	Кирпичная крошка		5	2	-	2	-	-	8	-	-	0,5	0,5	0,5	-	-	-
14	Синтетические волокна		3	1	-	3	2	4	1,5	-	1	-	1,5	1	-	0,5	2
15	Частицы проволоки		-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	1	-	-	-
16	Сажа		5	6	7	5	3	1	2,5	5	2	3	3	2	10	9	3
17	Шлак		2	4	10	15	13	14	1	10	-	4	6	6	7	9	5
18	Частицы извести		-	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19	Частицы угля		20	7	13	7	20	15	7	10	3,5	5	9	10	15	10	13
20	Частицы краски		-	2	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	0,5	-	-
21	Не диагностированные частицы		-	6	1	3	8	3	10	2,5	5	4	6	5	15,5	0,5	2

Примечание: «-» – частицы не обнаружены. Промышленные предприятия: ТЭМЗ – ОАО «Томский электромеханический завод»; ТЭЛЗ – ОАО «Томский электроламповый завод»; ТИЗ – ОАО «Томский инструмент»; МЗ – ОАО «Манотомь»; СибМ – ОАО «Сибэлектро-мотор»; РТЗ – ОАО «Томский радиотехнический завод»; КЗ – ООО «Континент»; ЭмПр – ООО «Завод “Эмальпровод”»; Вир-н – НПО «Вирион»; ПЗ – ЗАО «Томский приборный завод»; СпичФ – ОАО «Томская спичечная фабрика “Сибирь”»; СибК – ЗАО «Сибкабель»; ШЗ – Томский шпалопродолжительный завод ОАО «ГрансВудСервис»; ФЗ – ОАО «Фармстандарт-Гомсхимфарм»; ДЗ – ЗАО «Томский дрожжевой завод».

Таблица 3.2.2

Минеральный состав образцов почв территории Томск-Северской промышленной агломерации
(по данным различных методов)

Минерал, частица	Форма и размер	Химический состав, формула	Методы диагностики	Генезис
Кварц	Зёрна	SiO ₂	РФА МДК	Природный
Полевой шпат	Призмочки	(Ca, Na)AlSi ₃ O ₈	РФА МДК	Природный
Слоистые алюмосиликаты (гидробиотит, иллит, монтмориллонит, вермикулит, хлорит)	Пластинки и чешуйки	K(Mg, Fe) ₃ · [Si ₃ AlO ₁₀] · [OH, F] ₂ и др.	РФА МДК	Природный
Апатит		Ca ₅ [(PO ₄) ₃ F]	МДК	Природный
Амфибол		Ca ₂ (Mg, Fe) ₅ [Si ₄ O ₁₁] ₂ · [OH] ₂ или др.	РФА	Природный
Гематит		Fe ₂ O ₃	РФА	Природный
Андорит или баумгауерит		AgPbSb ₃ S ₆ или Pb ₄ As ₆ Si ₃	МДК	Природный?
Тодорокит	Пластинки	Mn ²⁺ Mn ₃ ⁴⁺ O ₇ · 2H ₂ O	МДК	Природный?
Скородит	Остроугольная частица	Fe[AsO ₄] · 2H ₂ O	МДК	Природный?
Халькозин		Cu ₂ S	МДК	Природный?
Хлоантит		NiAs ₃₋₂	МДК	Природный?
Органическое вещество растительного происхождения		C	ДА	Природный
Муллит	Полые шарики	3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	МДК РС	Техногенный
Магнезиоферрит	Микросферулы	(Fe, Mg)Fe ₂ O ₄	РФА	Техногенный
Графит	Кристаллы	C	МДК	Техногенный
Асбест	Призматическая частица	3MgO · 2SiO ₂ · 2H ₂ O	МДК	Техногенный
Шпинель	Кристаллы	MgAl ₂ O ₄	МДК	Техногенный
Тэнит	Частицы	Fe, Ni	МДК	Техногенный
Кремнеметаллический сплав	Частицы	Si и металлы	РС	Техногенный
Бадделейт	Кубическая частица	ZrO ₂	МДК	Техногенный

Примечание. РФА – рентгенофазовый анализ; МДК – микродифракционная картина; ДТА – дифференциально-термический анализ и РС⁴ – рентгеновский спектр.

Присутствие в пробах кристаллического графита указывает на прямое воздействие предприятий ядерно-топливного цикла за счёт наличия графитовых стержней в реакторах.

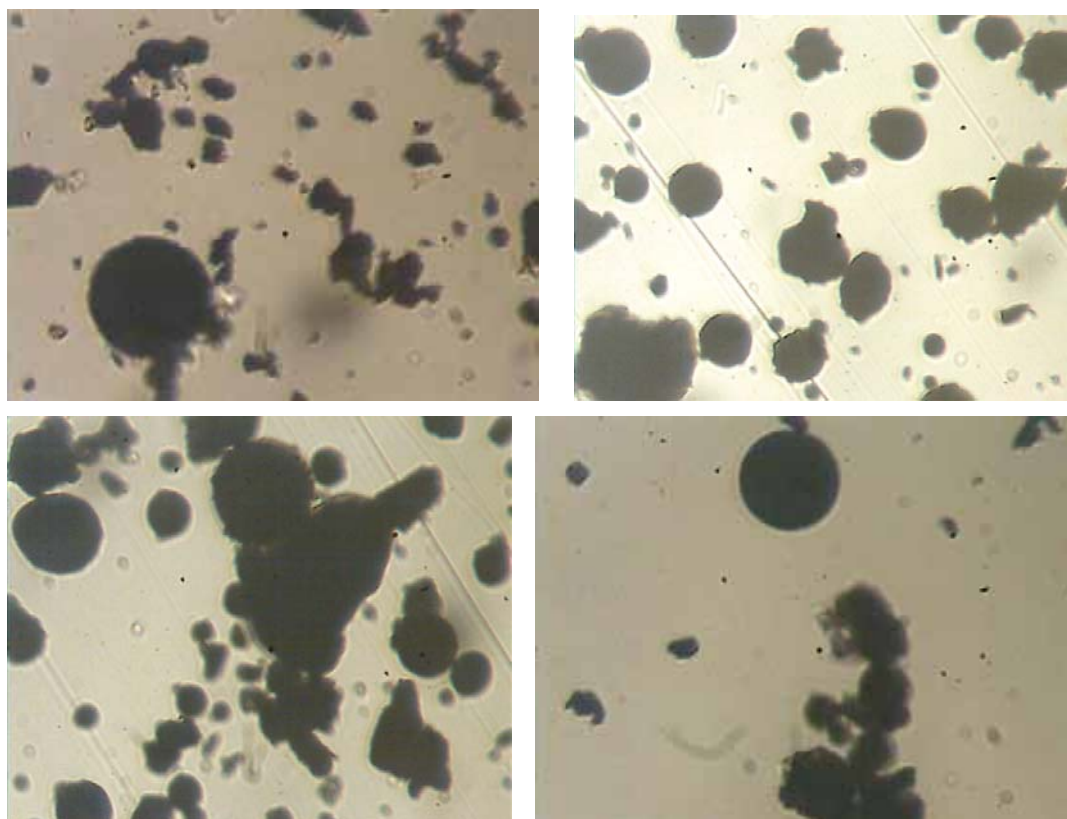


Рис. 3.2.22. Сферические металлические частицы в почвах Томск-Северской промышленной агломерации (фото выполнено с пластины лексана). Увел. 400^x

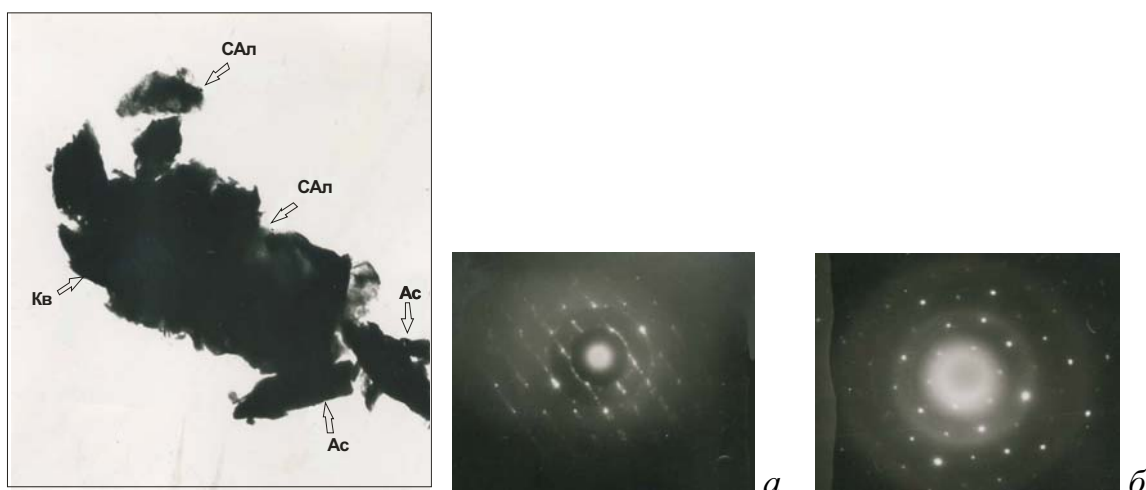


Рис. 3.2.23. Агрегат частиц кварца (Кв), слоистого алюмосиликата (САл) и асбеста (Ас) почвы в просвечивающем электронном микроскопе (увел. 600^x): а) МДК асбеста; б) МДК слоистого алюмосиликата

В пробах почв встречаются также частицы с характерной микрофракционной картиной, отвечающей кубической модификации бадделеита (рис. 3.2.27).



Рис. 3.2.24. Агрегат частиц слоистого алюмосиликата (САл), полевого шпата (ПШ) и призматического кристалла тодорокита (То) почвы в просвечивающем электронном микроскопе (увел. 600^x) (а); МДК полевого шпата (б); МДК тодорокита (в)

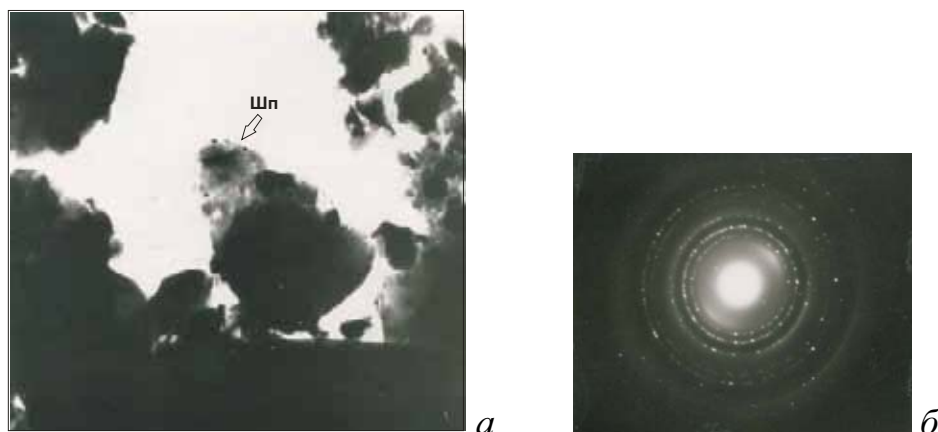


Рис. 3.2.25. Шпинель (Шп) в виде полупрозрачной частички в агрегате слоистого алюмосиликата и кварца почвы в просвечивающем электронном микроскопе (увел. 800^x) (а); МДК шпинели (б)

Отмечаются остроугольные частички скородита $\text{Fe}[\text{AsO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, единичные чешуйки халькозина (Cu_2S) и др.

В агрегате почв в растровом электронном микроскопе видны разнообразные по форме частицы, в основном это слоистые алюмосиликаты, кварц и углеродистое вещество, призматические частицы асбеста и мелкие колломорфные образования.

Таким образом, проведенная комплексная минералогическая оценка проб почв и грунтов территорий разнопрофильного производства и предприятий с ЯТЦ (Томск-Северская промышленная агломерация) по-

зволила установить, что компонент природной среды фиксирует четкие признаки техногенной нагрузки, проявленные в присутствии твердых минеральных фаз техногенного происхождения.

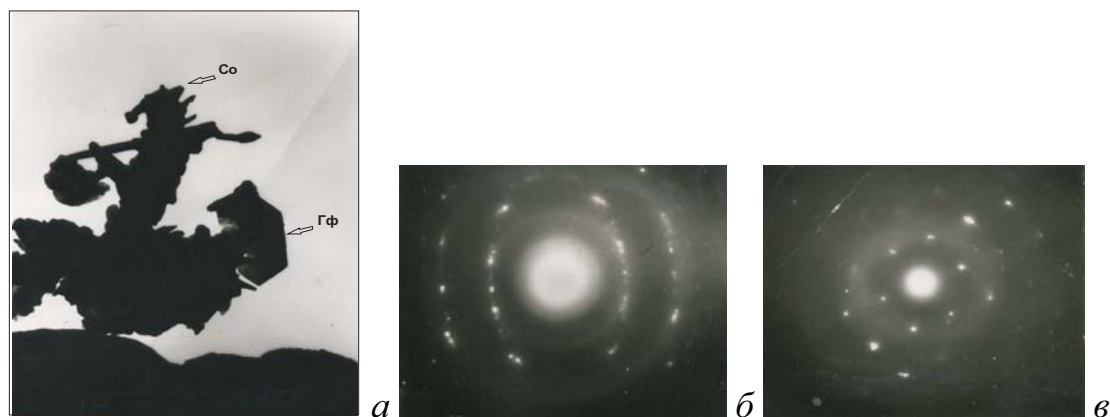


Рис. 3.2.26. Агрегат почвы в просвечивающем электронном микроскопе с гексагональным кристаллом графита (Гф) и дендритовыми кристаллами β -кобальта (Со) (увел. $1200\times$) (а); МДК графита (б); МДК дендритовых кристаллов (в)

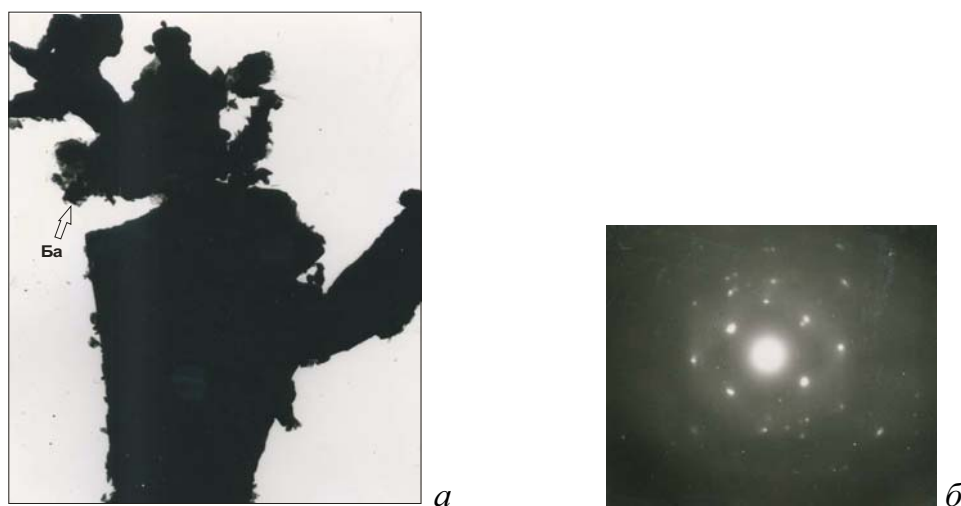


Рис. 3.2.27. Агрегат почвы в просвечивающем электронном микроскопе с выделениями кубической модификации бадделеита (Ба) (увел. $1200\times$) (а); МДК бадделеита (б)

Присутствие графита, бадделеита, асбеста и ряда других минералов позволяет наметить основные источники загрязнения, среди которых наиболее вероятным являются предприятия ядерно-топливного цикла Сибирского химического комбината (графит, бадделеит и др.) и топливно-энергетического комплекса (муллит, магнезиоферрит).

В результате изучения темы «Техногенные образования в почвах» предлагается выполнить лабораторную работу № 2 «Изучение вещественного состава пробы почв», представленную в приложении.

4. МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ТЕХНОГЕНЕЗЕ

С 1982 г. группа, а с конца 1984 г. лаборатория минералогии техногенеза, созданная на базе Ильменского государственного заповедника, а затем вошедшая в состав Института минералогии УрО РАН (г. Миасс Челябинской области) занимается исследованием техногенного минералообразования в районах интенсивной добычи и переработки полезных ископаемых. Именно члены этой группы исследователей, возглавляемой Б.В. Чесноковым, являются одними из основоположников нового научного направления минералогии техногенеза. Первые исследования этой лаборатории были направлены на изучение минералов-новообразований в горелых отвалах Челябинского угольного бассейна.

В данном разделе представлены результаты изучения основных закономерностей высокотемпературного техногенеза (закономерная термическая эволюция преобладающего большинства минеральных видов) в терриконах угледобывающих предприятий при сжигании углей на топливно-энергетическом комплексе и в отходах металлургического производства, а также приведены основные типы техногенных минеральных образований в них и показаны области их применения.

4.1. Главные закономерности высокотемпературного техногенеза

На основании детального анализа реальных термодинамических условий и кинетики техногенного минералообразования установлено, что все многообразие частных фазовых и структурных превращений минерального вещества в техносфере можно объединить в 17 крупных генетических типов. Так как тепловая энергия является наиболее мощным интенсификатором мобильности вещества во всех агрегатных состояниях, преобладающее большинство генотипов (12) реализуются исключительно при высоких температурах (пирометаллургия, петрургия, высокотемпературные процессы в химии, в керамических, цементных, стекольных и многих других видах управляемого техногенеза). Стихийный (неуправляемый) высокотемпературный техногенез представлен рудничными пожарами, взрывами в шахтах, горелыми отвалами и другими объектами.

По характеру термического поведения все минеральные вещества разделены на две большие группы: *условно термоинертные и термоактивные* (Перепелицын, 1987). Явно преобладает вторая группа. К первой группе относится сравнительно небольшое число природных и искусственных минералов (неорганических соединений), представлен-

ных преимущественно термодинамически устойчивыми огнеупорными веществами (периклаз, шпинель, корунд и др.).

Все неорганические соединения первой и второй группы при тепловом воздействии подвергаются главным фазовым превращениям первого ряда в следующей последовательности: спекание, собирательная рекристаллизация, плавление, испарение.

Природное и синтетическое минеральное вещество при нагревании проявляет общие стадийные изменения свойств, фазового состава и микроструктуры. Термоактивные соединения имеют три функциональные области превращений: низко-, средне- и высокотемпературную. Физико-химические преобразования термоинертных минералов протекают исключительно в последних двух областях (выше температуры Таммана).

Классическим примером управляемого высокотемпературного техногенеза является технология спеченных и плавящихся керамических и огнеупорных материалов. Совокупность всех высокотемпературных твердофазных минеральных и структурных изменений вещества принято называть *пирогенезом*.

В низкотемпературной области ($T < 1000$ °С) происходят в основном процессы термической диссоциации: разложение кристаллогидратов, испарение физической и кристаллизационной воды, дегидратация, декарбонатизация, десульфурация, распад гидросиликатов, окисление органических и бескислородных соединений (сульфидов, карбидов, нитридов, фосфидов и др.) и другие превращения.

В среднетемпературной области высокоактивные продукты диссоциации термоактивных веществ подвергаются глубоким фазовым и структурным превращениям, протекающим преимущественно в твердом состоянии и направленным на приближение системы к равновесию. К важнейшим физико-химическим процессам здесь относятся спекание и рекристаллизация (перекристаллизация) материала. *Спекание* – это сложный физико-химический процесс, включающий массоперенос вещества путем диффузии атомов, ионов, вакансий, вязкого течения твердого тела, а также различные явления с участием жидкой и газовой фаз, в результате чего происходит уплотнение и упрочнение материала. Развитие кристаллического сростка определяется интенсивностью процессов спекания и рекристаллизации материала.

В высокотемпературной области интенсифицируются и завершаются ранее описанные твердофазные фазовые и структурные превращения. Согласно условной химической классификации, нижней границей высокотемпературной области следует считать температуру 1500 °С. При этой и более высоких температурах энергия теплового движения частиц становится соизмеримой с энергией связи между ато-

мами (ионами) в молекулах (кристаллах) большинства минералов. В этой области должны резко усиливаться диффузионные процессы, реакционная способность веществ, скорость различных превращений, в том числе термической диссоциации и сублимации. Прочностные свойства должны резко ухудшаться в связи с высокой подвижностью дислокаций, обеспечивающих переход вещества в термопластичное состояние. При субсолидусных температурах каждое соединение имеет тенденцию к термической диссоциации.

Таким образом, высокотемпературный техногенез – закономерная трехстадийная термическая эволюция преобладающего большинства минеральных видов. Термоинертные минералы (соединения) перерождаются в две стадии. Ближайшим аналогом высокотемпературного техногенеза является контактовый термальней метаморфизм горных пород вблизи магматических тел. Термическая «биография» минералов является основополагающей информацией при создании всех высокотемпературных технологий и профилактике высокотемпературных техногенных катастроф.

4.2. Основные типы пирогенных продуктов в горелых отвалах угольных бассейнов

4.2.1. Минеральные ассоциации компонентов углей

Минеральные составляющие углей являются неотъемлемой частью ископаемых углей. Различие условий накопления, захоронения и метаморфизма углеобразователей приводило к своим особенным для каждого отдельного случая изменениям как органической, так и минеральной части углей.

Глинистые минералы. Как правило, в углях большинства месторождений основную массу минеральных компонентов составляет глинистое вещество. По своему составу глинистые минералы относятся к водным алюмосиликатам, которые содержат в некоторых случаях калий, железо, магний или другие катионы.

Карбонаты. Минералы группы карбонатов встречаются в угольных пластах (чаще всего кальцит и сидерит, реже арагонит и анкерит).

Соединения серы. Присутствуют практически во всех углях, но диапазон концентрации их достаточной велик. Наибольшее колебание содержания серы наблюдаются в углях Донецкого бассейна – от 0,5 до 9,5 %. Наиболее часто в углях присутствует пирит (FeS_2), реже марказит (FeS_2), сфалерит (ZnS), барит (BaSO_4), галенит (PbS). Это подтверждает положение о распределении серы в углях, сформулированное Д.З. Юровским: менее всего в углях, не подвергшихся окислению, со-

держится сульфатов; в низкосернистых углях преобладают органические соединения серы; в многосернистых углях доминирует пиритная сера.

Оксиды, галоиды, фосфаты и другие соединения. Минералы этой группы представлены в углях в основном оксидами Si, Fe, Al, фосфатом кальция и хлоридами калия и кальция. Наибольшее значение имеет оксид кварца, модификации которого в осадочных породах достаточно разнообразны. В углях чаще всего встречаются кварц, причем терригенный, реже халцедон и др.

Оксиды и гидроксид железа присутствуют в угле в виде гематита, магнетита, гидрогетита, гетита, иногда лимонита.

Оксиды алюминия встречаются в углях в очень малых количествах и достаточно редко.

Из галоидов наибольшего внимания заслуживают широко известные хлорид калия (сильвин) и хлорид натрия (галит).

Соединения фосфора в углях, как и в других осадочных породах, на 95 % представлены апатитом (Генезис..., 1988; Кизильштейн, 2002; Юдович, Кетрис, 2005).

4.2.2. Минеральные ассоциации в горелых отвалах угольных бассейнов

Формирование минеральных продуктов техногенеза в районах горнодобывающих предприятий можно представить следующей схемой:

1. Техническое воздействие на геологическую среду (вскрытие залежей горных пород и руд, разрыхление природных массивов, механический перенос масс и отложение их в другом месте) перемещает часть поледеней в новые условия, нарушая, таким образом, её состояние.

2. Под действием геологических агентов (воды, кислорода), углекислоты и др. углесодержащая масса пород террикона быстро окисляется, разогревается и самовозгорается. Этот процесс спонтанный и, безусловно, геологический.

3. При горении отвальной массы в терриконе образуются горелые породы (горельники), а из горячих газов на поверхности отвала формируются сульфатные и хлоридные отложения вулканических фумарол. Таким образом, формируются минералы (промежуточные и конечные продукты техногенеза), устойчивые в новых условиях геологической среды.

Начиная со второй половины 1980-х гг. сотрудникам Института минералогии УрО РАН (г. Миасс Челябинской области) Б.В. Чесноковым, Л.Ф. Баженовой, А.Ф. Бушмакиным, Е.П. Щербаковой, С.Н. Шаниной и другими накоплен большой опыт в изучении минеральных новообразований в горелых отвалах Челябинского угольного бассейна (рис. 4.2.2.1). Эти исследования представляли собой первый опыт реализации на практике идей и методов нового раздела минералогической науки – минералогия техногенеза.

В настоящее время известны новые работы по изучению горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (Сокол и др., 2005), Кизеловского угольного бассейна (Пермский край) (Потапов, Максимович, 2006), Донецкого угольного бассейна (Панов, 1993; Панов, Проскурня, 2000) и др.

Результаты работ показали, что горелые отвалы являются уникальной природной лабораторией, обеспечивающей непосредственный доступ не только к продуктам разнообразных химических процессов, но и к исходным веществам, роль которых выполняют отдельные компоненты гетерогенной отвальной массы. Это обстоятельство позволяет полностью воссоздавать историю любого органического или неорганического соединения – от момента его возникновения до полной трансформации, а именно: определять условия его стабильного существования, выявлять цепочки перехода одних соединений в другие, устанавливать последовательность их преобразования в различных температурных и окислительно-восстановительных условиях (Шанина и др., 2007).



Рис. 4.2.2.1. Горящие отвалы Челябинского угольного бассейна (Чесноков, Щербакова, 1991)

Отвалы угледобычи по химическому и гранулометрическому составу изначально неоднородны. Преобладают глинистые породы – аргиллиты, глины, глинистые сланцы: затем следуют карбонаты (доломиты и сидериты). Существенную часть отвалов представляют углеродистые вещества – угольная мелочь и фрагменты современной древесины. Поскольку глинистые породы составляют основу углевмещающих толщ, они преобладают в отвалах в виде мелочи и достаточно крупных фрагментов (до 20 см). Подчиненным распространением пользуются карбонатные породы – куски окаменелого дерева (преимущественно долами-

тового или анкеритового состава), конкреции сидеритов и мергели. В незначительном количестве присутствуют песчаники, конгломераты и технический мусор (дерево, металлы, стекло). Топливом, поддерживающим горение отвальной массы, является кусковой уголь, угольная мелочь и пыль, углистый и битуминозный материал аргиллитов, пирит и технический мусор. При горении отвалов, вызываемом самовозгоранием оставшегося угля, все компоненты претерпевают термические трансформации.

Террикон имеет четко выраженное слоистое строение, предопределенное особенностями технологии отсыпки. Обычным является чередование крупнообломочных слоев со слоями мелочи. Крупные глыбы нередко скатываются к подошве отвала, а максимальное количество мелкого материала (прежде всего глинистого) накапливается в вершинной его части. Для движения воздуха внутри террикона и горячих газов к поверхности отвала удобны, прежде всего, крупнообломочные слои. Здесь происходит наиболее высокотемпературная переработка сырого материала (спекание, плавление) и возникают пласты отвального спека.

Вследствие высокой пористости большая часть объема террикона претерпевает обжиг при свободном доступе воздуха. Горелые породы (преимущественно клинкеры), возникающие в ходе этого процесса, являются продуктами окислительного обжига. Соответствующие участки легко распознаются в терриконе даже на глаз. Благодаря пропитке тонкодисперсным гематитом они окрашены в различные оттенки красного и коричневого цветов. Более низкотемпературные пирогенные продукты остаются рыхлыми – это желтый и розовый горельник, или желтые и розовые «аргиллиты», по определению Б.В. Чеснокова и Е.П. Щербаковой (1991). В дальнейшем мы будем пользоваться их терминологией. Желтые «аргиллиты» – продукты начальной стадии обжига – составляют основу слабо горевших, чаще всего небольших терриконов. Розовые «аргиллиты» отвечают среднетемпературной стадии обжига в окислительной среде и присутствуют во всех отвалах. В мелких терриконах они, наряду с желтым горельником, являются основным компонентом отвальной массы, а в крупных и интенсивно горевших отвалах образуют отдельные слои. Клинкер представляет собой высокотемпературный продукт пирогенного преобразования пелитов и является основным компонентом интенсивно горевших отвалов. При этом интенсивность окраски не всегда является показателем уровня термической переработки исходных пород. Карбонатные породы разлагаются с образованием оксидов металлов и углекислого газа, уголь и древесина сгорают. При прокаливании в восстановительных условиях карбонаты трансформируются в углеродные образования, а уголь, вследствие отгонки летучих компонентов, переходит в твердое вещество, внешне напоминающее

шунгит. Конденсируясь в верхних частях отвалов, летучие вещества дают начало асфальтоподобным корам. Аналогичным образом изменяются обломки древесины. Глинистые породы, преобразующиеся в условиях восстановительного прокаливания, приобретают черный цвет, обусловленный примесью новообразованного углерода («черные аргиллиты») (Чесноков и др., 1986; Чесноков, Щербакова, 1991).

При изучении минералогии горелых угольных отвалов Челябинского угольного бассейна Б.В. Чесноков с соавторами (Чесноков и др., 1986; Чесноков и др., 1988; Чесноков, Щербакова, 1991) выделял следующие процессы техногенных минерализаций:

- переплавление пород и образование минералов классов силикатов, сульфидов и карбонатов, характерных для магматических пород;
- в горелых породах: а) обжиг глин и аргиллитов; б) обжиг сидеритов; в) обжиг куском окаменелого дерева; г) изменения пиритизированных пород в переплавленных участках отвалов; д) образование шлаков после горения асфальтоподобных кор;
- образование «черных блоков» (участков сухой перегонки углистых пород);
- дегидратация водных минералов и образование пневматолитов, гидротерм и минералов из класса сульфатов, хлоридов и фторидов;
- изменение металлических предметов в отвальной массе и на поверхности отвалов;
- изменение неметаллических предметов (стекло, бетон, цемент, фарфор и др.);
- выветривание техногенных образований отвалов.

Процессы горения, переплавления, обжига сопровождаются образованием газов. Примером могут служить серосодержащие газовые струи, формирующиеся в глубине отвалов и выходящие на их вершинах в виде фумарол с температурой 400...500 °С. Мигрируя к поверхности, они вступают во взаимодействие с обломками горных пород, растворяют карбонаты, приводят к метасоматозу и сернокислотному гидролизу алюмосиликатов с образованием квасцов, алунита. По Б.И. Сребродольскому (1974), за счет продуктов разложения силикатов в термальной зоне образуются: кристаллы квасцов игольчатого облика размером до 2 мм; ссомольнокит в форме мелкозернистых агрегатов в ассоциации с другими сульфатами; эпсомит в форме налетов, корочек на других сульфатных минералах; ангидрит в форме скрытокристаллических корочек; калиевые и натриевые квасцы – при взаимодействии кислых растворов на гидрослюдю; алуноген в форме выцветов на поверхности обломков разложившихся пород; ярозиты различного состава.

1. Продукты обжига глин и аргиллитов

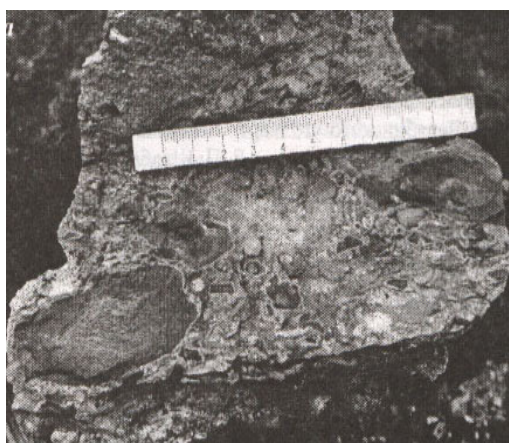
Аргиллиты, состоящие из каолинита, иллита, хлорита, карбонатов, кварца и углеродистого вещества вблизи очага преобразуются в кирпично-красную породу, состоящую из андалузита, шпинели, гематита, магнетита и кварца; при более низкой температуре они становятся вишнево-красными и представлены кордиеритом, муллитом, гематитом и магнетитом.

2. Продукты обжига сидеритов

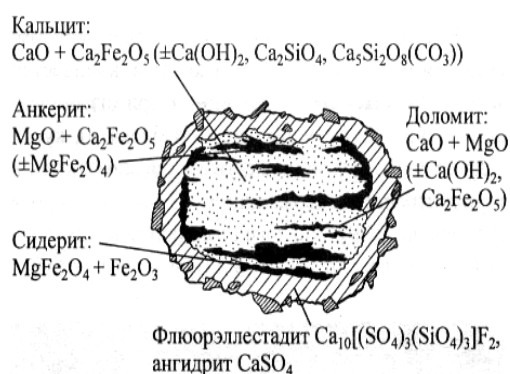
При обжиге из серой, зеленовато- или коричневатой-серой очень тонкозернистой породы с плоскораковистым изломом образуется буро-черная шлакоподобная пенная масса, плотно прилипшая к соседним кускам горельника. Содержание железа в таких «шлаках» достигает до 20,12 %. При слабом обжиге карбонат разлагается лишь частично: кусок сидерита краснеет с поверхности, а ядро его остается без видимых изменений.

3. Продукты обжига кусков окаменелого дерева

Куски окаменелого дерева – второй по распространенности компонент терриконов. В основном это обломки стволов диаметром от 10...20 до 30...50 см и примерно такой же длины. Состав окаменелого дерева разнообразен. Преобладают анкерит ($\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$) и доломит, наряду с которыми присутствуют сидеритовые, кальцитовые и даже родохрозитовые «стволы» и «ветви». При обжиге окаменелого дерева возникает своеобразный «орех», имеющий зональное строение – ядро (рыхлое или кавернозное) и более плотную скорлупу, основу которой составляет ангидрит (рис. 4.2.2.2).



а



б

Рис. 4.2.2.2. Продукты обжига кусков окаменелого дерева в отвалах Челябинского угольного бассейна (Чесноков, Щербакова, 1991):
а) деформированные фрагменты окаменелого дерева в угленосных осадках;
б) основные продукты обжига карбонатов в отвалах

4. Минерализация полностью переплавленных пород

На месте почти полностью разработанного отвала может находиться большое количество глыб размером до нескольких м³, по виду напоминающих базальт с множеством ксенолитов. Судя по тому, что в «базальтах» в виде ксенолитов находятся в основном крупные куски бывших глинистых и других пород (алевролиты, песчаники, гравелиты и др.), расплав возник за счет плавления полимиктовой, более легкоплавкой мелочи со значительной примесью карбонатного материала.

5. Продукты изменения ксенолитов пиритизированных пород в «базальтах»

Их строение неоднородно – от весьма тонкозернистого до явно зернистого. На темном фоне четко выделяются желто-оранжевые выделения баженовита. Темная масса сложена самородным железом, ольдгамитом, троилитом, углеродистым веществом и другими минералами. Желваки довольно легко отделяются от «базальта». На их поверхности наблюдаются пленки тонкодисперсной серы и чешуйки портландита. Рядом с желваками в «базальтах» часто встречаются угловатые обломки шунгитоподобного вещества с металловидным блеском и высокой твердостью. Это измененные при высокой температуре куски угля. Возникла эта ассоциация при изменении ксенолитов пиритизированных сидеритовых пород (Чесноков, Щербакова, 1991).

6. Минерализация «черных блоков»

В глубинных зонах крупных терриконов, в области вертикальной оси, обычны участки непрогоревших черных пород, достигающие в поперечнике десятков метров и имеющие резкие границы с вмещающим их красным горельником (рис. 4.2.2.3). Они были названы Б.В. Чесноковым «черными блоками».



Рис. 4.2.2.3. «Черные блоки» внутри разработанного террикона в районе Челябинского угольного бассейна (Сокол и др., 2005)

Это реликты мелкообломочной, обогащенной пелитовым материалом (и следовательно, слабопроницаемой) отвальной массы, прокаленные без доступа воздуха. Прогрев «черных блоков» до температуры 600...800 °С, а в отдельных случаях и до 1200 °С, обеспечивается за счет отвода тепла из смежных горящих участков. Если в очагах горения уголь сгорает целиком, оставляя после себя только некоторое количество золы, то в участках, прокаленных при ограниченной аэрации (в будущих «черных блоках»), куски угля теряют летучие вещества и преобразуются в термоантрацит, содержащий до 93 мас. % углерода (Чесноков, 1999). Таким образом, при формировании «черных блоков» уголь фактически проходит через стадию коксования, а выделяющиеся при этом газы во многом аналогичны газам, образующимся в коксовых батареях. Они в значительной мере определяют окислительно-восстановительный режим во внутренних зонах горячих и остывающих терриконов.

Углеродизация карбонатов особенно наглядно проявилась на примере окаменелого дерева. Его куски представлены обломками стволов диаметром до 20...30 см и более и длиной 20...30 см. Оно чаще всего сложено тонкозернистым доломитом или анкеритом и имеет темно-бурый цвет. У кусков наблюдается годовая слоистость и продольная тонкая волокнистость. В результате углеродизации образуются углеродные псевдоморфозы, четко сохранившие внешние очертания кусков, их слоистость и волокнистость (рис. 4.2.2.4).

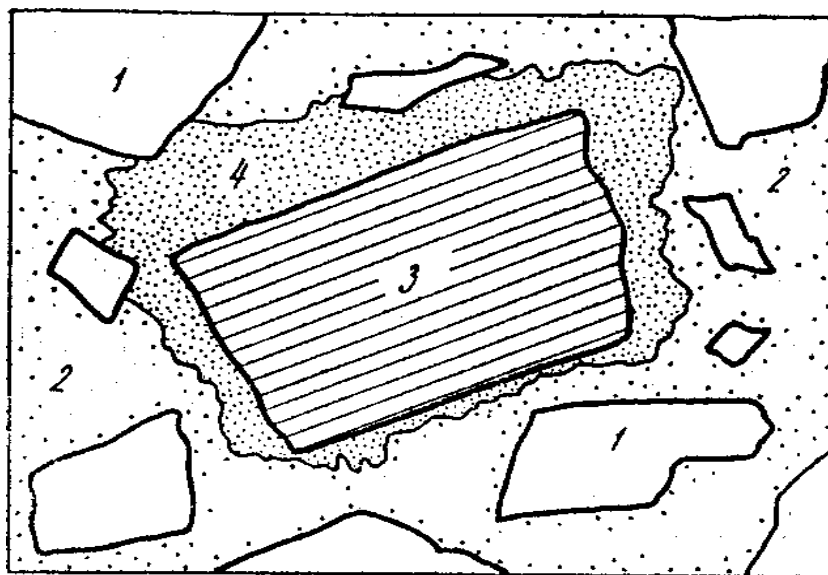


Рис. 4.2.2.4. Углеродная псевдоморфоза по куску окаменелого дерева и её окружение в «черном блоке» (размер по горизонтали 40 см): 1 – куски измененных аргиллитов; 2 – слабо сцементированная измененная отвальная мелочь; 3 – углеродная псевдоморфоза; 4 – кавернозная мелкокристаллическая силикатная корка (Чесноков, 1991)

7. Минерализация фумарол

Пожары на угольных отвалах нередко сопряжены с *фумарольными отложениями*. Возникновение различных типов низкотемпературной минерализации инициируется горением и пиролитическим разложением остаточного угля (Сребродольский, 1974; Чесноков, Щербакова, 1991; Панов и др., 2000). Характерные постройки расположены в хребтовой части отвалов или в верхних частях склонов и приурочены к местам выхода на поверхность отвала горячих газовых струй, температура которых достигает до 500 °С. Минералообразование здесь происходит в результате процессов возгонки летучих соединений, их транзитного транспорта через локальные участки, химического взаимодействия компонентов газовых струй между собой, с вмещающими породами и ранее образованными минералами возгонов. Кристаллизационные явления осуществляются на фоне резкого падения температуры, поэтому их продукты обычно представляют собой тонкозернистые полиминеральные агрегаты (рис. 4.2.2.5).

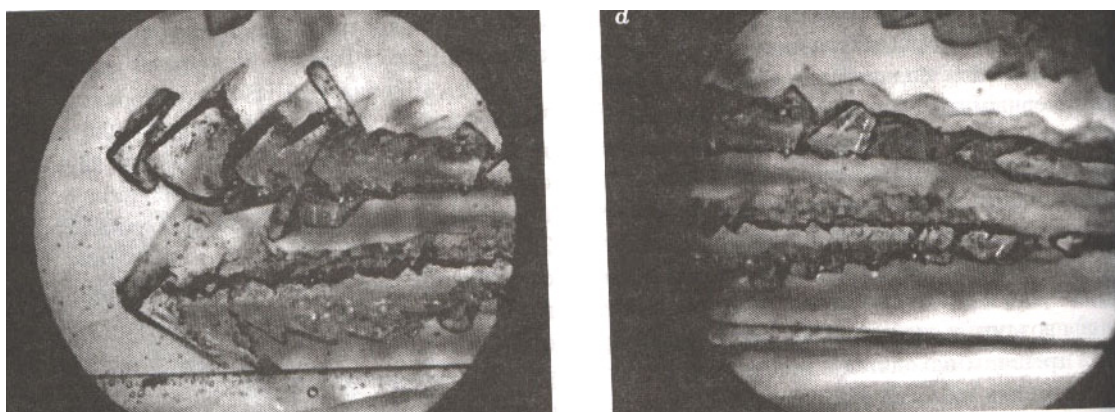


Рис. 4.2.2.5. Полированные стилы нашатырных друз из газовых фумарол из хребтовой части террикона. Увеличение 7 (Сокол и др., 2005)

Е.П. Щербаковой (1989) на горелых отвалах Челябинского угольного бассейна было выделено и детально изучено три главных типа фумарол – сульфатные, хлоридные и серные. Среди *сульфатных кор* выделены алюмосульфатные (преобладают сульфаты алюминия и железа), алюмоаммониевые (сложены исключительно аммонийсодержащими сульфатами), магний-аммониевые (преобладают сульфаты магния и аммония) и гипсовые; среди *хлоридных* – нашатырные и зональные хлоридные, сложенные преимущественно железосодержащими хлоридами (Чесноков, Щербакова, 1991). Алюмосульфатные коры возникают при резком преобладании глинистых пород (как «сырых», так и обожженных). При обилии карбонатного материала образуются сульфаты магния и кальция. Площадные *хлоридные коры* возникают над «черными бло-

ками», находящимися в стадии интенсивного выделения хлористых соединений из угля, углистого вещества и других компонентов отвальной массы. Располагаются на пологих участках склонов, а также могут формироваться под асфальтоподобными корами. Они находятся в привершинной и хребтовой частях отвалов и не связаны с четкообозначенными газовыми струями. В этих местах площадь склона прогрета относительно равномерно, и выделение газов с резким «хлористым» запахом идет по всему участку. Хлоридные коры формируются под слоем мелкообломочного пылеватого грунта на глубине нескольких сантиметров.

Особый тип фумарол представлен выходами относительно низкотемпературных (десятки градусов) газов, вокруг которых отлагаются битуминозные вещества и сера (Чесноков, Щербакова, 1991). *Асфальтоподобные коры* располагаются непосредственно над «черными блоками» (рис. 4.2.2.6).

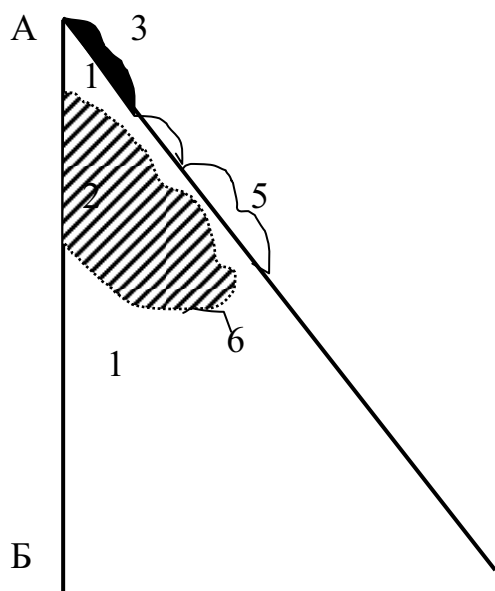


Рис. 4.2.2.6. Разрез прихребтовой части террикона с «черным блоком». АБ – плоскость симметрии террикона: 1 – горельник; 2 – «черный блок»; 3 – асфальтоподобная кора; 4 – сульфатная кора с фумаролами; 5 – отложение хлоридов в приповерхностном грунте; 6 – фронт тления «черного блока» (Чесноков, Щербакова, 1991)

Их толщина достигает 10...20 см, а площадь составляет 5...10 м². Как сама кора, так и выходящие здесь газы имеют сильный специфический запах, более всего напоминающий запах состава, используемого для пропитки шпал. Нередко поры в коре бывают заполнены жидким дегтеподобным веществом, а сама масса содержит множество мелких кристаллов серы. Их содержание обычно не превышает 5...10 %, но может достигать 30...50 %.

8. Продукты выветривания материала отвалов

Отвалы – морфологически нестабильные части литосферы. Даже если они и не разрабатываются, их облик меняется под действием ветра, воды, проседания, обрушения и т. д. Под действием воды, кислорода, углекислоты, микроорганизмов и других агентов выветривания эти ма-

териалы претерпевают изменения. Основным процессом является образование водных минералов: гидроокислов, сульфатов, хлоридов, карбонатов и др. Кристаллы карбида железа – коагенита – на открытом воздухе в забое «черных блоков» за первые месяцы разрушаются (ржавеют). Этому благоприятствует влага, которая в условиях термически активного отвала (с агрессивными газами) становится особо активным химическим агентом (Чесноков, Щербакова, 1991).

На основании проведенных исследований в породных отвалах Челябинского, Донецкого и Кизеловского угольных бассейнов установлено более 200, 20 и 60 минералов-новообразований соответственно (Чесноков и др., 1988; Панов, 1993; Чесноков, Щербакова, 1991; Панов, Проскурня, 2000; Потапов, Максимович, 2006).

В таблице 4.2.2.1 приведен список минералов, возникших на горелых отвалах угольных бассейнов.

Таблица 4.2.2.1

*Техногенные минералы Челябинского угольного бассейна
(Чесноков и др., 1988)*

Минерал	Тип минерализации				
	1	2	3	4	5
Железо	+++	+			
Графит	+		+++		
Сера	+	+	+	+++	+
Когенит			++		++
Высокоуглеродистый карбит Fe*			++		++
Пирит					+
Пирротин	++		+++		++
Халькозин					+
Ковеллин					+
Галенит					+
Ольдгамит	++				
Водный полисульфид	++				
«Красный (графитоподобный) сульфид» *	++				
Нашатырь				+++	
Хлорид Са, безводный*			+	++	
Нантоцит					+
Атакамит					++
Паратакамит					++
Редикорцевит*					++
Копейскит*				++	
Хлорид Fe ³ + пятиводный*				++	
Котунит					+

Продолжение табл. 4.2.2.1

Минерал	Тип минерализации				
	1	2	3	4	5
Флюорит	+		+		
Кварц				+	
Тридимит		++			
α-кристобалит		++			
Периклаз		+++			
Известь		++			
Корунд		+			
Гематит		+++		+	+++
Маггемит		+			
Магнетит	++	+++			+++
Магнезиоферрит		++			
Шпинель		++			
Сребродольскит*		++			
Псевдобрукит		+			
Куприт					+++
Тенорит		+			+++
Глет					+
Массикот					+
Платтнерит					+
Кубическая двуокись свинца*					+
Красногорит*					+
Брусит		+++			
Портландит		+++			
Гётит		+			++
Лепидокроит		+			+
Лимонит		++			+++
Гидроокислы Al					+++
Опал		+			
Кальцит		+	+		
Арагонит		+			
Несквегонит		+			
Дипингит		+			
Иосикаваит		+			
Пироаурит		+			
Колингит		+			
Малахит					+
Азурит					+
Сульфалюмит				+++	

Продолжение табл. 4.2.2.1

Минерал	Тип минерализации				
	1	2	3	4	5
Алуноген				+++	
Ростит				+	
Гидробазалюминит				+	
Масканьит				+	
Сульфат NH ₄ и Al, безводный				+++	
Сульфат NH ₄ и Mg, безводный				++	
Сульфат NH ₄ и Mg, четырехводный				+	
Буссенготит				+	
Чермигит				++	
Коктаит				+	
Морит				+	
Аммониярозит				+	
Ангидрит		+++	+		
Гипс	+	+	+	+	
Эпсомит		++		+	
Гексагидрит		++			
Тенардит [°]					
Мирабилит [°]					
Лангбейнит		+			
Астраханит					
Пиккерингит				++	
Ссомольнокит				+	
Розенит [°]					
Мелантерит [°]					
Лаузенит				+	
Рёмерит [°]					
Билинит [°]					
Копиапит				++	
Ромбоклаз					
Долерофанит					++
Халькантит					++
Антлерит					++
Брошантит					++
Флюорэллестадит*		++			
Апатит	+	+			
Красносельскит*					+
Варвикит		+			
Оливин	+++	+			
Фаялит			++		

Минерал	Тип минерализации				
	1	2	3	4	5
Гранат		+			
Ларнит		+			
Спуррит		+			
Норбергит		+			
Челябинскит*		+			
Коркиноит*		++			
Мелилит	++				
Андалузит		++			
Коридиерит		+++			
Минерал из группы миларита		+			
Пироксены	+++	+++			
Волластонит	+	+			
Муллит		++			
Слюды	+	+	+		
Плагиоклазы	+++	+++	+		
Лейцит	++				
Кладноит					
Тиннункулит*					

Примечание: 1 – переплавленные породы; 2 – горелые (обожженные) породы; 3 – «черные блоки»; 4 – фумаролы; 5 – продукты минерализации металлических предметов. Распространенность: +++ – широкая; ++ – умеренная; + – ограниченная; ° – гипергенные минералы, встречающиеся в шахтах и разрезах; * – новые минеральные виды.

Оксиды и гидроксиды

Тридимит – SiO_2 (гексагональная сингония). Встречается в горелых отвалах в обожженной глине в ассоциации с муллитом и кристобалитом. Продукт обжига кварца.

Кристобалит – SiO_2 (тетрагональная сингония). Диагностирован рентгенометрически в ассоциации с тридимитом и муллитом в обожженной каолинитовой глине отвалов шахты.

Гематит – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (тригональная сингония). Основной минерал горелых породных отвалов. При высоких температурах образует псевдоморфозы по пириту, магнетиту. Встречается в виде слабомагнитных шариков серого, красного цвета размером до 0,2 мм. Блеск металлический, черта вишнево-красная. Тонкодисперсный гематит придает породам отвалов кирпично-красную окраску.

Гиббсит – $\text{Al}(\text{OH})_3$ (моноклинная сингония). Диагностирован термически и рентгенометрически.

Сульфаты

Ярозит – $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (тригональная сингония). Распространённый минерал породных отвалов. Цвет светло-желтый до насыщенно-жёлтого. Встречается в виде налётов, корочек на поверхности пород (особенно аргиллитов), придавая им жёлтую окраску. Образует таблитчатые, размером до 5 мм и листоватые кристаллы (рис. 4.2.2.7).

Алунит – $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (тригональная сингония). Найден в виде белых налётов на поверхности пород отвалов. Образует ромбоэдрические кристаллы. Встречается в ассоциации с гипсом, гематитом.

Гипс – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (моноклинная сингония). Встречается на многих отвалах в виде светло-жёлтых скрытокристаллических масс, отдельных бесцветных кристаллов размером до 3 см и их агрегатных сростков. Облик кристаллов от тонко- до толстотаблитчатых (рис. 4.2.2.8). Спайность совершенная по (010).

Ассоциирует с алунитом, в горелых породах – с ангидритом, гематитом.

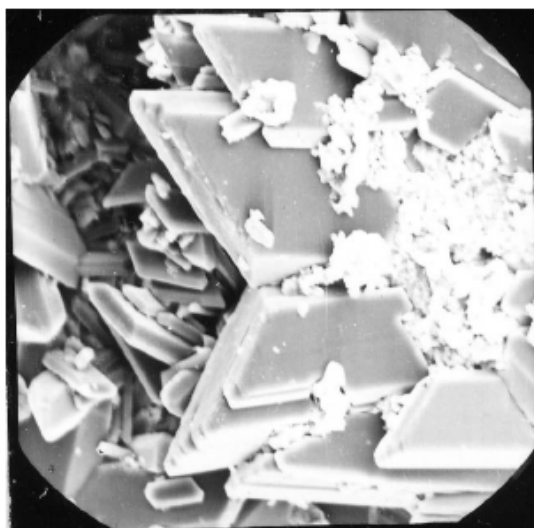


Рис. 4.2.2.7. Пластинчатые кристаллы ярозита (Потапов, Максимович, 2006)

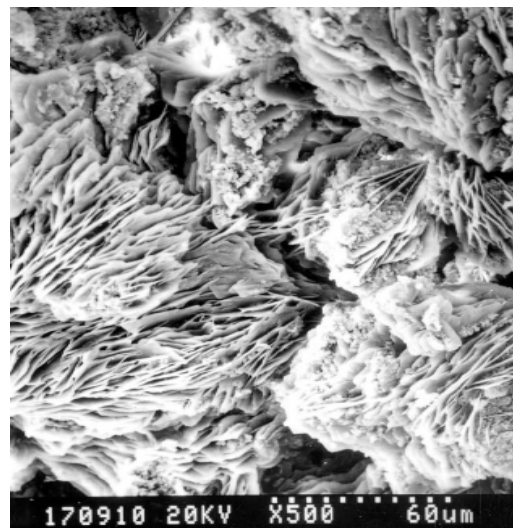


Рис. 4.2.2.8. Кристаллы гипса (Потапов, Максимович, 2006)

Ангидрит – CaSO_4 (ромбическая сингония). Найден на обгоревших породах шахт в виде корочек, «натёков» жёлтого цвета. Облик кристаллов от толстотаблитчатых до призматических. Вероятно, образуется в результате дегидратации гипса под действием высоких температур при горении отвалов. Ассоциирует с гипсом, кальцитом.

Калинит – $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (моноклинная сингония). Найден в зоне фумарольной деятельности в виде волокон до 1 мм длиной совместно с мелантеритом, чермигитом, копиапитом. Растворим в воде.

Алуноген – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (триклинная сингония). В зоне фумарол на отвалах шахты, в месте взаимодействия газовых струй с обломками карбонатных пород, образуются корки, на которых растут иголки алуногена белого и красноватого цвета (рис. 4.2.2.9). Найден совместно с пиккерингитом, галотрихитом, билинитом. Растворим в воде. В ассоциации с алуногеном были обнаружены соединения: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. Некоторые исследователи считают, что эти соединения можно считать алуногеном. Но все они дают разную картину дифракции, что свидетельствует об их разной кристаллической структуре. Б.И. Сребродольский (1989) выделяет их как самостоятельные минералы. Все они растворимы в воде.

Метабазалюминит – $\text{Al}_4(\text{SO}_4(\text{OH}))_{10}$ (сингония не определена). В виде налетов, корок белого цвета он обнаружен в фумаролах на отвале шахты совместно с кокимбитом и роценитом. В зоне нахождения минерала отмечались повышенная температура пород и выходы газов. Растворим в воде.

Чермигит – $(\text{NH})_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (кубическая сингония). Найден в зоне фумарольной деятельности шахты совместно с мелантеритом. Растворим в воде.

Мелантерит – $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (моноклинная сингония). Определен рентгенометрически в углефицированной породе отвала шахты в ассоциации с ссомольнокитом и пиритом. Также встречается совместно с калинитом, пиритом, чермигитом в зоне фумарольной деятельности отвала шахты. Растворим в воде.

Роценит – $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (моноклинная сингония). Найден в виде белых присыпок по пириту. Образует дощатые кристаллы размером до 1 мм (рис. 4.2.2.10). Растворим в воде.

Мольнокит – $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (моноклинная сингония). Образует присыпки по пириту. Диагностирован рентгенометрически в ассоциации с роценитом и пиритом на отвалах шахт. Вероятно, образуется при дегидратации роценита. Медленно растворяется в воде.

Копиапит – $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}4(\text{SO}_4)6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (триклинная сингония). Образуется в местах выхода фумарол на поверхность. Найден в виде корочек. Дает удлиненные кристаллы желтого цвета (рис. 4.2.2.11). Ассоциирует с кокимбитом, галотрихитом, пиккерингитом и другими сульфатами. Легко растворяется в воде, дает желтый раствор. При комнатной температуре постепенно переходит в кокимбит.

Пиккерингит – $\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, *галотрихит* $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (моноклинная сингония). Между пиккерингитом и галотрихитом существует непрерывная серия изоморфных замещений магния и железа. Минералы имеют волокнистый облик (рис. 4.2.2.12). Они встречаются в

виде радиальных или спутанных агрегатов игольчатых или волосовидных кристаллов, а также в виде корочек и налётов. Более толстые кристаллы бывают полыми. Кристаллы имеют вертикальную штриховку. Цвет пиккерингита белый, галотрихита – белый, зеленоватый. Легко растворимы в воде. Обнаружены совместно с билинитом, копиапитом.

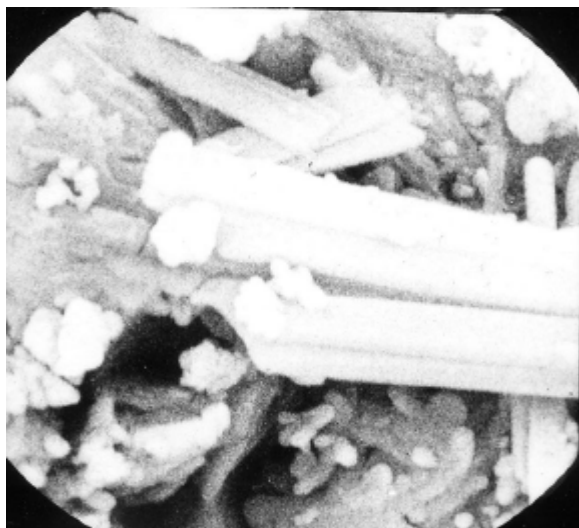


Рис. 4.2.2.9. Агрегат кристаллов алуногена (Потапов, Максимович, 2006)

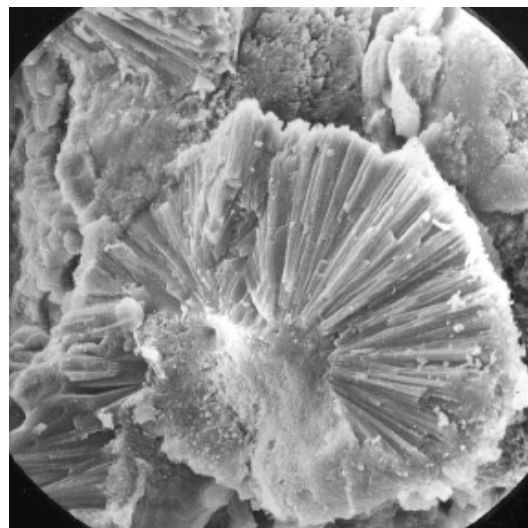


Рис. 4.2.2.10. Призматические кристаллы роценита на поверхности пирита (Потапов, Максимович, 2006)

Кокимбит – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (тригональная сингония). Найден в зоне фумарольной деятельности. Образует почковатые агрегаты желтого цвета. Электронно-микроскопическое исследование показало, что эти агрегаты состоят из гексагональных табличек (рис. 4.2.2.13). По данным качественного микронзондового анализа, минерал состоит из железа и серы. Легко растворим в воде. Образуется при дегидратации копиапита или пневматолитовым путем.

Флюорэллестадит – $\text{Ca}_{10}[(\text{SO}_4)_3(\text{SiO}_4)_3]_6\text{F}_2$ (гексагональная сингония). Фтористый конечный член подгруппы эллестадита. Флюорэллестадит обнаружен в кусках обожженного известняка в останце спёка на склоне некогда горящего террикона угольной шахты. Кристаллы его прозрачны, зернистые агрегаты просвечивают. Твердость 4. Оставляет черту (не царапину!) на флюорите, а флюорит, в свою очередь, оставляет черту на флюорэллестадите, т. е. твердости флюорита и флюорэллестадита одинаковы. В HCl сначала слабо вскипает, а затем медленно разлагается. При нагревании до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ устойчив, наблюдается лишь слабый эндотермический эффект при $150\text{ }^\circ\text{C}$.

Силикаты

Муллит – $AlSi_2O_5$ (ромбическая сингония). Обнаружен в горелых и перегоревших отвалах шахт в ассоциации с кристобалитом. Является продуктом обжига каолинита. Образует червеобразные и призматические кристаллы белого, красноватого, коричневого цвета (рис. 4.2.2.14). Кристаллизуются в ячейках и пустотах силикатных шлаков. Диагностирован рентгенометрически (Потапов, Максимович, 2006).



Рис. 4.2.2.11. Кристаллы копиянта (Потапов, Максимович, 2006)

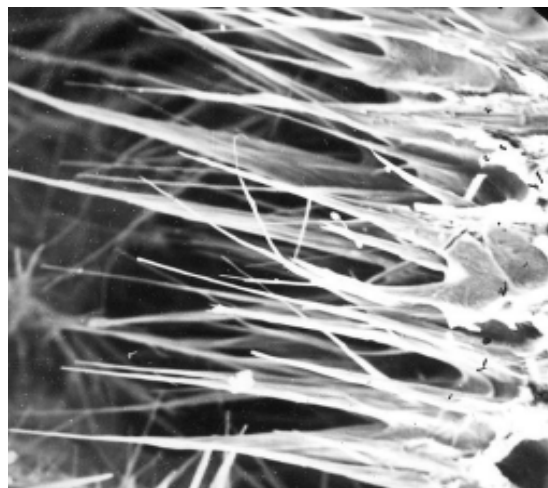


Рис. 4.2.2.12. Кристаллы галотрихита (Потапов, Максимович, 2006)

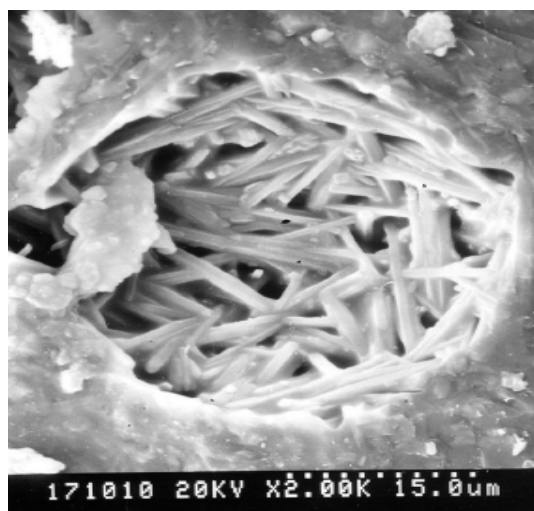


Рис. 4.2.2.13. Кристаллы кокимбита (Потапов, Максимович, 2006)

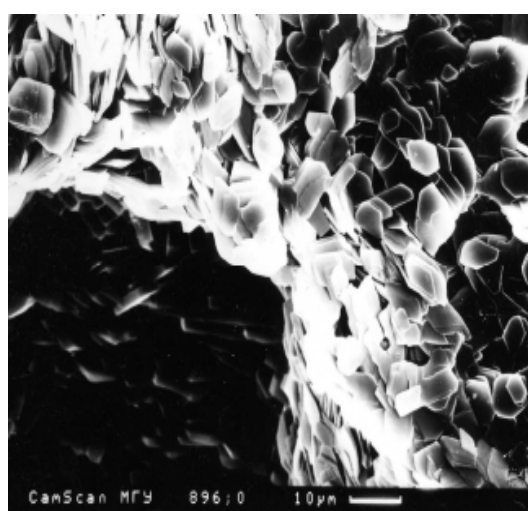


Рис. 4.2.2.14. Кристаллы муллита (Потапов, Максимович, 2006)

4.3. Минералообразование при углесжигании

4.3.1. Отходы углесжигания

Преобладающим способом сжигания углей на современных ТЭС является пылеугольный – уголь, измельченный примерно до 0,05 мм, вдувается в топку потоком подогретого воздуха и за доли секунды сгорает. Кроме этого, используют еще такие технологии, как слоевое и факельно-слоевое сжигание (уголь попадает в виде относительно крупных кусков до 25 мм на топочную решетку, через которую снизу направляется воздух для его сжигания) и сжигание в циркулирующем кипящем котле (частицы угля сжигаются в слое раскаленных инертных частиц, взвешенного в потоке подаваемого воздуха).

В процессе сжигания угля возникают отходы нескольких видов – *зола и шлак* (зола, претерпевшая плавление и вследствие этого содержащая стекловатую фазу), *мелкодисперсная летучая зола-унос* и *дымовые газы*.

Зола является остатком от сжигания топлива при температуре 800...850°. *Зола-унос* является продуктом обжига минеральной части топлива при температуре 1200...1700°, представляет тонкодисперсный материал, улавливаемый из отходящих газов ТЭС. *Шлак* – агрегатированные и сплавившиеся частицы золы, а *золошлаковая смесь* – механическая смесь золы-уноса и шлаков при совместном их удалении и складировании золы и шлака гидротранспортом в золошлакоотвал. В топках с твердым шлакоудалением в шлак переходит 10...20 % золы, в топках с жидким шлакоудалением – 20...40 %. Топливные шлаки и золы образуются из минеральных веществ, остающихся при сжигании твердого топлива: антрацита, каменного и бурого углей, торфа и горючих сланцев.

Изучение фазово-минералогического состава зол и шлаков тепловых электростанций является необходимым условием для правильных способов их рационального использования.

Гранулометрический состав зол и шлаков определяется системой транспортировки материала на гидроотвал. В процессе намыва происходит распределение частиц и агрегатов по длине откоса намыва: наиболее крупные и более окатанные разности осаждаются вблизи выхода пульпы, а наиболее мелкие и более окатанные – по периферийной зоне и в зоне пруда-отстойника. На гидроотвалах выделяют четыре зоны фракционирования: шлаковую (с преобладанием до 80...90 % шлаковых фракций размером от 0,5 до 5 мм), золошлаковую (в пределах которой не более 40...60 % шлаковых фракций), зольную надводного намыва и

зольную подводного намыва. В процессе складирования пульпы золы и золошлака, её накопления на золоотвале и последующих процессов взаимодействия активных компонентов между собой и газами атмосферы и природными водами происходят активные литогенетические преобразования. Особенно характерно уплотнение и обезвоживание, для активных зол возможны процессы, формирующие кристаллические новообразования, цементирующие зольные и шлаковые частицы.

Зерновой состав золы-уноса зависит от вида топлива, его фракционного состава и режима сжигания. Содержание фракции более 90 мкм редко превышает 10 %. Удельная поверхность зол изменяется от 600 до 7000 см²/г, плотность – от 1,75 до 3,5 г/см³, насыпная плотность – от 600 до 1300 кг/м³. Зола-уноса обладает гидравлической активностью, однако, более низкой, чем у природных активных добавок в гранулированных доменных шлаках.

По химическому составу золы классифицируются на высококальциевые (CaO > 20 %) и кислые (CaO < 20 %). В свою очередь, высококальциевые золы подразделяются на низкосульфатные (SO₂ < 5 %) и сульфатные (SO₂ > 5 %). В зависимости от содержания оксида железа золы относят либо к легкоплавким (Fe₂O₃ < 12 %), либо к золам средней плавкости (Fe₂O₃ > 12 %).

Золошлаковые отходы представляют собой сложную многофазную систему, в которой находятся стекловидные, кристаллические и органические вещества. По данным В.В. Лапина (1956), в них выявлено почти 150 минералов (Макаров, 2006).

4.3.2. Эволюция золообразующих компонентов углей при их сжигании

Для того чтобы грамотно реконструировать итоговый минеральный состав золы, необходимо отчетливо представлять себе фазовые превращения минерального вещества, реализующиеся в процессе сжигания топлива, а также характер его взаимодействия с раскаленными топочными газами. Достаточно просто и наглядно этот вопрос рассмотрен в монографии Л.Я. Кизильштейна и др. (1995), по материалам которой составлена табл. 4.3.2.1.

Внешне наиболее прост механизм термического преобразования органоминеральных и элементоорганических соединений. В окислительной среде обжига в качестве «первичных продуктов» образуются простые оксиды соответствующих химических элементов. Так, сероорганические соединения разлагаются с образованием SO₂ и SO₃; комплексные гуматы железа – Fe₂O₃, FeFe₂O₄, FeO, CO₂, H₂O; гуматы кальция – CaO, CO₂, H₂O; гуматы магния – MgO, CO₂, H₂O.

Наиболее сложные и многоступенчатые преобразования претерпевают минералы глини.

Таблица 4.3.2.1

Основные формы соединений макрокомпонентов минеральной части угля и первичных продуктов их превращений при термообработке (Кизильштейн и др., 1995)

Макрокомпонент	Соединения, минералы	Соединения, образующиеся при термической обработке в среде	
		окислительной	восстановительной
Сера	Дисульфид FeS ₂	SO ₂ и SO ₃ , сульфаты, пирротин	H ₂ S, S, сульфиды, сульфаты, пирротин, сульфиты
	Сульфаты	Сульфаты, SO ₂ , SO ₃	H ₂ S, сульфаты, сульфиты
	Сульфоорганические		
Кремний	Оксид (кварц)	(β-SiO ₂ , высокотемпературные модификации SiO ₂)	До 1300 °С те же соединения, что в окислительной среде, выше – SiC, SiO, кремнийалюминиевые сплавы и др.
	Элементоорганические		
Алюминий	Алюмосиликаты	H ₂ O, Al ₂ O ₃ – 2SiO ₂ (3Al ₂ O ₃ × 2SiO ₂ + SiO ₂)	До 1500 °С те же соединения, что в окислительной среде
	Каолинит		
	Монтмориллонит	H ₂ O, SiO ₂ , кордиерит, энстатит, муллит, шпинель	До 1500 °С те же соединения, что в окислительной среде
	Гидрослюды	H ₂ O, стеклообразная масса, шпинель, муллит, K ₂ O	
	Полевые шпаты	H ₂ O, стеклообразная масса, Na ₂ O (газ), K ₂ O (газ), муллит, шпинель, силикаты	До 1500 °С те же соединения, что в окислительной среде
	Давсонит NaAlCO ₃ (OH) ₂	NaAlO ₂ , H ₂ O, CO ₂	
	Комплексные гуматы	Al ₂ O ₃ , CO ₂ , H ₂ O	

Окончание таблицы 4.3.2.1

Макрокомпонент	Соединения, минералы	Соединения, образующиеся при термической обработке в среде	
		окислительной	восстановительной
Железо	Сульфиды*	SO ₂ , SO ₃ , Fe ₂ O ₃	Fe*, FeO
	Сульфаты		Fe, Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , FeO, Fe*
	Карбонаты (сидерит)	CO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , FeO	CO ₂ , FeO, Fe ₃ O ₄ , FeS
	Оксиды и гидроксиды	H ₂ O, оксиды железа	Fe, FeO, Fe ₃ O ₄ , H ₂ O
	Комплексные гуматы	То же, CO ₂	Fe, FeO, Fe ₃ O ₄ , газообразные продукты
Кальций (магний)	Карбонаты CaCO ₃ , MgCO ₃ , CaMg(CO ₃) ₂ и др.	CO ₂ , CaO, MgO	Те же, что в окислительной среде
	Сульфаты (гипс)	H ₂ O, CaSO ₄	H ₂ O, CaSO ₃ , CaS, CaO
	Гуматы	CO ₂ , CaO, MgO, H ₂ O	MgO, газообразные продукты
	Алюмосиликаты**	**	**
Натрий (калий)	Алюмосиликаты**	**	**
	Хлориды (NaCl, KCl)	NaCl, KCl	NaCl, KCl
	Гуматы	CO ₂ , H ₂ O	CO ₂ , газообразные продукты
Титан	Рутил TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂ , низшие оксиды титана
	Элементоорганические или комплексные гуматы	TiO ₂ , CO ₂ , H ₂ O	Оксиды титана различной валентности, газообразные продукты

Примечание: * – включая минералы и соединения, указанные для макрокомпонента сера; ** – все минералы и соединения, указанные для макрокомпонента алюминий.

В диапазоне температур 600...900 °С отмечается активная дегидратация и аморфизация каолинита, монтмориллонита, хлоритов, гидрослюд и т. п. Вследствие термодеструкции названных слоистых водосодержащих алюмосиликатов происходит переход всех слагающих их катионов в активированное состояние. Это принципиально важный момент, поскольку именно из-за аморфизации упомянутых минералов все дальнейшие фазовые преобразования в зольной части топлива (в том числе и плавление) реализуются за времена, не превышающие нескольких се-

кунд. Данный вопрос подробно рассмотрен в литературе по керамическому производству (Будников, Гистлинг, 1971; Августиник, 1975 и др.).

Наиболее часто в золошлаковых отходах встречаются кварц (различные его модификации), магнетит, гематит, магнитный гранулят, муллит, кальцит, ангидрит, силикаты и алюмосиликаты кальция, полевой шпат, обожженное глинистое вещество, обломки оплавленных пород, оксид кальция, алюминаты и алюмоферриты кальция, апатит, несгоревшие частицы топлива (кокс, полукокс). Основной особенностью золошлаков и зол является присутствие в их составе рентгеноаморфной стекловидной фазы (Макаров, 2006).

4.3.2. Минералообразование в зольной фракции углей, реализующиеся в процессе их сжигания

В зависимости от температурных условий и состава сырьевых материалов процессы минералообразования в золах могут быть классифицированы следующим образом.

- **Фазообразование в ходе реакций в твердом состоянии** без появления расплавов. Таким образом возникают пылевидные золы при сжигании низкокалорийных видов топлива, а также те фракции зол, которые обеднены плавнями (в частности, железом). К разряду твердофазовых образований в золах следует отнести известь, периклаз, кварц, гематит и алюминаты Ca (Савинкина, Логвиненко, 1979; Шелудяков и др., 1985).

- **Фазообразование в присутствии некоторого количества расплава** в ходе реакций взаимодействия жидкое – твердое. К этой категории продуктов относится большая часть топливных отходов, например остеклованные метаглинистые частицы и стекла (Савинкина, Логвиненко, 1979).

- **Фазообразование при полном расплавлении исходных компонентов.** Как правило, последний вариант реализуется в восстановительной или слабовосстановительной обстановке. Что понижает в таком случае температуру плавления в системе? Традиционные плавни – это щелочи, вода, фосфор, железо. Специфика химического состава зол заключается в том, что уже на ранних стадиях сжигания топлива из них практически полностью улетучивается натрий и существенно понижается концентрация калия (Кизильштейн и др., 1995). Полная дегидратация золообразующих соединений и углей также реализуется при температуре много ниже 1000 °С. Суммарное содержание P₂O₅ не превышает десятых долей процента. Единственным компонентом, способным существенно понизить температуру плавления в Si-Al-Ca-системе, является железо.

Таким образом, особенности фазообразования в процессе промышленного сжигания твердого топлива определяют три главных фактора: состав минеральных примесей в углях; более высокая температура в системе по сравнению с ситуациями природного минералообразования ($T = 1600 \dots 1900 \text{ }^\circ\text{C}$); кратковременность пирометаморфического воздействия (порядка нескольких секунд) (Природа..., 2001).

4.3.4. Силикатные полые микросферы

Алюмосиликатные полые микросферы образуются в составе золы-уноса при сжигании углей в результате расплавления минеральных компонентов, миграции расплава в газовом потоке в виде отдельных мельчайших капель и раздува последних за счет увеличения объема захваченных газовых включений (рис. 4.3.4.1). По своим свойствам техногенные глобулы из энергетических зол близки к полым микросферам, которые получают из расплавов промышленными методами и используют в качестве наполнителей различных композиционных материалов. В настоящее время из-за сложной технологии и высокой себестоимости масштабы производства этого продукта невелики. Стоимость полых микросфер, извлеченных из золы, значительно ниже промышленных, а их «производство» на ТЭС оценивается десятками тысяч тонн в год.

За рубежом микросферы находят широкое применение в производстве керамических легковесных теплоизоляционных материалов, теплоизоляционных жаростойких бетонов, сферопластиков и термопластиков, радиопрозрачных керамик, облегченных тампонажных и буровых растворов. В нашей стране использование полых микросфер крайне ограничено, обычно они вместе с золой сбрасываются в золоотвалы.



Рис. 4.3.4.1. Алюмосиликатные полые микросферы под микроскопом (отражённый свет) (Кизильштейн и др., 1995)

Наиболее обстоятельным исследованием в данной области являются монографии Л.Я. Кизильштейна с соавторами (1995) и Э.В. Сокол с соавторами (2001).

Механизм формирования микросфер. При сгорании топлива капли расплавов различных составов транспортируются газовым потоком, приобретая форму, приближающуюся к сферической. Размер частиц, образующих летучие золы, определяется двумя факторами – их плотностью и подъемной силой потока. Поэтому максимальные диаметры (до 500 мкм) имеют полые силикатные микросферы, а минимальные (5...30 мкм) – ферросферы, хотя дисперсия размеров внутри каждого класса достаточно велика.

Поскольку растворимость газов в силикатных расплавах при $P \sim 1$ атм ограничена, они образуют субмикронные пузырьки, заключенные внутри капель. По мере роста температуры объем газа увеличивается и пузырьки расширяются. Характер их дальнейшего взаимодействия с каплей расплава-хозяина в основном определяется временем нахождения частицы в высокотемпературной зоне и вязкостью жидкости. Обязательным условием образования полых микросфер является равенство сил поверхностного натяжения капель расплава и внутреннего давления газа. Образно говоря, микросферу можно уподобить тысячекратно уменьшенному стеклянному елочному шару или мыльному пузырю. Не исключена также возможность образования полых глобул в результате протекания на высокотемпературном этапе незавершенных ранее реакций дегидроксидации и дегазации расплавов. В этом случае механизм их формирования близок к технологии получения пеносиликатных материалов.

Из капель расплавов высокой вязкости (обогащенных SiO_2 , Al_2O_3 и обедненных FeO , CaO , Na_2O по сравнению с валовым составом золы-уноса), способных выдержать давление газового пузырька, формируются полые микросферы с тонкими (5...15 мкм) непористыми и слабопористыми стенками. В том случае, если силы поверхностного натяжения пленки расплава оказываются меньше внутреннего давления газа, микросфера претерпевает разрыв. Если жидкость до момента закалки вновь успевает принять сферическую форму, то образуются сплошные микросферы малого диаметра ($d = 10...30$ мкм) (Природа..., 2001). Существует и иная точка зрения (Vassilev, Vassileva, 1996), согласно которой сплошные силикатные микросферы возникают при закалке дегазированных расплавов. Процесс образования полых микросфер в большинстве случаев остается незавершенным из-за быстрого выноса частиц потоком воздуха из высокотемпературной зоны или вследствие разрыва их давлением газа.

Высокожелезистые силикатные расплавы, как правило, содержат значительные количества СаО и обладают низкой вязкостью. Движение газа в таких средах аналогично его продвижению через металлургический шлак, поэтому сохранение газовых пузырей и образование полых микросфер происходит значительно реже. Толщина стенок в этом случае достигает 1/3...1/4 диаметра. При закалке капель жидкостей такого состава обычно формируются сплошные микросферы с переменным содержанием рудных минералов (шпинелиды ряда FeFe_2O_4 – MgFe_2O_4 – MnFe_2O_4 – CaFe_2O_4 , гематит, маггемит, вюстит, пирротин) и низкокремниевых Fe-Са-стекло.

Существенное влияние на фазовый состав микросфер оказывает траектория движения частицы, которая определяет время её пребывания в зоне высоких (свыше 1500 °С) температур. В отдельных случаях внутри микросфер с неразрушенной оболочкой находятся более мелкие глобулы, которые, в свою очередь, могут содержать плотные микрошарики до 1 мкм в диаметре. Образование таких микросфер объясняется последовательным разогревом сначала наружных зон минеральных частиц с отделением расплава от еще твердого ядра, а затем разогревом и расплавлением самого ядра (Кизильштейн и др., 1995).

Плотные, пористые и ячеистые сферы, а также сферы с толстой оболочкой присутствуют в золах в наибольшем количестве (80...90 % объема). Стекланные, полые и магнитные микросферы гораздо менее распространены. В целом содержание сферических частиц возрастает в тонких фракциях (<63 мкм) (Vassilev, Vassileva, 1996). По мнению Э.В. Сокол с соавторами (Природа..., 2001), силикатные полые микросферы наиболее типичны для легкоплавких зол-уноса, возникших при сжигании углей, обогащенных тонкодисперсным мусковитом и гидрослюдами. Благоприятным фактором является также наличие среди минеральных примесей карбонатов железа.

4.3.5. Ферросферы

Высокожелезистые микросферы до сих пор не имеют устоявшегося общепринятого названия. Их именуют магнетитом, магнетитовыми шариками, магнитными шариками, магнитными микросферами, магнетитовыми микросферами (сокращенно ММ), «оплавленными шариками», «оплавленным магнетитовым гранулятом», а также ферросферами (рис. 4.3.5.1). Последний термин представляется наиболее точным. Ферросферы встречаются в составе зол-уноса практически повсеместно, их суммарное содержание намного превосходит концентрацию силикатных микросфер и может достигать 10 мас. %.

Появление капель высокожелезистых жидкостей и эволюция их фазового состава – процессы более сложные, чем те, в ходе которых возникают силикатные микросферы. Плавление железосодержащих минеральных примесей в углях (прежде всего карбонатов, в меньшей мере гидрослюдов, хлоритов, пирита, марказита), а также гуматных соединений – только первый шаг в цепи термических преобразований. Вещество будущей микросферы, находясь в расплавленном состоянии, мгновенно реагирует на смену температуры и окислительно-восстановительных параметров среды. Отражением этого является широкая изменчивость морфологии, фазового и химического состава ММ.

В отличие от полых силикатных микросфер, основной объем ферросфер раскристаллизован. В их составе преобладают ферришпинелиды, ферриты Mg, Ca и Mn, реже присутствуют гематит, маггемит, вюстит и пирротин. Особенность минеральных индивидов ферросфер – закономерный характер их сростаний, представляющих собой агрегаты дендритных или скелетных кристаллов. Остаточные расплавы закаляются в разнообразные стекла.



Рис. 4.3.5.1. Магнетитовые микрошарики под микроскопом (отражённый свет) (Кизильштейн и др., 1995)

О фазовом составе и внутреннем строении ферросфер на сегодняшний день известно немного, отсутствует и согласованная концепция их формирования. Практическую ценность данного продукта определяет сферическая форма глобул, присутствие ферришпинелидов и морфологические особенности дендритных и скелетных сростков. Однако материалы на основе ферросфер прошли пока только опытное тестирование.

Потенциальные направления промышленного использования магнетитовых микросфер определяют их фазовый состав, сферическая

форма и особенности внутренней морфологии. В общем случае они могут быть утилизированы как специфический железорудный концентрат, причем природно-легированный. Сферическая форма позволяет использовать магнитные шарики в качестве наполнителей разнообразных композиционных материалов. Фракция ММ потенциально может служить заменителем железных агломерационных руд в металлургических процессах получения чугуна и ферросплавов (Кизильштейн и др., 1995; Природа..., 2001).

Тонкие исследования состава и морфологии индивидуальных фаз выполнены для ферросфер из зол-уноса канско-ачинских, кузнецких (Фоменко, 1998; Аншиц и др., 1999) и челябинских углей (Природа..., 2001). При написании обзора использована также информация (Кизильштейн и др., 1995; Ram et al., 1995; Vassilev, Vassileva, 1996).

Абсолютное большинство ММ имеют форму, близкую к идеальной сфере. Отклонение от этой формы, а также образование агрегатов, подобных силикатным сфероидам, наблюдается лишь в тех случаях, когда в составе глобул доминирует стекло, а магнитная фаза представляет собой лишь тонкую вкрапленность рудных минералов. Характер поверхности микросфер обуславливает морфология рудных минералов и их агрегатов, поскольку кристаллиты всегда возвышаются над стеклом. В случае присутствия крупных (10...25 мкм) индивидов ферришпинелидов поверхность микросфер приобретает отчетливый блочный характер (рис. 4.3.5.2). Очертания блоков определяют габитусные грани шпинелидов: для октаэдрических кристаллов – это треугольники, для кубических – квадраты, для кубооктаэдров – разнообразные правильные многоугольники. Скульптура граней дополнительно усложняет рельеф поверхности микросферы. Тонкие дендритные сростки шпинелидов формируют совершенно иной рисунок поверхности, где отдельные грани практически неразличимы (рис. 4.3.5.3). А.Г. Аншиц с соавторами (1999) на основании изучения нескольких серий ферросфер, извлеченных из зол ТЭЦ с различными режимами сжигания топлива, пришли к заключению, что рельеф поверхности микросфер и размер кристаллитов зависят от температуры обжига и длительности термического воздействия.

Механизм образования ферросфер. Л.Я. Кизильштейн с соавторами (1991; 1995) полагают, что на образование ММ мобилизуется практически все железо, находящееся в виде различных минеральных и органоминеральных соединений в составе углей. Взяв за основу реакции окисления пирита, они приходят к заключению, что при температуре выше 1000 °С в зольном материале возникают «магнетит-силикатные

эвтектики сложного фазового состава». Продуктом обжига сидерита при $T = 700...900$ °С назван вюстит, который при дальнейшем нагревании окисляется до магнетита и даже гематита. При этом допускается восстановление железа до самородного в случае прохождения частиц через ядерную зону факела. Образование ферросфер рассматривается как следствие дробления расплава на мельчайшие капли, приобретающие в газовом потоке сферическую форму под действием сил поверхностного натяжения. Снижение температуры при перемещении магнетитовых микрошариков золы-уноса по газовому тракту ТЭС приводит к кристаллизации микросфер и образованию разнообразных твердых эвтектических композиций в соответствии с фазовым составом каждой капли (Кизильштейн и др., 1995).

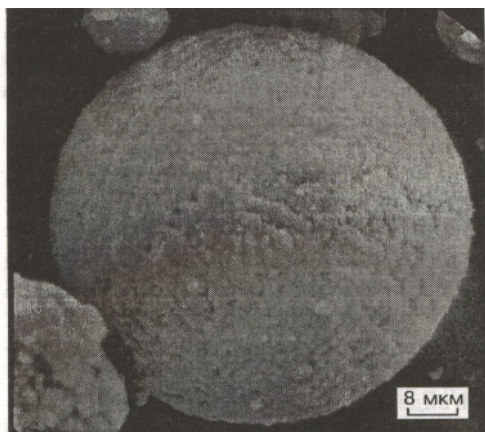


Рис. 4.3.5.2. Ферросфера из золы-уноса Южно-Уральской ГРЭС (Природа..., 2001)

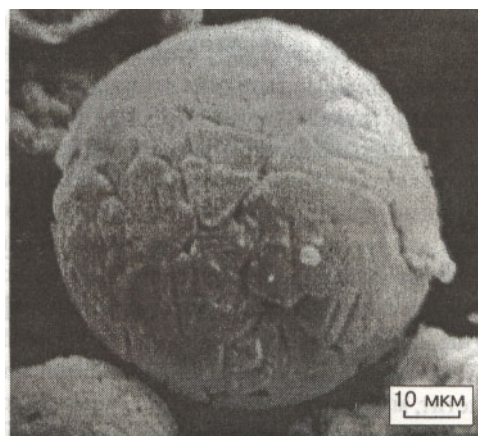


Рис. 4.3.5.3. Тонко кристаллический дендрит железистых шпинелидов, выполняющий основной объем ферросферы. Зола-уноса Аргаяшской ТЭЦ (Природа..., 2001)

По мнению Э.В. Сокол с соавторами (2001), для зольного материала, перемещающегося в горячем газовом потоке, характерны значительные химические и фазовые неоднородности.

4.4. Минералообразование в отходах металлургического производства

Разнообразие видов металлургических шлаков, являющихся ценным техногенно-минеральным сырьем, определяется разнообразными технологиями производства в черной и цветной металлургии.

Шлак представляет собой сплав окислов переменного состава; главные компоненты шлака – кислотный окисел SiO_2 и основные окислы CaO , FeO , MgO , а также нейтральные Al_2O_3 и (реже) ZnO . Шлаки,

которые образуются при реализации технологий производства железа и стали, могут, в самом общем виде, подразделяться на три категории:

- доменный шлак, образующийся при производстве чугуна или доменного чугуна в доменной печи;
- стальной шлак, получаемый из кислородных конвертеров и электродуговых печей;
- ковшовый рафинировочный шлак, образующийся при использовании технологий рафинирования стали в ковшах (Жило, 1974; Довгопол, 1978).

В черной металлургии образуются доменные, сталеплавильные, электроплавильные, ваграночные и ферросплавные (феррохромовые, ферровольфрамные, феррованадиевые, ферромарганцевые, ферросилициевые) шлаки (рис. 4.4.1).

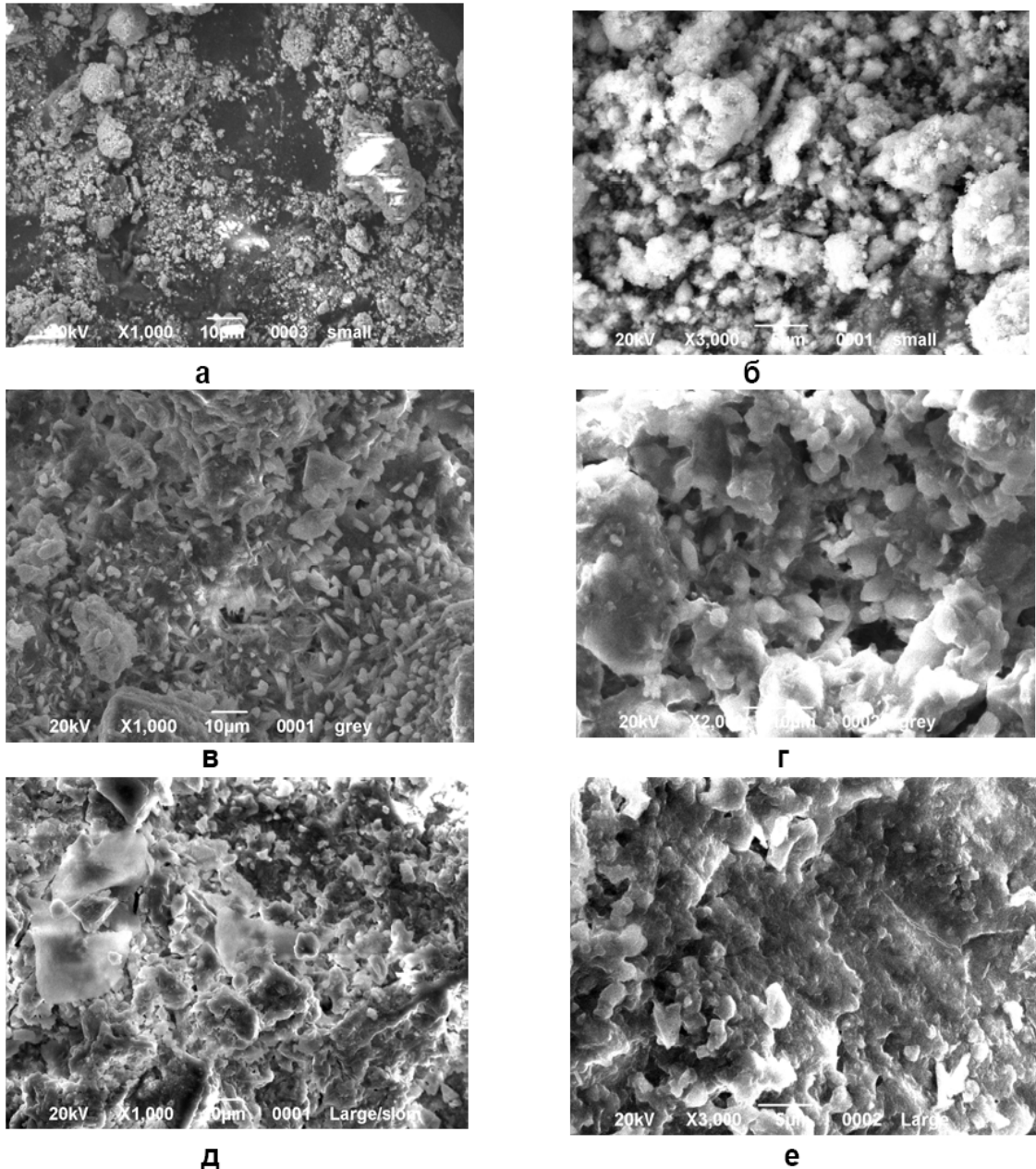
При охлаждении и затвердевании шлаков образуются минералы, среди которых преобладают силикаты, присутствуют алюминаты, алюмосиликаты и сульфиды. Наиболее обычным минералом основных доменных шлаков является мелилит с преобладанием в нем геленитовой молекулы над окерманитовой в соответствии с незначительным, как правило, количеством оксида магния в доменных шлаках.

Минералогический состав основных мартеновских шлаков более разнообразен, чем доменных. Обычными минералами здесь являются: двукальциевый силикат, мервинит, трехкальциевый силикат, монтичеллит, периклаз, свободные оксиды, шпинелиды различного состава, ферриты и алюмоферриты кальция, хромиты и феррихромиты кальция, алюминаты кальция.

Основными минералами в ферросплавных шлаках являются пироксен, мелилит, мервинит, шпинель.

В цветной металлургии при любом методе традиционной плавки с отвальными шлаками теряется до 5 % Cu, 50...70 % Zn и 100 % Fe. Для большинства этих шлаков характерно высокое содержание оксидов железа. Шлаки металлургического производства поступают в отвалы или после предварительной грануляции, или в горячем состоянии.

В составе конверторных медеплавильных шлаков главную часть составляют фаялит, магнетит, сульфиды. Шлаки от выплавки медного штейна в отражательной или в ватержакетной печах отличаются от конверторных шлаков более высокими концентрациями кремнезема, извести и отчасти глинозема и меньшим количеством оксидов железа. В минералогическом составе здесь к ортосиликату присоединены также пироксен, при высоких содержаниях оксида цинка – цинксодержащий фаялит, а в меньшем количестве – виллемит и цинксодержащая шпинель.



*Рис. 4.4.1. Микрофотографии поверхности частиц доменного шлака разных фракций и увеличения:
 а, б – фракция < 0,63 мм; в-г – фракция 2,5...5,0; д, е – фракция > 20 мм.
 Увеличение а, в, д – 1000, г – 2000, б-е – 3000 (Хоботова и др., 2002)*

Основу гранулированного шлака составляет силикат железа – фаялит и стекло. В немагнитной фракции присутствует только стекло, в магнитной – магнетит. Обособление фаялита идет в электромагнитной фракции. Отдельные зерна представлены тонкозернистым агрегатом, рассеивающим свет, и с поверхности кажутся матовыми. Отличительной особенностью фаялита здесь является его слабая окристаллизованность (Макаров, 2006).

Шлак – вторичное сырьё для получения строительных материалов (например, шлакоситаллов), известковых и фосфорных удобрений, а также оборотный продукт в металлургии. Из доменного шлака производятся: гранулированный шлак, применяемый в производстве цемента и шлакоблоков; пемза – лёгкий заполнитель бетонов; щебень; литые изделия. Из сталеплавильных шлаков изготавливают щебень для дорожного строительства. Кроме того, они используются в аглодоменном и ваграночном производствах с целью извлечения содержащихся в них марганца, железа, окиси кальция. Ферросплавные шлаки перерабатываются на известковую муку, щебень и шлаковый песок для строительства, технологический порошок для литейного производства, часть их идёт на выплавку готовых сплавов. Для производства ферросплавов получают и специальные шлаки путём комплексной переработки руд и чугунов. Из природно-легированного чугуна целесообразно методом окисления переводить в шлак ванадий, марганец, ниобий и другие металлы, а затем использовать этот шлак для производства указанных металлов или их сплавов (Жило, 1974; Довгопол, 1978; Чайников, Крючкова, 1994).

В результате изучения темы «Минералообразование при высокотемпературном техногенезе» предлагается выполнить следующие лабораторные работы:

- «Изучение минеральных образований в горелых отвалах угледобывающей промышленности»;
- «Изучение вещественного состава отходов топливно-энергетического комплекса»;
- «Изучение вещественного состава шлаков металлургических предприятий».

5. МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ В ГОРНЫХ ВЫРАБОТКАХ И ОТВАЛАХ РУДНЫХ И НЕРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В разделе рассмотрены основные типы техногенно-минеральных месторождений, являющиеся отходами горнодобывающей промышленности и обогащения руд. Охарактеризован состав и свойства техногенных образований, слагающие данные типы техногенно-минерального сырья. Представлены результаты исследования преобразования минералов в зоне окисленных руд в результате активизации физико-химических процессов при горнотехнических и технологических работах на месторождениях полезных ископаемых.

5.1. Минералообразование в отходах горнодобывающей промышленности

Вещественный состав техногенно-минеральных образований целиком определяется петрографическим и минеральным составом вскрышных и вмещающих пород, руд месторождения и степенью их выветривания. Большая часть техногенно-минеральных образований горнодобывающей промышленности (вскрышные и вмещающие породы, забалансовые руды) сосредоточена в сухих отвалах – плоских, пластообразных, а также террасированных, конических (терриконики) и гребневидных отвалах, сложенных разнозернистым, в различной степени слежавшимся обломочным материалом. Откосы характеризуются различной устойчивостью. Типовое строение отвалов селективного складирования показано на рис. 5.1.1.

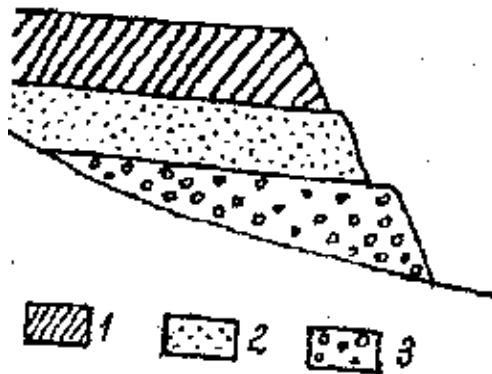


Рис. 5.1.1. Строение одноярусного сухого отвала селективного складирования: 1 – откос отвала; 2–3 – горные породы различного состава (Макаров, 2006)

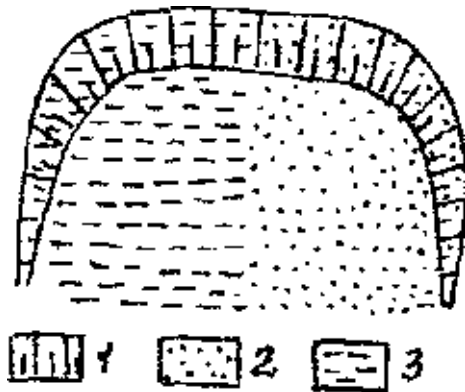


Рис. 5.1.2. Строение многоярусного сухого отвала селективного складирования: 1–3 – разновидности пород (Макаров, 2006)

Внутреннее строение отвалов определяется порядком и количеством разновидностей складированных пород (рис. 5.1.2).

Гравитационная дифференциация состава пород в отвалах происходит и при сухом складировании (рис. 5.1.3); строение отвалов может быть нарушено в результате различного рода деформаций, в частности оползней (рис. 5.1.4).

Техногенно-минеральные месторождения – отвалы добычи руд черных металлов, например в пределах Уральского региона они сложены преимущественно вмещающими вулканогенными породами, реже – осадочными, вулканогенно-осадочными породами и известняками (Макаров, 2006).

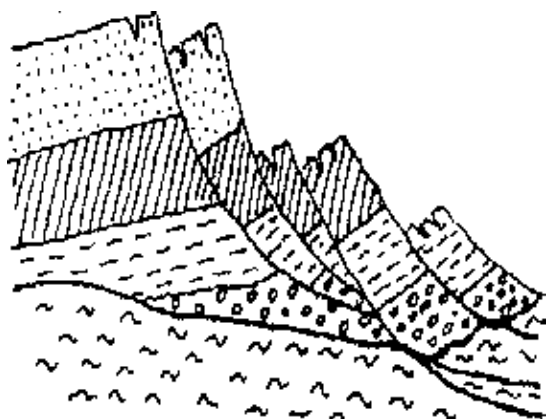


Рис. 5.1.3. Дифференциация отвальной массы при сухом складировании: 1 – крупные тяжелые куски; 2 – мелкие легкие обломки (Макаров, 2006)

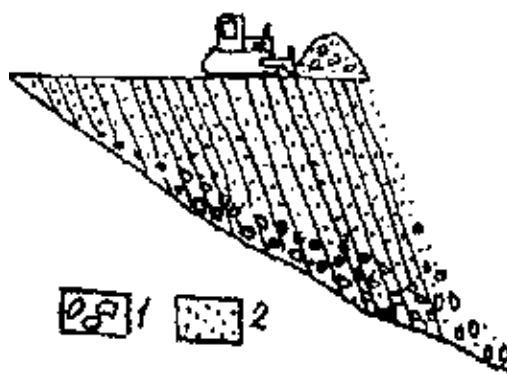


Рис. 5.1.4. Деформированный сухой многоярусный отвал: 1–4 – породы различного состава; 5 – ложе отвала (Макаров, 2006)

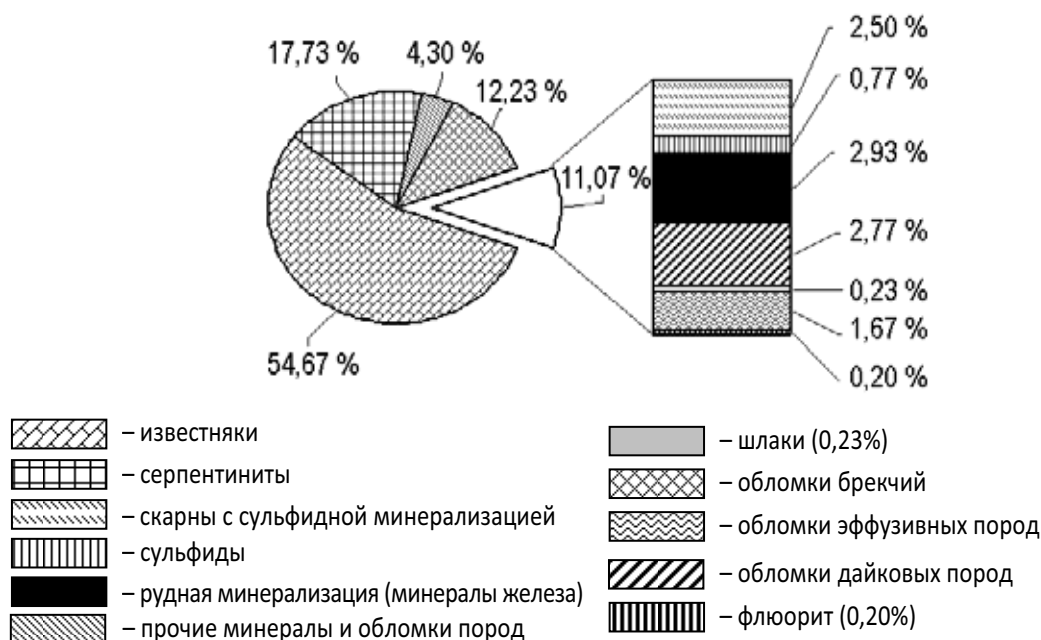


Рис. 5.1.5. Обобщенный минералого-петрографический состав вскрышных пород отвала «Северный» Тейского железорудного месторождения (Республика Хакасия) (Азарова, 2005)

Рассмотрим состав отходов на примере Тёйского железорудного месторождения (Республика Хакасия). Оно относится к типу магнезиально-скарновых метасоматических месторождений. На предприятии сформировано четыре отвала вскрышных пород общим объемом 150 179,2 тыс. м³, занимающие площадь 241,2 га, хвостохранилище, шламоотстойник, золотвал и золоотстойник. Минералого-петрографический состав отвала «Северный» довольно разнообразен, причем основная доля приходится на известняки и серпентиниты (рис. 5.1.5).

5.2. Минералообразование в отходах обогащения руд

Специфика добычи и обогащения руд заключается в извлечении и переработке огромных масс горных пород. Современная технология позволяет использовать лишь часть извлекаемой горной массы, а оставшаяся часть породы накапливается в виде техногенных отходов. Из всего разнообразия техногенных объектов именно с отходами обогатительных фабрик (*хвостами*) связаны проблемы, решение которых важно как для человечества, так и для природы в целом (www.fegi.ru/Primorye/Geology/taras2.htm).

Хвосты – отходы процессов обогащения полезных ископаемых – техногенно-минеральное сырье, поступающее в *хвостохранилища*, которые представляют собой естественные или искусственные (создаваемые с помощью упорных или ограждающих дамб) емкости, в которые по трубам, прокладываемым на дамбах, поступает пульпа.

Хвостохранилища формируются в результате механической переработки полезных ископаемых: дробления, грохочения, измельчения и последующей промывки, магнитной сепарации, флотации и других методов обогащения.

На рис. 5.2.1 представлен вид хвостохранилища Сорского Cu–Mo-месторождения, которое создано за счёт перекрытия долины р. Сора дамбой высотой 30 м. Площадь хвостохранилища изменилась с 0,312 км² в 1970 г. до 6,703 км² в настоящее время. В составе пульпы устанавливается кварц, полевой шпат, флюорит и сульфиды. В единичных пробах шлама хвостохранилища обнаружены высокие концентрации Mo (200 мг/кг), которые превышают в 182 раза кларк в земной коре, а также Cu (до 200 г/т), Ag (до 0,3 г/т) и другие элементы (Путеводитель..., 2004).

Наиболее широко применяются следующие методы: 1) гравитационный – в водной среде и в тяжелых суспензиях плотностью 2,8...3,0 г/см³, основан на различиях в плотности ценных минералов и пустой породы; 2) магнитная сепарация – в рудах, содержащих магнитные и немагнитные минералы; 3) флотация, основанная на различии в смачиваемости минералов (Макаров, 2006).



Рис. 5.2.1. Хвостохранилище Сорского Си-Мо-месторождения (Республика Хакасия) (Путеводитель..., 2004)

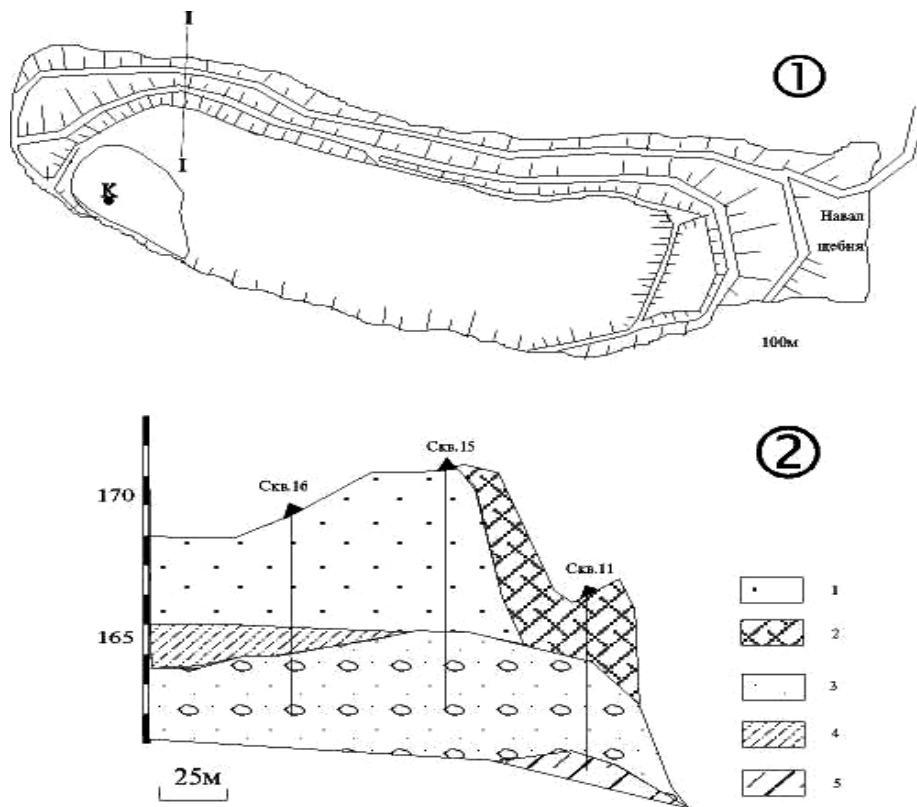


Рис. 5.2.2. Схема одного из хвостохранилищ Дальнегорского района (Приморский край) (1): К – коллектор; I-I – створ скважин; разрез по створу I-I хвостохранилища (2):

1 – эфельные пески; 2 – насыпной предохранительный слой (дамба);
 3–5 – подстилающие породы (3 – валуны, галька, гравий, песок и суглинок,
 4 – супесь, 5 – риолиты и их туфы) (www.fegi.ru/Primorye/Geology/taras2.htm)

Хвостохранилища относятся к техногенно-образованным отходам, которые сформированы из веществ, не встречающихся в земной коре или с примесью таковых. Хвосты обогащения представляют собой пульпу, состоящую из смеси твердой и жидкой фаз (рис. 5.2.2).

Твердая фаза представлена смесью минеральных частиц разного размера (от доли микрона до 3 мм). Крупность минеральных зерен характеризуется гранулометрическим составом, т. е. весовым распределением частиц по крупности, выраженном в процентах. По гранулометрическому составу грунт хвостохранилищ представлен, главным образом, песчаным материалом, а также содержит большое количество пылеватых частиц (www.fegi.ru/Primorye/Geology/taras2.htm).

Жидкая фаза пульпы – смесь воды и остаточных реагентов, применяемых при флотации в цикле обогащения фабрик. Например, для технологических целей на фабриках Приморского края, для получения свинцово-цинковых концентратов, используются такие реагенты, как: ксантогенат – $C_4H_9OCS_2K$, цианистый натрий – $NaCN$, цинковый купорос – $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, медный купорос – $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, сернистый натрий – Na_2S , уголь активированный, известь – CaO , жидкое стекло – Na_2SiO_3 и др.

Хвосты сухой магнитной сепарации (СМС) отличаются повышенной крупностью (20...70 мм), пониженным содержанием металлов и практически полностью используются в качестве щебня.

Хвосты мокрой магнитной сепарации (ММС) образуются при переработке почти всех руд черных металлов. Хвосты ММС поступают в хвостохранилища в виде пульпы, твердая составляющая которой представлена мелко- и тонкообломочным материалом (– 0,14 мм).

Хвосты флотации представляют собой тонкодисперсную массу с содержанием фракции 0,074 мм – 40...80 %, фракции 0,15 мм – 50...80 %, при средней плотности 1,3...2,9 г/см³. Наибольшее распространение флотация находит при обогащении комплексных руд цветных металлов, где обогащают более 90 % объема руд.

В результате исследований некоторых минералов, найденных в хвостохранилищах Приморского края, под электронным микроскопом доказано их биогенное формирование. Определено, что отдельные минералы сложены частицами дисковидной и правильно круглой формы, которые идентичны формам реликтов железобактерий (рис. 5.2.3).

Зона окисления хвостохранилищ не является областью с одинаковыми условиями во всех своих частях. В связи с этим различные ее горизонты обычно характеризуются типоморфными эпиминеральными ассоциациями, относимыми к различным подзонам. В данном случае под минеральной подзоной понимаются продукты гипергенных процессов, которые характеризуются конкретными условиями образования и

занимают определенное положение в пространстве, образуя тем самым минеральную зональность.



*Рис. 5.2.3. Новообразованные минералы одного из хвостохранилищ
Дальнегорского района (Приморский край)
(www.fegi.ru/Primorye/Geology/taras2.htm)*

Механизмы осаждения минералов в хвостохранилищах действуют одновременно, при этом они могут быть разобщены пространственно, но объединены потоками сульфатных растворов в единую систему, в которой осуществляется дифференциация вещества в целом.

5.3. Минеральные образования зоны гипергенеза

Отработка месторождений полезных ископаемых, ведение на них горнотехнических и технологических работ приводят к активным физико-химическим процессам, в результате которых образуются разнообразные техногенные минералы и минеральные образования. Особенно интенсивно техногенные процессы протекают в объеме зоны гипергенеза рудных месторождений, т. е. в окисленных рудах. По существу, они переформируют сформированную прежде зону гипергенеза, расширяя ее границы, значительно в (15–20 и более раз) углубляя окислительные процессы и осуществляя вынос за пределы месторождений продуктов окисления руд. С техногенными процессами резко меняется зональность профиля окисленных руд, а также естественный ход осуществляющихся в них интенсивно протекающих химических реакций. Рассмотрим основные типы минералов в зоне гипергенеза рудных месторождений.

Сульфаты в зоне гипергенеза рудных месторождений многочисленны и разнообразны. Можно назвать около 120 минеральных видов этого класса, обнаруженных в составе окисленных руд, хотя далеко не все среди них дают ощутимые концентрации.

Арсенаты в зоне гипергенеза рудных месторождений чрезвычайно разнообразны, хотя значительных концентраций большинство из них не имеет. Известно около 100 минеральных видов этого класса, связанных с окислением собственно мышьяксодержащих месторождений – арсенидных, сульфоарсенидных, сульфосольных.

Фосфаты в зоне гипергенеза рудных месторождений достаточно разнообразны и многочисленны. Однако значительно большее число гипергенных фосфатов связано с выветриванием пегматитов и контактово-метасоматических образований, а также с формированием осадочных марганцево-железистых месторождений и их зонами окисления. Здесь эти минералы не рассматриваются. Среди десятка новых фосфатных находок лидируют минералы меди.

Список **карбонатов**, распространенных в зоне гипергенеза рудных месторождений, содержит около 45 минеральных видов, т. е. достаточно велик, но наиболее обычными являются не более десяти минералов (кальцит, арагонит, малахит, азурит, смитсонит, церуссит, бисмутит, сферокобальтит) – по 1–2 минералам на отдельный тип оруденения.

Ванадаты характерны для зоны гипергенеза свинцовых, некоторых медных и в основном урановых месторождений, где вмещающими породами руд обычно служат основные и ультраосновные породы, а также кремнисто-углистые сланцы, являющиеся источником ванадия. Ванадаты зафиксированы в таких месторождениях в количестве около четырех десятков.

Немаловажную роль в минеральном составе зоны гипергенеза рудных месторождений играют **силикаты**, фиксирующие и концентрирующие рудогенные элементы.

Молибдаты характерны для зоны гипергенеза молибденовых, вольфраммолибденовых, медно-молибденовых и молибден-полиметаллических месторождений. Наиболее известны молибдаты, среди которых более распространены повеллит ($\text{Ca}[\text{MoO}_4]$), вольфенит ($\text{Pb}[\text{MoO}_4]$) и ферри-молибдит ($\text{Fe}_2[\text{MoO}_4]_3 \cdot (7-8)\text{H}_2\text{O}$).

Вольфраматы характерны для зоны гипергенеза шеелитовых и вольфрамитовых месторождений. Больших скоплений эти минералы, как правило, не образуют.

Хроматы – мало распространенные минералы зоны гипергенеза, характерные для полиметаллических месторождений, залегающих в

хромсодержащих вмещающих породах. В настоящее время известно более десяти гипергенных хроматов (Емлин, 1991; Яхонтова, Зверева, 2000).

5.4. Стадийность образования минералов и зональность профиля окисленных руд

Стадийность образования минералов и зональность профиля окисления руд была детально рассмотрена на оловорудных месторождениях Комсомольского района (табл. 5.4.1).

В обстановке практически не изменяющихся климатических и геолого-геоморфологических условий в рассмотренных рудных районах процесс формирования зоны гипергенеза развивается как однозначно направленный, ослабевающий с глубиной, подчиненный закономерностям, связанным с распределением в вертикальном разрезе месторождений типов руд, окисляющих агентов, тектонических условий, а также вмещающих пород. Окисление руд происходит в этом случае последовательно, поэтому поступление различных продуктов в гипергенные воды и кристаллизация из них минералов становятся зависимыми в большей мере от характера зональности первичного оруденения.

Таблица 5.4.1

Минералы, характерные для стадий гипергенеза на оловорудных месторождениях Комсомольского и Кавалеровского районов (Яхонтова, Зверева, 2000)

Стадия	Минералы
Кислая (сульфатная)	Гидрогётит, гипс, питтицит, бедантит, ярозит, халькантит, серпиерит, познякит, вудвардит, ктенацит, роуволфит, брошантит, англезит, антлерит, линарит, биверит, алюминит, плюмбоярозит
Близнейтральная (сульфатно-арсенатная)	Гидрогётит, бедантит, миметезит, англезит, оливенит, скородит, клиноклаз, дюфтит, байлдонит
Щелочная (силикатно-гидроксидножелезистая)	Гидрогётит, гематит, лепидокрокит, трипугиит, гидроксиды марганца, скородит, вивианит, псевдомалахит, пироморфит, ванадинит, малахит, азурит, церуссит, смитсонит, кальцит, нонтронит, яхонтовит, хризоколла, гидромусковит, каолинит, виллемит, стильномелан, кварц, опал
Преимущественно сульфатная (техногенез)	Гипс, роценит, глоккерит, питтицит, фиброферрит, халькантит, серпиерит, познякит, вудвардит, ктенацит, роуволфит, скородит, церулеит, ростит, лискирдит, эвансит, кальцит, алюмогидрокальцит, гидраргиллит, гизингерит, аллофаноиды

В результате направленного процесса создается закономерная последовательность распределения продуктов гипергенеза, так называемая вертикальная зональность, выражающаяся в том, что приповерхностные горизонты месторождения представлены наиболее глубоководными рудами, сменяющимися с глубиной полуокисленными и далее слабоокисленными рудами с процессами вторичного сульфидного обогащения, классически же приуроченными к корням гипергенного профиля – к уровню грунтовых вод. Начальная стадия формирования зоны гипергенеза в этом случае оказывается соотносимой со слабоокисленными рудами, а конечная – с рудами глубоководными. В то же время следует иметь в виду, что начальный процесс окисления сульфидов может возникнуть на любом участке разреза зоны гипергенеза, куда агенты выветривания могут проникнуть позднее (Яхонтова, Зверева, 2000).

В результате изучения темы «Минералообразование в горных выработках и отвалах рудных и нерудных месторождений» предлагается выполнить лабораторную работу «Изучение минералогическо-петрографического состава пород отвалов горнодобывающей промышленности».

6. МЕХАНИЗМ И ПРОЦЕССЫ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В НЕФТЕГАЗОПРОМЫСЛОВОМ ОБОРУДОВАНИИ ПРИ ДОБЫЧЕ И ТРАНСПОРТИРОВКЕ НЕФТИ И ГАЗА

Процесс добычи нефти часто сопровождается отложением твердых осадков неорганических веществ, накапливающихся на стенках скважин и подъемных трубах, в насосном оборудовании и наземных коммуникациях системы сбора и подготовки нефти. Накопление в них солей осложняет добычу нефти, приводит к порче дорогостоящего оборудования, трудоемким ремонтным работам, а в итоге – к значительному недобору и потерям нефти. Одновременно с организацией в 1988 г. Института минералогии УрО РАН, занимающегося изучением минералогии горелых отвалов Челябинского угольного бассейна, организуется исследование минералогии солевых отложений в нефтепромысловом оборудовании Предуралья и Западной Сибири, которое в дальнейшем было распространено почти на все основные нефтегазодобывающие регионы страны: Сахалин, Восточную Сибирь, Прикаспий, Северный Кавказ.

В разделе рассмотрены основные механизмы образования солеотложения, виды солевых отложений в нефтегазопромысловом оборудовании. Охарактеризованы способы предотвращения и удаления отложений в нефтегазопромысловом оборудовании.

6.1. Причины солеотложения и коррозии в нефтегазопромысловом оборудовании

Интенсификация процессов добычи нефти путем заводнения пластов часто сопровождается образованием минеральных осадков в призабойной зоне пласта, а также на глубинном и поверхностном нефтепромысловом оборудовании. Затраты, связанные с их удалением, ремонтом скважин, заменой оборудования, разбуриванием образовавшихся минеральных пробок, повторной перфорацией и другими соответствующими работами, значительны. Актуальность проблемы возрастает в связи с неуклонным увеличением фонда скважин, эксплуатация которых осложнена отложением минеральных солей. При проведении ремонтных работ минеральные отложения выявляются в насосно-компрессорных трубах (НКТ), на рабочих колесах электроцентробежных насосов, в обсадных эксплуатационных колоннах, на жаровых трубах аппаратов нагрева (Лялина, 1988).

Отложение органических солей происходит при всех способах эксплуатации скважин – фонтанном, насосном, газлифтном, но больше всего при насосном. Это связано с тем, что выпадение солей в подземном оборудовании, внутри и снаружи насосов, приводит к их заклиниванию, вызывает сужение поперечного сечения НКТ. Учитывая, что на месторождениях Западной Сибири широко используются электроцентробежные насосы (ЭЦН), то солеобразование в насосном оборудовании представляет наибольшую опасность. В результате всех перечисленных явлений не только снижается добыча нефти, но и выводится из строя дорогостоящее оборудование.

Применение поверхностных пресных и сточных вод при разработке нефтяных месторождений Западной Сибири привело к серьезным осложнениям, вызванным образованием в нефтепромысловом оборудовании (НПО) твердых отложений неорганических солей.

На месторождениях Западной Сибири проблема солеотложения возникла с 1971 г. при добыче обводненной нефти на месторождениях Шаимской группы. По данным С.С. Потапова (1991; 1994), солеотложение может возникать как на ранних стадиях эксплуатации месторождения (даже при незначительной обводненности нефти – 2...3 %), так и после длительной эксплуатации.

Выделяют следующие причины солеотложения в НПО:

- обводненность нефти более 50 %;
- несовместимость составов нагнетаемых и пластовых вод;
- содержание большого количества углекислого газа и гумусовой кислоты в закачиваемой воде (например, Сургутское Трехозерное месторождение – закачиваемые воды в результате высокого содержания гумусовой кислоты агрессивны к карбонатам, содержащимся в пласте);
- наличие терригенно-карбонатных образований в рассеянном состоянии, которые могут служить источником роста минерализации;
- изменение термобарических условий;
- испарение;
- растворение горных пород и газов;
- дегазация воды;
- на некоторых месторождениях (например, Шаимском) большое содержание углекислого газа растворено непосредственно в нефти. В результате разгазирования нефти вода обогащается двуокисью углерода и повышает свою агрессивность, интенсивно растворяя карбонаты. Как следствие – высокое содержание растворенного кальцита (Кащавцев и др., 1985; Потапов, 1991; 1994).

Основной причиной солеотложения считается смешение несовместимых вод. Все природные воды содержат растворенные соли, ионы, коллоиды и газы. Их химический состав постоянно меняется по мере выработки запасов нефти, что обуславливает многообразие и изменчивость состава солевых отложений. Анализ нефтепромысловых данных и минерального состава солей с учетом химии вод приводит к тому же выводу.

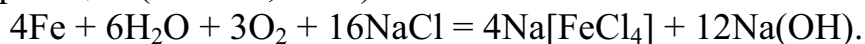
Кроме того, при снижении температуры газожидкостного потока на внутренней поверхности труб и другого промыслового оборудования откладывается парафин и асфальтено-смолистые вещества. Кристаллизующиеся углеводороды влияют на структуру и твердость солеотложений, увеличивают их количество. Значительная часть образцов солеотложений содержит как кристаллически-связанные, так и адсорбированные органические соединения, которые гидрофобизируют поверхности солевых частиц и придают осадку оттенок от желтовато-коричневого до коричнево-черного.

Находящиеся в составе солеотложений нефтяные компоненты обладают избыточной свободной поверхностной энергией, являются аполлярными и гетерополярными собирателями минеральных частиц (в том числе карбонатов и сульфатов кальция, сульфатов бария и других минералов, образующих основную часть осадков в нефтепромысловом оборудовании). Они закрепляются на поверхности солевых частиц за счет физической адсорбции, гидрофобизируют эти поверхности, что обеспечивает прилипание пузырьков газа, обнаруженных в составе многих осадков (Методы..., 1980; Кащавцев и др., 1985; Антипин, 1987; Михайлов и др., 1987, и др.).

Например, минеральный комплекс солевых отложений месторождений ПО «Юганскнефтегаз» сформировался в результате смешения пластовых вод гидрокарбонатно-натриевого типа с хлоркальциевыми по следующей схеме (Кащавцев и др., 1985):



Карбонат кальция и галит формируют твердые осадки на поверхности НПО. Кроме того, галит является активатором, т. е. веществом, присутствие которого разрушающе действует на сталь оборудования в результате реакции (Йовчев, 1988):



Известно (Оболенцев, Байкова, 1973), что при термической переработке сернистых нефтей (наиболее сернистые нефти Западной Сибири встречены в районе Сургутского свода, где и расположены описываемые месторождения, содержание серы достигает 1...1,5 %) выделяется сероводород, в связи с чем транспортировка нефтепродуктов осложняется

интенсивной коррозией трубопроводов. Образование сероводорода происходит и при жизнедеятельности сульфатвосстанавливающих бактерий, количество которых в подтоварных водах составляет $10^3 \dots 10^4$ клеток на 1 мл (Кузнецов, 1988). Например, нефть пласта Б10 Усть-Балыкского и Правдинского месторождений содержат до 0,45...0,50 % сульфидов (Оболенцев, Байкова, 1973). При взаимодействии сульфидов с соляной кислотой, используемой в технологических процессах добычи нефти, также образуется сероводород. Коррозия усугубляется наличием диоксида углерода, содержание которого в нефти Усть-Балыкского месторождения – 0,13 %.

Процесс коррозии имеет стадийный характер. Суммирование анодной реакции приводит к образованию гидрата закиси железа (Кащавцев и др., 1985):



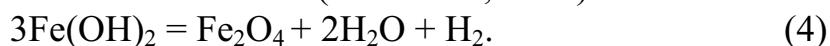
В отсутствие сероводорода $\text{Fe}(\text{OH})_2$ гидратируется до гидрата окиси железа:



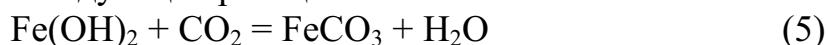
Дегидратируясь при температуре более 575 °С, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ превращается в иоцит (вюстит) FeO , обнаруженный, например, на жаровых трубах установки подготовки нефти ЦПС НГДУ «Мамонтовнефть»:



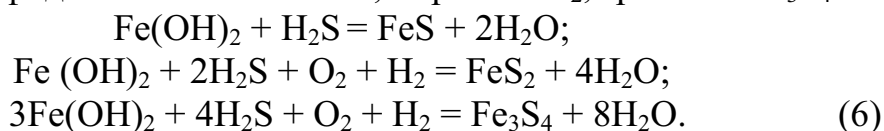
При сравнительно высоких температурах (на Южно-Балыкском месторождении пластовая температура достигает 89 °С) может происходить образование магнетита по известной реакции Шикорра внутримолекулярного окисления-восстановления (Акользин, 1988):



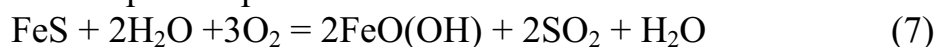
В результате воздействия водонефтяного потока, содержащего диоксид углерода, на внутренней поверхности НПО образуется карбонат железа – сидерит – по следующей реакции:



При участии сероводорода; из гидрита закиси железа происходит образование сульфидов: макинавита FeS , пирита FeS_2 , грейгита Fe_3S_4 :



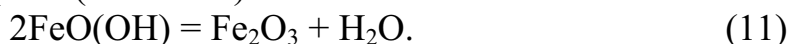
В процессе окисления пленок сульфидов получаются различные фазы гидрата оксида железа $\text{FeO}(\text{OH})$ и магнетит Fe_3O_4 , а при частичном окислении – элементарная сера:



Гидрат оксида железа в продуктах коррозии обнаружен в трех модификациях: гетита α -FeO(OH), акаганеита β -FeO(OH), лепидокрита γ -FeO(OH). Гетит образуется при избытке кислорода, и его находки приурочены к установкам подготовки нефти, сепараторам, деталям устьевой арматуры скважин. Акаганеит обнаружен на деталях электроцентробежных насосов (ЭЦН), на задвижке. Обязательным условием для его образования является наличие ионов Cl в среде. Отложению лепидокрокита благоприятствует умеренное количество кислорода. Лепидокрокит определен в коррозионной корке на насосно-компрессорной трубе (НКТ) в скважине поддержания пластового давления. Допустимо образование FeO(OH) и при частичной дегидратации Fe(OH)₃:



При полной дегидратации гидрат оксида железа переходит в оксид железа Fe₂O₃ в виде γ -фазы (маггемит):



Гематит α -Fe₂O₃ как продукт коррозии НПО пока не обнаружен.

Таким образом, разнообразие продуктов коррозии обусловлено тем, что это процесс сложный, многостадийный и происходит при самых разных концентрациях H₂S, CO₂, O₂, H₂, Cl⁻, HCO₃⁻ и значениях pH давления, температуры, динамики потока, несомненно оказывающих влияние на его ход.

Мы рассмотрели лишь химическую коррозию. Но на нефтепромыслах имеет место и электрохимическая коррозия за счет функционирования микрогальванопары сульфид железа (катод) – железо (анод) (Защита..., 1988), а также биохимическая коррозия (Рачев, Стефанова, 1982), еще более усложняющие процесс.

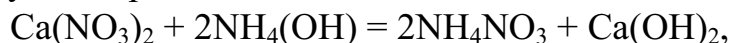
В связи с использованием в процессе добычи нефти различных реагентов, растворов участились случаи образования осадков по технологическим причинам. Основными из них являются использование при глушении скважин с высоким давлением аммонизированного раствора нитрата кальция (АРНК); использование для глушения растворов NaCl, CaCl₂; несоблюдение пропорций при приготовлении самогенерируемых пенных систем, что приводит к избытку отдельных реагентов.

Подробно рассмотрим влияние АРНК на процесс солеотложения. Он представляет собой мутную жидкость светло-кремового цвета с запахом аммиака и плотностью 1,490 г/см³, pH = 9. При взаимодействии АРНК с пластовой гидрокарбонатно-натриевой водой образуется карбонат кальция, формирующий твердый осадок на поверхности НПО:



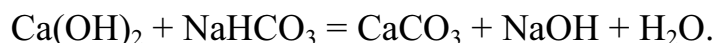
Легко растворимый нитронатрит NaNO₃ остается в растворе в виде ионов Na⁺ и NO₃⁻ и в составе осадков не фиксируется. При сильном пересыщении возможно присутствие нитронатрита в составе осадков.

Процесс солеобразования усугубляется и тем, что в АРНК имеется до 3 % гелеобразного осадка, что в 1,5 раза больше допустимого на продукт (ТУ 113–03–09–01–87). Минералогически в составе осадка установлены коллоидная рентгеноаморфная форма гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и франколит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3, \text{OH})_3\text{F}$. Образование $\text{Ca}(\text{OH})_2$ происходит по следующей реакции:



которая протекает при аммонизации раствора нитрата кальция для повышения его щелочности. Относительно наличия франколита в АРНК предполагается его попадание из фосфоритов либо образование при аммонизации, так как известно, что он наиболее легко синтезируется из растворов солей кальция при добавлении аммиачных растворов фосфата.

Минеральные фазы осадка в АРНК также вовлекаются в процесс солеобразования при смешении с пластовыми водами с образованием карбоната кальция:



Франколит может выпадать из раствора с образованием твердых отложений на горячих деталях работающего ЭЦН.

Использование раствора CaCl_2 приводит к отложению карбоната кальция по реакции, аналогичной смешению несовместимых вод. При применении раствора NaCl для глушения скважин в нижней части НКТ и на деталях ЭЦН отлагается галит, образующийся из пересыщенного раствора в результате гравитационной дифференциации. Добавим, что процессу солеобразования способствует вынос из призабойной зоны пласта кварцевого песка и алевритоглинистых частиц, являющихся зародышами для кристаллов соли (Потапов, 1991).

Таким образом, увеличение глубины подвески оборудования в скважине влияет на изменение термобарических условий в скважинном оборудовании. В свою очередь изменение давления, температуры, химического состава воды и прогрессирующее обводнение продукции добывающих скважин вызывают интенсивное отложение солей в нефтепромысловом оборудовании (Кащавцев, Мищенко, 2004).

Солеотложение и коррозию следует рассматривать как единый химический процесс, существенно осложняющий эксплуатацию нефтепромыслового оборудования. С целью предотвращения этого негативного явления необходимо не допускать смешения несовместимых вод и все без исключения технологические растворы, планируемые к использованию при добыче нефти, анализировать на совместимость с пластовыми водами (Потапов, 1991).

6.2. Минералы солевых отложений в нефтегазопромысловом оборудовании

В процессе добычи нефти возможно отложение нескольких видов солей, которые можно классифицировать по различным признакам: растворимости, скорости образования, трудности удаления, частоте присутствия.

Минералы солевых отложений – это твердые неорганические соединения, откладывающиеся в нефтепромысловом оборудовании; представляют собой минералы, образованные вследствие технической деятельности человека, условно разделяемые на четыре типа:

- а) солевые отложения – минеральные образования;
- б) продукты коррозии – соли, воздействующие на коррозионный процесс и подразделяющиеся на активаторы химического, электрохимического и механического действия;
- в) механические примеси – осколки типичных породообразующих минералов, технические твердые вещества;
- г) органические отложения (Саттарова, Нурмыхаметова, 1988; Кащавцев и др., 1985; Потапов, 1994).

Комплексом минералогических методов (оптический, рентгеноструктурный, термографический, микролазерный, ИК-спектрометрический) С.С. Потаповым с соавторами (1989; 1991) было проанализировано около ста пятидесяти проб солевых отложений с семнадцати месторождений (Аганское, Вахское, Мамонтовское, Мортымья-Тетеревское, Нижневартовское, Поточное, Правдинское, Самотлорское, Северо-Салымское, Советское, Средне-Балыкское, Стрежевское, Урьевское, Усть-Балыкское, Холмогорское, Южно-Балыкское, Южно-Сургутское) Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции. В результате в составе солевых отложений установлены следующие минералы (в порядке классификации): самородные элементы – сера; сульфиды – макинавит, мёльниковит (грейгит); галогениды – галит, атакамит; оксиды и гидроксиды – кварц, куприт, иоцит (вюстит), магнетит, магнезиоферрит, маггемит, гетит, акаганеит, лепидокрокит; карбонаты – кальцит, арагонит, сидерит; сульфаты – барит, целестинобарит, ангидрит, бассанит, гипс. Наиболее широко распространены кальцитовые отложения. Кроме того, в качестве главных солеобразующих минералов выступают арагонит, сидерит, целестинобарит, магнетит, галит (Потапов, 1991).

На месторождении Тенгиз основным коррозионно-активным агентом является сероводород как естественный попутный газ. В составе продуктов коррозии здесь установлены: макинавит, грейгит, пирротин, марказит, пирит, сера, вюстит, магнетит, рентгеноаморфные гидроксиды железа (Потапов, 1997).

Химический анализ проб солевых отложений в газлифтных скважинах месторождений Мангышлакской области показывает, что в нижней части насосно-компрессорной трубы (НКТ) преобладают сульфаты кальция и бария, а на устье скважин – карбонаты кальция и магния. На глубинах 600...800 и 1500...1600 м в равной степени вероятно выпадение карбонатных и сульфатных солей. Отложение солей в фонтанных скважинах установлено при дебитах от 50 до 100 т/сут и более и обводненности продукции 10...70 %.

Наряду с отложением солей в скважинах интенсивное солеобразование отмечается в устьевом оборудовании, выкидных линиях внутрипромыслового сбора нефти, замерных устройствах, установках по подготовке нефти, а также в системах поддержания пластового давления (ППД). Например, на месторождениях Мангышлакской области межпрофилактический период работы замерных устройств составлял 20–30 сут при скорости выпадения солей 10 мм в месяц.

Солевые осадки, образующиеся при добыче нефти, имеют сложный состав и содержат как минеральную, так и органическую составляющую. По результатам исследований СибНИИ НП солевых отложений по Самотлорскому, Мегионскому, Трехозерному, Мартымя-Темеревскому, Усть-Балакскому и Западно-Сургутскому месторождений было установлено, что чаще всего встречаются кальциевые карбонаты (60...90 %), реже кальцево-магниевые, в некоторых случаях обнаруживается галит – до 20 %, гипс – от 5 до 25 %. В солевых осадках встречался кремнезем, цементированный карбонатом кальция и магния; продукты коррозии, цементированные карбонатом кальция. Обнаруживались органические примеси (в основном углеводороды) до 25 %.

Химический анализ проб солевых отложений при эксплуатации нефтяных месторождений Республики Казахстан показывает, что в их состав входят карбонаты кальция и магния, сульфаты кальция, бария и стронция, окись кремния, небольшие количества хлористого натрия, окисные соединения железа и др.

Смеси неорганических и органических компонентов, включающие продукты коррозии и прочие примеси, представляли собой солевые осадки в Урало-Поволжья. Как показывают многочисленные анализы осадков, они на 75...95 % состояли из сульфатов кальция, а остальные 5...25 % приходилась на карбонаты кальция, магния, двуокись кремния, органические вещества.

В высокомолекулярной органической составляющей солевых осадков присутствуют асфальтены, смолы, сернистые соединения, тугоплавкие парафины и другие вещества, водорастворимых соединений содержится не более 0,5 % от массы всей органической составляющей (Кашацев и др., 1985).

Результаты изучения химического состава минеральных отложений, отобранных с оборудования нефтяных промыслов Татарии, представлены одним из следующих соединений или их смесью: баритом, гипсом, ангидритом, карбонатом кальция, окисью и сульфидом железа (Сагтарова, Нурмыхаметова, 1988).

Независимо от содержания основного компонента солевые осадки имеют кристаллическую структуру – от крупных четко представленных кристаллов до сложных камнеобразных осадков, сложенных микрокристаллами.

Таким образом, основными компонентами большинства промысловых отложений являются карбонат кальция, сульфат кальция и (или) сульфат бария. В скважинных отложениях чистые сульфат или карбонат кальция встречаются редко. Обычно они представляют собой смесь одного или нескольких основных неорганических компонентов с продуктами коррозии, частицами песка, причём отложения пропитаны или покрыты асфальтосмолопарафиновыми веществами.

Неорганические отложения встречаются в виде: 1) тонкой накипи или рыхлых хлопьев; 2) слоистом; 3) кристаллическом. Отложения первого вида имеют рыхлую структуру, проницаемы и легко удаляются. Слоистые отложения, такие как гипс, представляют собой несколько слоёв кристаллов, заполняющих все сечение трубы. Кристаллические структуры, например барит и ангидрит, образуют очень твердые, плотные и непроницаемые отложения.

Основные осадки, образующиеся в НКТ, чаще всего имеют слоистую структуру. Непосредственно к стенам труб обычно примыкает слой осадка, представленного микрокристаллами, скрепленными органическими веществами и прочими включениями. По направлению к центру кристаллы становятся крупнее, включение органических веществ уменьшается. Прочность сцепления солевых корок с внутренней поверхности труб по стволу скважин возрастает с глубиной.

Обычно в начальной стадии процесса солеотложения на стенках эксплуатационных колонн в насосно-компрессорных и нефтесборных коллекторах образуется рыхлый осадок с расположенными радиально к центру потока игольчатыми кристаллами. На колесах погруженных центробежных электронасосов, на штангах скважинных насосов, в задвижках образуется более плотный камнеобразный осадок.

Солевые осадки значительно осложняют эксплуатацию скважин, оборудованных погружными центробежными электронасосами (ЭЦН). На рабочих частях и поверхностях ЭЦН образуется осадок, толщина которого достигает 2 мм и более, что повышает сопротивление и снижает подачу, нарушает теплообмен, приводит к заклиниванию электродвигателя, поломке вала и выходу насоса из строя (Кащавцев и др., 1985).

На рис. 6.2.1 представлен пример осадка внутренней поверхности насосно-компрессорной трубы.



Рис. 6.2.1. Насосно-компрессорная труба с комплексными отложениями солей

Осадок имеет отчетливо выраженные слои, его толщина варьирует от 12 до 14 мм. Перерывы солеотложения отмечаются буроватым рыхлым агрегатом, представленным в основном гидроокислами железа. На контакте с внутренней поверхностью трубы наблюдается плотный темно-бурый осадок. При наблюдении под биноклем видно, что более светлые слои сложены мелкокристаллическим шестоватым агрегатом кристаллов беловато-желтоватого цвета. Желтоватый или буроватый оттенок придает им широкое распространение по всем слоям охристо-буроватого материала (гидроокислы железа). Возможно присутствие органического вещества (тонкие слои, окрашенные в темные до черного цвета).

В результате работы нефтегазового комплекса на газовых и нефтяных промыслах и газоперерабатывающих заводах нередко отмечается радиоактивное загрязнение оборудования и отходов. Сами нефти не содержат аномально высоких количеств урана и радия, их радиоактивность значительно меньше радиоактивности пород и пластовых вод продуктивных горизонтов.

Содержащиеся в пластовой воде изотопы радия, находящиеся преимущественно в ионной форме, отлагаются на внутренних стенках трубопроводов и оборудования в результате процессов солеосаждения и адсорбции и, главным образом, в результате кристаллизации изотопов

радия с сульфатными осадками бария и стронция. Наличие радия в нефти отмечалось еще в начале XX века В.И. Вернадским. По его предложению нефтяные воды использовались для промышленного получения радия.

Радий в природных условиях выщелачивается из вмещающих пород. По данным исследований одной из форм существования радия в нефти является присутствие его в форме хлорида радия непосредственно в нефтяных водах. При этом концентрация радия в этих водах может быть выше, чем в пластовых водах, на 1–3 порядка.

Со временем из изотопов радия-226 в осадках накапливается свинец-210 и его дочерний изотоп полоний-210, а из изотопов радия-228 – торий-228 и его дочерние продукты. Таким образом, в осадках накапливаются изотопы свинца-210, полония-210 и тория-228, которые не содержатся в таких количествах в пластовых водах.

Помимо этого из вмещающих пород могут выщелачиваться и другие природные радионуклиды. По данным исследований В.В. Ершова с соавторами (1989), естественная радиоактивность наблюдается в скважинах на месторождениях с водонапорным режимом, когда в пластовых водах содержится барий, стронций, уран, торий. Известны данные о содержании в нефтепромысловых водах (месторождения в штатах Оклахома и Арканзас) в основном изотопов ^{226}Ra , ^{228}Ra и в некоторых случаях ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th , которые лежат выше радия в цепочке радиоактивного распада. Изучение солевых отложений из оборудований различных нефтепромыслов на предмет содержания в них радиоактивных элементов показало, что основными концентраторами радиоактивных изотопов являются минералы барит и целестин.

Скорость отложений минеральных фаз, аккумулирующих радиоактивные изотопы, зависит от многих факторов (минерализации пластовых вод и вод, сформировавшихся в нефти), поэтому в каждом конкретном случае требуется индивидуальный подход.

Таким образом, минеральные отложения в нефтегазопромысловом оборудовании, даже имеющие один и тот же химический состав, в зависимости от условий формирования характеризуются различной структурой и интенсивностью образования. Проводимые исследования техногенных образований являются минералогической базой, основой разработки способов и методов минимизации, предупреждения и борьбы с различного рода нежелательными явлениями, в том числе и экологического характера (Кащавцев и др., 1985; Саттарова, Нурмыхаметова, 1988; Ершов и др., 1989; Потапов, 1997).

6.3. Способы удаления отложений солей в нефтегазопромысловом оборудовании

Структура минеральных отложений может изменяться в процессе эксплуатации скважин. На начальной стадии они обычно бывают рыхлыми, легко поддаются механическим способам удаления. С течением времени отложения становятся более плотными и процесс их удаления существенно усложняется. Для механической очистки существует множество инструментов различных конструкций. Однако работы, связанные с этим способом удаления отложений, трудоемки и недостаточно эффективны. Наиболее перспективны химические методы удаления.

В связи с тем, что основной составляющей отложений является гипс, на основании проведенных лабораторных и промысловых исследований для их удаления были предложены различные реагенты: растворы карбонатов и бикарбонатов, гидроксидов калия и натрия, динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты. Основным показателем эффективности удаления отложений гипса служит степень восстановления дебита после обработки по сравнению с дебитом до начала отложений. Продолжительность эффекта и дополнительная добыча нефти лишь косвенно и частично характеризуют качество удаления отложений, так как проведением таких обработок не устраняются причины и условия образования осадков. Подлинное увеличение продолжительности эффекта достигается применением методов предотвращения образования солей.

Применяются защитные покрытия НКТ из стекла, эмалей, лаков, эпоксидной смолы. Рабочие колеса и лопатки направляющих аппаратов ЭЦН изготавливают из жидкокристаллических полимеров.

Методы предотвращения солеотложений принято подразделять на физические, технологические и химические.

К *физическим способам* относится применение магнитных устройств, акустических полей, защитных покрытий.

К наиболее перспективному из физических методов борьбы с перечисленными осложнениями следует отнести магнитную обработку добываемой продукции. Использование магнитных устройств началось достаточно давно, но из-за малой эффективности широкого распространения не получило. Отсутствовали магниты, долго и стабильно работающие в условиях скважины. В последнее время интерес к магнитным технологиям значительно возрос. В России более 30 организаций пред-

лагают различные аппараты магнитной обработки жидкостей, в том числе скважинной продукции. Это связано с появлением на рынке широкого ассортимента высокоэнергетических магнитов на основе редкоземельных металлов. Принципы воздействия магнитного поля на водные системы заложены рядом исследователей и в общих чертах заключаются в следующем. Транспортировка по трубопроводам водных сред, содержащих в своем составе растворенные соли, представляет собой перенос электрических зарядов – ионов гидратированных солей. Известно, что на движущиеся в магнитном поле заряженные частицы действует сила Лоренца, направленная перпендикулярно вектору движения частиц. При движении ионов по трубе происходит смещение положительных и отрицательных ионов в противоположные стороны. Известно также, что под действием магнитных полей на движущиеся жидкости происходит разрушение агрегатов, находящихся в нефтяной и водной фазах в количестве 10...100 г/т и состоящих из субмикронных ферромагнитных микрочастиц соединений железа. В каждом агрегате содержится от нескольких сотен до нескольких тысяч микрочастиц. Разрушение агрегатов приводит к резкому (в 100–1000 раз) увеличению концентрации центров кристаллизации парафинов и солей и формированию на поверхности ферромагнитных частиц пузырьков газа микронных размеров. Таким образом, в магнитном поле инициируется выпадение твердой фазы в объеме жидкости и предотвращается адсорбция частиц при малых скоростях потоков и образование структурно-механических слоев в эмульсии при более высоких скоростях.

Для повышения эффективности магнитной обработки в реальных условиях скважины разработана методика подбора оптимальных характеристик магнитного поля (частоты, формы и амплитуды изменения напряженности магнитного поля). Создан лабораторный комплекс, позволяющий достигать максимального эффекта по решаемой проблеме на реальных средах с использованием электромагнитной лабораторной установки. Программа на ПЭВМ на основании лабораторных данных дает возможность производить расчет и конструирование устройства магнитной обработки жидкости.

Использование установки магнитной обработки жидкости дало возможность увеличить межочистный период скважин в 2,7 раза, а количество термических и химических обработок уменьшить в 2 и 5 раз соответственно.

Применение электрического поля для предотвращения отложений солей оказалось достаточно трудным с точки зрения технического исполнения и требует больших расходов электроэнергии.

Технологические методы заключаются в изменении технологии эксплуатации месторождения, условий работы отдельных элементов и узлов нефтепромыслового оборудования, в применении различных устройств, изменяющих структуру потока водонефтяной смеси в скважине либо условия кристаллизации и отложения солей.

Из известных способов предотвращения минеральных отложений наиболее эффективным и технологичным является способ, основанный на применении реагентов-ингибиторов солеотложения. При правильном выборе ингибиторов и соответствующей технологии их применения может быть обеспечена качественная и продолжительная защита оборудования на всем пути движения водонефтяной смеси.

Например, на месторождении Колендо (о. Сахалин) по составу продуктов коррозии установлено, что коррозионно-активным агентом является диоксид углерода. Условиями, способствующими коррозии трубопроводов, являются газлифтный способ эксплуатации по замкнутому технологическому циклу, сильные пескопроявления и высокая обводненность продукции до 96 %. Поэтому для ослабления коррозии необходимо предусмотреть известные способы борьбы с пескопроявлением: гравийные фильтры, песочные якоря, скважинные сепараторы; перейти на использование электроцентробежных и штанговых глубинных насосов; а для защиты от коррозии трубопроводов в целях экономии армировать их днища полимерами.

Наряду с рассмотренными методами возможен ещё один вариант борьбы с отложениями солей – *прогнозирование возможности их выпадения при различных условиях эксплуатации*. Моделируя изменения минерализации попутно добываемой воды, используя данные по изменению термобарических условий по глубине скважины, можно определить равновесность насыщенности соли по сравнению её с фактической насыщенностью воды для конкретных объектов и скважин. В результате расчетов получают значения индекса стабильности и интервалы возможного отложения солей по глубине скважины, что даёт возможность разрабатывать необходимые мероприятия для предупреждения солей на оборудовании. В результате расчета также получают области с термобарическими условиями, в которых отложения солей не происходит, области возможного выпадения солей, а также области с очень высокой вероятностью выпадения солей.

Таким образом, даже при должной организации работ на нефтегазовых промыслах по предупреждению отложений солей не исключается необходимость в периодическом удалении образовавшихся осадков. Удаление солей, отложившихся в скважинах и на поверхности нефтепромыслового оборудования, является серьезной проблемой и остается одной из наиболее трудоемких и дорогостоящих работ. Эффективность действия удалителей и их выбор зависят от конкретных условий каждого месторождения, в частности от состава отложений неорганических солей (Саакян, 1982; Люшин и др., 1983; Лялина, 1988; Потапов, 1997; Шумовская и др., 1999; Перекупка, 2003; Ивановский и др., 2009).

В результате изучения темы «Механизм и процессы минералообразования в нефтегазопромысловом оборудовании при добыче и транспортировке нефти и газа» предлагается выполнить лабораторную работу на тему «Изучение минерального состава солевых отложений из нефтегазопромыслового оборудования».

7. МИНЕРАЛЬНЫЕ НОВООБРАЗОВАНИЯ В ПАРОВЫХ КОТЛАХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ И СИСТЕМАХ ВОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

Проблема загрязнения поверхностей нагрева при сжигании твердых топлив находится на первом плане вследствие разнообразия и сложности процессов загрязнения из-за тяжелых последствий образования в них отложений. В разделе рассмотрены основные механизмы образования и виды отложений в паровых котлах электростанций. Приведены результаты физико-химического анализа минералообразующей способности подземных вод и результаты комплексных исследований морфологии, микроструктур, вещественного и минерального состава новообразований, формирующихся на технологическом оборудовании водозабора Томской области. Показаны результаты изучения накипи как индикатора экологического состояния питьевых вод.

7.1. Отложения в паровых котлах электростанций

Основные понятия. На внутренних поверхностях котельных агрегатов, испарителей, парообразователей, подогревателей и конденсаторов паровых турбин могут образовываться отложения из-за присутствия в нагреваемой и испаряемой воде различных примесей. Эти отложения бывают различными как по составу, так и по структуре. Выпадение из раствора веществ, содержащихся в питательной воде котельных агрегатов, происходит в основном в виде кристаллов. Кристаллизация веществ может происходить на стенках поверхностей нагрева и в объеме раствора. Центрами кристаллизации служат шероховатости на поверхности нагрева, коллоидные частицы и пузырьки газов, находящиеся в растворе, взвешенные частицы – кристаллики этого же или другого вещества.

Вещества, кристаллизующиеся на поверхности нагрева в виде твердых, плотно приставших к металлу отложений (*накипи*), называют *накипеобразователями*. Из веществ, присутствующих в питательной воде котельных агрегатов, к накипеобразователям относятся малорастворимые соединения кальция и магния. Вещества, кристаллизующиеся преимущественно в толще воды в виде взвешенных в растворе кристаллов или конгломератов, носят название *котельного шлама*. Но нельзя провести четкую границу между этими видами отложений, т. к. вещества, выделяющиеся на поверхности нагрева в форме накипи, могут с течением времени превращаться в шлам и, наоборот, шлам при некоторых условиях может прикипать к поверхности нагрева, образуя накипь. Твердая накипь, крепко пристающая к стенкам поверхностей нагрева, образует

силикат кальция CaSiO_3 . В виде плотной накипи происходит выпадение из раствора сульфата кальция CaSO_4 . Карбонат кальция CaCO_3 может образовывать твердую накипь или шлам. В подогревателях и водяных экономайзерах при отсутствии кипения воды CaCO_3 выпадает из раствора обычно в виде плотной кристаллической накипи. В условиях бурного кипения, когда вместе с паром происходит удаление из раствора свободной углекислоты, карбонат кальция дает преимущественно шлам. Подвижный, легко удаляемый шлам образуют силикатные соединения магния: силикат магния MgSiO_3 и серпентин (сложный силикат магния) $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Гидрат окиси магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ отлагается на поверхностях нагрева в виде так называемого *прикипающего шлама*. Он получается в результате того, что взвешенные частички гидроокиси магния проявляют способность в зонах вялой циркуляции плотно прилипать к поверхностям нагрева с последующим образованием на них прочных, но пористых отложений. Коэффициент теплопроводности таких отложений всегда несколько ниже, чем плотных отложений. Кроме того, в неплотностях, имеющих в пористых отложениях, происходит упаривание раствора, приводящее к значительному повышению концентрации веществ, которое может обусловить возникновение очагов коррозии (так называемая подшламовая коррозия).

Возникновение отложений в различного рода теплообменниках приводит к пониженному нагреву воды и может вызвать необходимость включения в работу большей теплопередающей поверхности, чем это требуется по расчету.

При резких температурных колебаниях в стенках котельных труб, которые могут иметь место в процессе эксплуатации котла, накипь отслаивается от стенок в виде хрупких и плотных чешуек, которые заносятся потоком циркулирующей воды в места с замедленной циркуляцией, где происходит осаждение их в виде беспорядочного скопления кусочков различных величин и формы, сцементированных шламом в более или менее плотные образования (Стырикович и др., 1966; Шкроб, Вихрев, 1966; Эксплуатация..., 1988; Заворин, 1998).

Причины минералообразования в трубах паровых котлов. Исследователями котловых процессов на экспериментальных стендах было установлено, что резкое снижение динамического давления и весовой скорости в морфологически осложненных участках трубок происходит при различных скоростях и давлениях газожидкой смеси (Манькина, 1960; Стырикович и др., 1966 и др.). В этих участках повышается статическое давление (Худяков, 2000). При резком снижении динамического давления и скорости до нулевых величин и повышении статиче-

ского давления происходит вскипание растворов и пароводяных смесей, повышение их температуры (рис. 7.1.1).

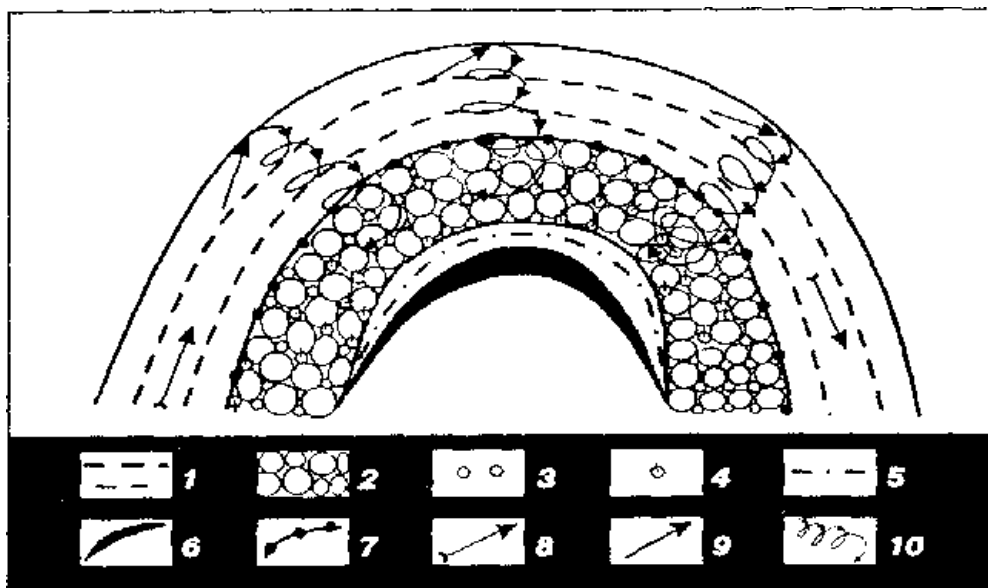


Рис. 7.1.1. Механизм образования минералов в областях аэрогидродинамической тени в изгибе стальной трубы:

1 – газожидкая смесь или гидротермальный раствор; 2, 3 – пузырьки, образованные, соответственно, при вскипании раствора (пузырьковое кипение) и пленочном кипении; 4 – минералы в пузырьке; 5 – пересыщенный коллоидный раствор; 6 – рудная линза; 7 – граница области аэрогидродинамической тени; 8, 9 – направление соответственно главного водопотока и второстепенных водопотоков; 10 – вихреобразные импульсные течения (Худяков, 2000)

Явление вскипания пароводяной смеси в морфологически осложненных участках трубок было детально изучено на экспериментальных установках при давлениях от 0,1 до 30 МПа, скоростях от 0,1 до 60 м/с и температурах от 10 до 600 °С (Манькина, 1960). Это явление получило название *пузырьковое кипение*.

Резкое повышение температуры смесей и стенок трубок в морфологически осложненных участках отмечается многими исследователями. В областях аэрогидродинамической тени изгибов трубок экспериментальных установок происходит также переход истинных растворов в коллоидное состояние с одновременной его дегазацией, увеличение щелочности, концентрации растворов и минералообразование при интенсивном их перемешивании. Переход пузырькового кипения в пленочное и истинного – в коллоидное состояние доказаны работами многих исследователей (Стырикович и др., 1966; Бихар и др., 1970; Йовчев, 1988 и др.).

Вскипание пароводяной смеси сопровождается не только пузырьковым, но и пленочным кипением. При увеличении солесодержания в результате коагуляции коллоидов структура смеси начинает приближать-

ся к структуре смеси в докритической области. Кроме образования квазитвердых пленок самопроизвольно происходит процесс скопления микроагрегатов, твердофазовых компонентов на поверхностных оболочках пузырьков. В результате «срок жизни» пузырьков увеличивается, и они, наслаиваясь, формируют устойчивую пену. Переход пузырькового кипения в пленочное в областях тени ловушек сопровождается большим повышением температуры, чем переход пароводяной смеси в пузырьковое кипение.

Состав, структура и физические свойства отложений. Отложение различных минералов в морфологически осложненных участках труб паровых котлов электростанций отмечается всеми исследователями внутри котловых физико-химических и электрохимических процессов. В работе М.А. Стыриковича с соавторами (1966) показано, что в трубах паровых котлов отлагается до 80...100 кг минералов.

На основе минералогических, физико-химических, термографических, кристаллооптических исследований (Стырикович и др., 1966; Голубев, Шарапов, 1974) в морфологически осложненных участках труб паровых котлов выявлены следующие минералы: самородные минералы (медь), окислы и гидроокислы (магнетит, гематит, шпинель, опал, кварц, брусит, гидроокись кальция), карбонаты (кальцит, арагонит), сульфаты (ангидрит), фосфаты (апатит, фтор-апатит, хлор-апатит, гидроксил-апатит, брушит, фосфорит, карбонат-апатит), силикаты (эгирин, анальцит, серпентин, натролит, нозеан, гидронозеан, волластонит, канкринит).

7.2. Минеральные новообразования в системах водопользования

Изменение химического состава воды сопровождается вторичным минералообразованием и формированием осадков на технологическом оборудовании водозаборных и очистных сооружений, водоразводящей сети. Возможные изменения химического состава с практической точки зрения должны учитываться как на стадиях оценки эксплуатационных запасов, так и при обосновании технологий водоподготовки, в связи с тем, что длительная эксплуатация может привести к необходимости чистки данного оборудования или пересмотра технологических схем. Это, в свою очередь, приводит к дополнительным усилиям и затратам. Естественные режимобразующие факторы и сложный характер работы эксплуатационных скважин оказывают непосредственное влияние на условия восполнения запасов подземных вод и их качество.

Сотрудниками кафедры водоснабжения и водоотведения Томского государственного архитектурно-строительного университета были выполнены физико-химические анализы минералообразующей способно-

сти подземных вод и комплексные исследования морфологии, микроструктур, вещественного и минералогического состава новообразований, формирующихся на технологическом оборудовании водозаборов Томской области. Результаты этих исследований отражены в коллективной монографии (Покровский и др., 2002).

Образование осадков в системах водоснабжения неизбежно сопровождает любое водопользование (рис. 7.2.1). Опыт исследования осадков на технологическом оборудовании систем водоснабжения из подземных источников позволяет считать, что их формирование является следствием сложных процессов минералообразования, вызванных изменением физико-химического состояния гидрогеохимических сред, из которых они формируются.

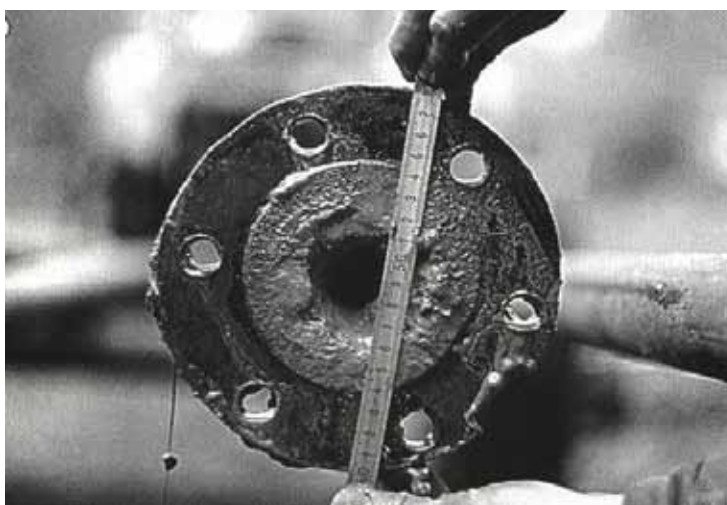


Рис. 7.2.1. Осадки на внутренних поверхностях насосного фланца. Водозабор Академгородка, скважина № 8 (Покровский и др., 2002)

С генетических позиций осадки, образующиеся в системах водоснабжения, представляют собой природно-техногенные гидрогенные минеральные новообразования осадочного типа, что предопределяет методику и методы их исследований, в ходе которых необходимо изучать не только состав осадков, но и гидрогеохимические условия, и технические аспекты формирования осадкообразующей среды. На технологическом оборудовании водозаборов формируются минеральные новообразования *двух морфологических типов*: бесструктурные охристые массы и минеральные агрегаты, обладающие жестким структурированным каркасом, – оолиты (рис. 7.2.2). Существенных генетических различий между выделенными типами осадков нет: и те и другие обязаны происхождением изменению физико-химических условий среды, в которой они формируются. Морфологические же особенности связаны, главным образом, с гидродинамической обстановкой осадконакопления.

Пространственная организация вещества имеет параметры структуры коагуляционного типа. Экспериментальные и натурные исследования свидетельствуют, что установленные в оолитах волокнистая, колломорфная, колломорфно-глобулярная и глобулярная микроструктуры формируются последовательно как звенья единой эволюционной цепи осаждения и преобразования минерального вещества (рис. 7.2.3).

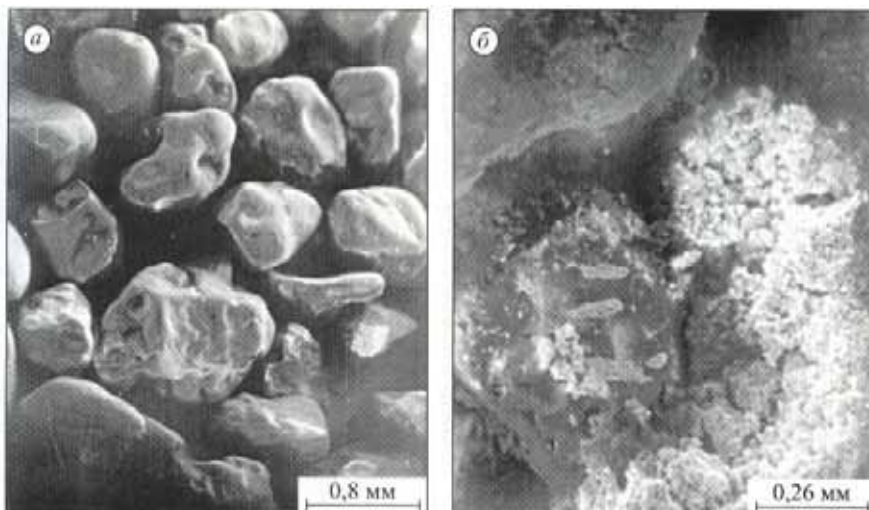


Рис. 7.2.2. Оолиты из фильтра, проработавшего 5 лет: а – общий вид; б – поперечный разрез оолита. Водозабор Академгородка, фильтр № 5 (Покровский и др., 2002)

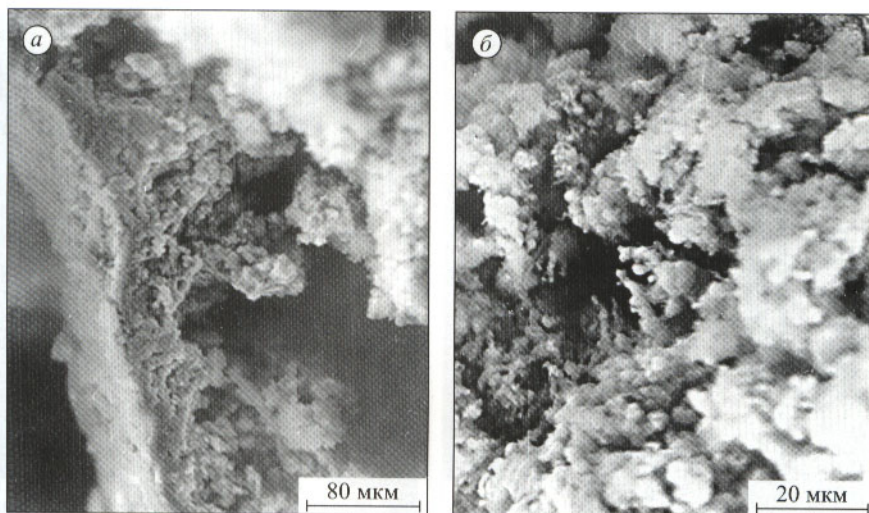


Рис. 7.2.3. Строение поверхности (а) и колломорфно-глобулярная микроструктура (б) оолитов. Водозабор Академгородка, фильтр № 5 (Покровский и др., 2002)

Среди факторов, определяющих характер минеральных новообразований, основную роль играет геохимическая специализация подземных вод продуктивных водоносных горизонтов: структурно-вещественный

состав осадков отражает не только принадлежность к определенной гидрогеохимической провинции и ландшафтно-климатическую зональность, но и наиболее существенные различия химического состава подземных вод основных стратификационных подразделений.

В осадках на оборудовании большинства скважин водозабора Академгородка существенно преобладают железистые окисные и гидроокисные минералы (от 45 до 60 %) – ферригидрит, гетит, реже гематит (рис. 7.2.4). В меньших, но примерно в равных долях определяются минералы: фосфатные, представленные вивианитом, скорзалитом и штрэнгитом (от 2 до 15 %); глинистые, представленные каолинитом (от 6 до 12 %); карбонатные, представленные кальцитом и сидеритом (от 3 до 10 % от общей массы). Доля органических минералов незначительна и составляет 3...5 %.

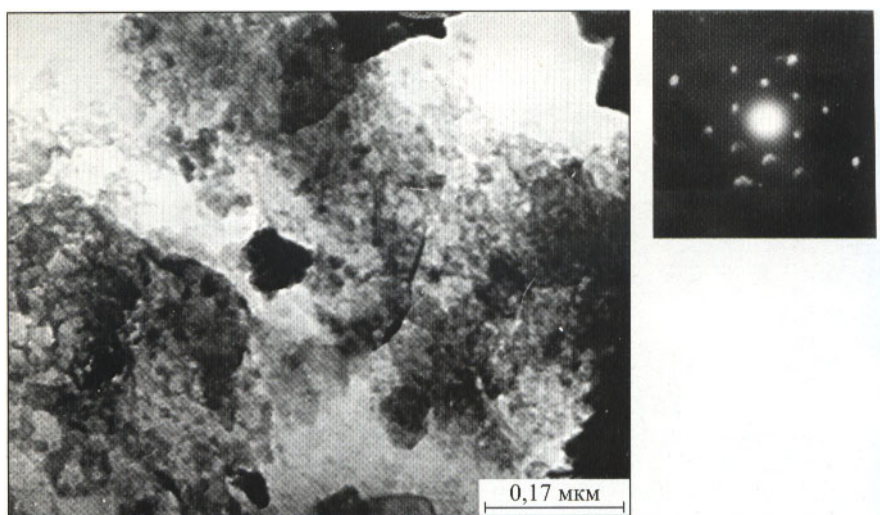


Рис. 7.2.4. Ферригидрит и развивающийся по нему гематит. Микродифракционная картина агрегата. Экспериментальные условия (48 суток в проточной воде, прошедшей упрощенную аэрацию). Томский водозабор (Покровский и др., 2002)

Что касается утилизации осадков, образующихся при водоподготовке, то, несмотря на существующие регламенты их обработки, состояние проблемы в настоящее время далеко от совершенства. Зачастую осадки просто сбрасываются на рельеф или в канализацию, что неблагоприятно сказывается как на экологической обстановке, так и на состоянии канализационных сетей. В то же время существуют, хотя и немногочисленные, предложения по использованию осадков в качестве сырьевого компонента в металлургической промышленности (реализовано в странах Скандинавии), при производстве шпаклевок, мастик, гипсолиста, кладочных растворов и бетонов, выпуске портландцемента, для опудривания гранул при производстве керамзита, создания защит-

ного жаростойкого покрытия поддонов и изложниц. Разработана технология получения сурикоподобного пигмента и краски на его основе из осадков водозабора г. Томска.

Сотрудниками МП «Томскводоканал» рассматривается возможность применения осадков в качестве удобрений и биодобавок в корм для скота. Слоистый минерал бузерит, обнаруженный в минеральных новообразованиях на зернистых фильтрах водозабора Академгородка, в определенных условиях, отвечающих температурным интервалам фазовых переходов, может приобретать свойство ионной сверхпроводимости и найти применение в электротехнике. В этой связи нам представляется целесообразным при разведке месторождений производить оценку не только эксплуатационных запасов подземных вод, но и содержащихся в них запасов минерального сырья.

Реализация этих предложений сдерживается низкой экономической рентабельностью, технологическими сложностями выделения твердой составляющей из промывных вод, слабой изученностью потребительских свойств минеральной фазы. В то же время следует заметить, что задачей использования осадков является лишь получение дополнительных выгод при решении экологических проблем, а не прямой экономический эффект, который, однако, при условии преодоления ряда технических сложностей может оказаться достаточно высоким (Покровский и др., 2002).

В процессе проведения опытно-методических работ сотрудниками кафедры геоэкологии и геохимии Томского политехнического университета были отобраны солевые отложения (накипь) из посуды жителей населённых пунктов юга Томской области. Данные образования представляют собой многомесячные или, возможно, многолетние солевые образования из питьевой воды, возникающие при её кипячении в нагревательных приборах (чайниках, кастрюлях и т. д.) (рис. 7.2.5). В настоящее время хозяйственно-питьевое водоснабжение как городских, так и сельских населённых пунктов области базируется на эксплуатации месторождений подземных вод водоносных комплексов неоген-четвертичных, палеогеновых, меловых и палеозойских отложений. Интенсивно эксплуатируются, в том числе и крупными водозаборами, комплексы палеогеновых и палеозойских образований (Язиков, 2006).

Использование подземных вод неоген-четвертичных отложений ограничено, а воды меловых отложений обеспечивают, главным образом, нужды производственно-технического водоснабжения (Покровский и др., 2002). Основой водоснабжения Томской области является водоносный комплекс палеогеновых отложений, развитых практически по всей территории Западно-Сибирской плиты (Ресурсы пресных..., 1991).

По мнению Л.П. Рихванова, Е.Г. Язикова и др. накипь отражает качество используемых питьевых вод, и эта среда является весьма индикаторной (Рихванов, 1997; Язиков, 2006; Язиков и др., 2009). Отбор проб проводился из посуды для кипячения воды (преимущественно эмалированные чайники). Образование накипи на поверхности теплообменной аппаратуры по своей физико-химической природе является сложным процессом кристаллизации, состоящим из трёх основных стадий: достижение состояния перенасыщения, образование центров кристаллизации и рост кристаллов. Кристаллизация – типичный пример фазового перехода, сопровождающийся изменением агрегатного состояния вещества, что приводит к образованию твердой фазы в растворах.

Движущей силой процесса кристаллизации и первопричиной является перенасыщение, то есть превышение фактической концентрации кристаллизующегося вещества над его равновесной концентрацией в данных условиях.

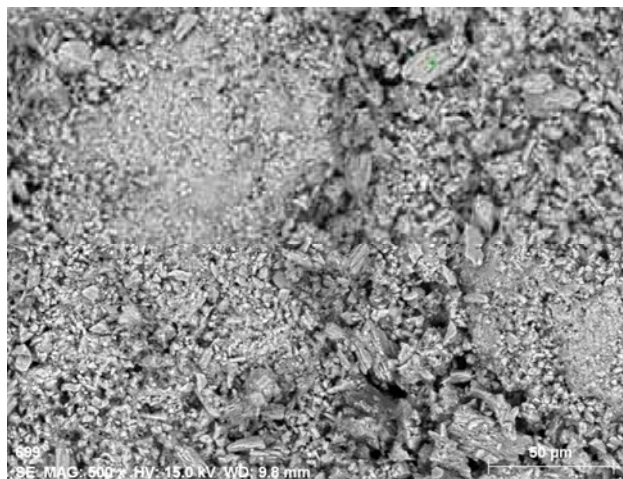


Рис. 7.2.5. Общий вид накипи с эмалированного чайника (результаты электронной микроскопии)

При кипении воды в результате испарения концентрация ионов постепенно возрастает и по истечении определённого времени достигается состояние перенасыщения. Дальнейшее увеличение концентрации этих ионов приводит к выделению из раствора мельчайших кристалликов – центров кристаллизации, являющихся основой будущей накипи. Образование центров кристаллизации наиболее интенсивно происходит в пристенном слое из-за большой концентрации солей, которая здесь достигается вследствие более интенсивного парообразования. Далее процесс кристаллизации сопровождается ростом кристаллов, который происходит в двух направлениях: во-первых, выделение твёрдой фазы непосредственно на поверхности нагрева с образованием накипи и, во-

вторых, выделение твёрдой фазы в объёме воды в виде мельчайших кристалликов, затем укрупняющихся и образующих шлам. Исходя из теории электролитической диссоциации, применительно к процессу кристаллизации существует утверждение о том, что в растворе, состоящем из любого набора ионов, в первую очередь будет кристаллизоваться та соль, которая имеет самое низкое произведение растворимости (растворимость) в данных термодинамических условиях. Соответственно, в обычных условиях основной солью, кристаллизующейся на поверхности теплообменной температуры, является карбонат кальция, практически всегда содержащийся в воде природных источников. С ростом температуры растворимость карбоната кальция (CaCO_3) не растёт, как у большинства солей, а снижается (Gromoglasov et al, 1990). Карбонат кальция – главный виновник появления накипи. Он может кристаллизоваться в двух модификациях: кальцит и арагонит. У арагонита более высокая растворимость, ниже адгезия (прилипание) со сталью и ниже когезия (слипание) между кристаллами. То есть арагонит, даже после кристаллизации на поверхности, будет уноситься потоком жидкости в виде отдельных кристаллов.

Накипь вод Томской области представляет собой по существу карбонатные образования. По данным рентгенофазового анализа отдельных проб установлено, что основная масса накипи представлена кальцитом и арагонитом (табл. 7.2.1).

Таблица 7.2.1

Минеральный состав накипи из посуды жителей Томской области по данным рентгенофазового анализа (Язиков, 2006)

Место отбора проб	Минеральный состав
с. Кижирово, Томский район	Кальцит, Mn-кальцит, арагонит
с. Кижирово, Томский район	Кальцит, арагонит
с. Чёрная Речка, Юкса, Томский район	Кальцит, Mn-кальцит
г. Томск	Mn-кальцит
Томская область	Кальцит

Примечание. Рентгенофазовый анализ выполнен на ДРОН-3М и ДРОН-2 в ТПУ.

В результате изучения темы «Минеральные новообразования в паровых котлах электростанций и системах водопользования» предлагается выполнить лабораторную работу на тему «Изучение минерального состава накипи питьевых вод».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В предлагаемом учебном пособии раскрыты некоторые результаты исследований в области двух новых научных направлений – минералогии техногенеза и экологической минералогии.

Предлагаемое учебное пособие является попыткой охарактеризовать процессы техногенного минералообразования на территориях угледобывающих, горнопромышленных, металлургических, топливно-энергетических комплексов; описать состав техногенных отложений в нефтегазопромышленном оборудовании, в паровых котлах электростанций и системах питьевого водопользования, а также показать способы геоэкологической оценки урбанизированных территорий по составу техногенных минеральных образований в почвах и пылеаэрозолях с использованием как литературных данных, так и личных наблюдений авторов.

Результаты исследования в области минералогии техногенеза необходимы для разработки способов рационального использования отходов минерально-сырьевого комплекса в народном хозяйстве, а также для принятия мер по охране окружающей среды в зоне размещения угледобывающих предприятий, горнопромышленных, нефтегазодобывающих комплексов и других технических объектов. Защита среды обитания от последствий деятельности человека приобретает первостепенное значение, а изучение техногенного минералообразования имеет особое значение в решении задач охраны окружающей среды на данных территориях.

С помощью экоминералогической оценки территорий получают достоверные сведения о формах концентрации токсикантов в твердофазном состоянии, выясняется природа неблагоприятного очага, и в зависимости от этого принимается правильное управленческое решение относительно использования данной территории или её реабилитации.

Авторы надеются, что данное пособие будет весьма полезно студентам, слушателям институтов повышения квалификации, специалистам-практикам при анализе загрязнений объектов окружающей среды, вторичной переработке отходов производства и экспертизе проектов работ.

Все критические замечания и пожелания мы с благодарностью примем по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, Томский политехнический университет, кафедра геоэкологии и геохимии.

Тел./Факс: (3822)418910, e-mail: talovskaj@yandex.ru

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Августинник А.И. Керамика. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Стройиздат, 1975. – 592 с.
2. Азарова С.В. Отходы горно-добывающих предприятий и комплексная оценка их опасности для окружающей среды (на примере объектов Республики Хакасия): дис. ... канд. геолого-минерал. наук: 25.00.36 / Азарова Светлана Валерьевна. – Томск, 2005. – 235 с.
3. Акользин П.А. Предупреждение коррозии оборудования технического водо- и теплоснабжения. – М.: Металлургия, 1988. – 94 с.
4. Антипин Ю.В. Борьба с отложениями гипса в скважинах // Нефтяное хозяйство. – 1987. – № 11. – С. 52–55.
5. Аншиц А.Г. Выделение магнитных микросфер постоянного состава из энергетических зол и изучение их физико-химических свойств / А.Г. Аншиц, В.А. Низов, Е.В. Кондратенко // Химия в интересах устойчивого развития. – 1999. – № 7. – С. 105–118.
6. Аэрозоли в природных планшетах Сибири / А.П. Бояркина, В.В. Байковский, Н.В. Васильев [и др.]. – Томск: Изд-во ТГУ, 1993. – 157 с.
7. Аэрозоли Сибири / И.С. Андреева и др.; отв. ред. К.П. Куценогий; Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т химической кинетики и горения [и др.]. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006. – 548 с.
8. Бихар М. Основные проблемы процесса кипения жидкости, недогретой до температуры насыщения, при наличии и отсутствии растворенных газов / М. Бихар, М. Курто, Р. Рик, Р. Семери. – М.: Мир, 1970. – 150 с.
9. Будников П.П. Реакции в смесях твердых веществ / П.П. Будников, А.М. Гистлиг. – М.: Стройиздат, 1971. – 546 с.
10. Василенко В.Н. Мониторинг загрязнения снежного покрова / В.Н. Василенко, И.М. Назаров, Ш.Д. Фридман. – Л.: Гидрометеоздат, 1985. – 185 с.
11. Вернадский В.И. Несколько слов о ноосфере // Успехи биологии. – 1944. – Т. 18. – Вып. 2. – С. 113–120.
12. Виноградов Б.Н. Петрография искусственных пористых заполнителей. – М.: Стройиздат, 1971. – 188 с.
13. Войтеховский Ю.Л. К минералогии гипергенеза Пирротинового ущелья // Минералогия техногенеза – 2007. – Миасс: ИМин УрО РАН, 2007. – С. 64–69.

14. Воробьева А.И. Атмосферные загрязнения Томска и их влияние на здоровье населения / А.И. Воробьева, М.А. Медведев, Л.П. Волкотруб, М.В. Васильева. – Томск: Изд-во Томского ун-та, 1992. – 192 с.
15. Гавриленко В.В. Экологическая минералогия и экологическая геохимия в структуре эколого-геологических исследований и образования // Проблемы экологической минералогии и геохимии: тез. докл. годового собр. Минерал. общ. РАН, г. Санкт-Петербург, 21–23 мая 1997 г. – Санкт-Петербург: Изд-во СПГУ, 1997. – С. 17–18.
16. Генезис и свойства минеральных компонентов углей / И.А. Коробецкий, М.Я. Шпирт. – Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1998. – 227 с.
17. Геохимия окружающей среды / Ю.Е. Саев, Б.А. Ревич, Е.П. Янин [и др.]. – М.: Недра, 1990. – 335 с.
18. Глаголев Е.Б. Генетическая классификация техногенных минеральных образований // Всероссийская научная конференция. Годичное собрание РМО. – 2008. – С. 103–107.
19. Глаголев Е.Б. Современное образование кремния и минералов кремнезёма // Кварц и кремнезём. – Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 2004. – С. 3–5.
20. Годовиков А.А. Минералогия. – М.: Недра, 1983. – 2-е изд. – 647 с.
21. Голева Р.В. Минералого-геохимические исследования нахождения токсичных веществ в природных и техногенных аномалиях для оценки их экологической опасности. Методические рекомендации / Р.В. Голева, И.И. Куприянова [и др.]. – М.: ВИМС, 1997. – 41 с.
22. Голева Р.В. Принципы разбраковки токсичных природных и техногенных геохимических аномалий / Р.В. Голева, А.С. Ключков, А.П. Пронин // Сб. «Геоэкологические исследования и охрана недр». – М.: АО Геоинформмарк, 1994. – Вып. 3. – С. 33–38.
23. Голева Р.В. Экологическая минералогия – новое научное направление в геоэкологии (становление, перспективы развития). – М.: Изд-во ВИМС, 2007. – 36 с.
24. Голубев В.С. Динамика эндогенного рудообразования / В.С. Голубев, В.И. Шарапов. – М.: Недра, 1974. – 236 с.
25. Грин Х. Аэрозоли – пыли, дымы и туманы / Х. Грин, В. Лейн. – Л.: Изд-во «Химия», 1972. – 428 с.
26. Давчева-Илчева Н. Техногенные аспекты экоминералогии // Вестник Российской академии наук, 1993. – № 4. – Т. 63. – С. 341–344.
27. Довгопол В.И. Использование шлаков черной металлургии. – М.: Металлургия, 1978. – 168 с.

28. Емлин Е.Ф. Техногенез колчеданных месторождений Урала. – Свердловск: Изд. Уральского университета, 1991. – 256 с.
29. Ершов В.В. Минеральный состав солевых отложений в нефтепромысловом оборудовании / В.В. Ершов, С.С. Потапов, Б.В. Чесноков. – Свердловск: УрО АН СССР, 1989. – 56 с.
30. Жило Н.Л. Формирование и свойства доменных шлаков. – М.: Металлургия, 1974. – 120 с.
31. Жорняк Л.В. Эколого-геохимическая оценка территории г. Томска по данным изучения почв: Дис... канд. геол.-минерал. наук: 25.00.36 / Жорняк Лина Владимировна; Том. политехн. ун-т. – Томск, 2009. – 205 с.
32. Заворин А.С. Проявления свойств минеральной части углей в паровых котлах. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 1998. – 221 с.
33. Защита газопроводов нефтяных промыслов от сероводородной коррозии / Э.М. Гутман, М.Д. Гетманский, О.В. Клапчук [и др.]. – М.: Недра, 1988. – 220 с.
34. Иванов А.В. Космические шарики в нижнепермских соляных отложениях / А.В. Иванов, К.П. Флоренский // Геохимия. – 1968. – № 4. – С. 483–485.
35. Ивановский В.Н. Прогнозирование как способ борьбы с солеотложением солей в скважинах, оборудованных электроцентробежными насосами / В.Н. Ивановский, А.А. Сабиров, Ю.А. Донской, С.Б. Якимов // Нефтяное хозяйство. – 2009. – № 6. – С. 73–75.
36. Йовчев М. Коррозия теплоэнергетического и ядерно-энергетического оборудования. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 223 с.
37. Кабанов М.В. Рассеяние оптических волн дисперсными системами. Атмосферный аэрозоль / М.В. Кабанов, М.В. Панченко. – Томск: Издание Томского филиала СО АН СССР, 1984. – Ч. III. – 189 с.
38. Каздым А.А. Техногенные минералы культурных слоев города // Сб. «Минералогия техногенеза – 2001». – Миасс: ИМин Уро РАН, 2001. – С. 40–61.
39. Кащавцев В.Е. Предупреждение солеобразования при добыче нефти / В.Е. Кащавцев, Ю.П. Гаттенберг, С.Ф. Люшин. – М.: Недра, 1985 – 215 с.
40. Кащавцев В.Е. Солеобразование при добыче нефти / В.Е. Кащавцев, И.Т. Мищенко. – М.: Орбита-М, 2004. – 200 с.
41. Кизильштейн Л.Я. Алюмосиликатные микросферы золы пылеугольного сжигания углей / Л.Я. Кизильштейн, А.Л. Шпицглюз, В.Г. Рылов // Химия твердого топлива. – 1987. – № 6. – С. 122–126.

42. Кизильштейн Л.Я. Компоненты зол и шлаков ТЭС / Л.Я. Кизильштейн, Н.В. Дубов, А.Л. Шпицглюз, С.Г. Парада. – М.: Энергоатомиздат, 1995. – 176 с.
43. Кизильштейн Л.Я. Магнетитовые микрошарики из золы-уноса пыле-угольного сжигания углей на ТЭС / Л.Я. Кизильштейн, А.С. Калашников // Химия твердого топлива. – 1991. – № 6. – С. 128–134.
44. Кизильштейн Л.Я. Экогеохимия элементов-примесей в углях. – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ, 2002. – 296 с.
45. Кузнецов Н.П. Осадкообразование в системе поддержания пластового давления // Минералогия техногенеза и минерально-сырьевые комплексы Урала: сб. науч. тр. – Свердловск: УрО АН СССР, 1988. – С. 60–62.
46. Лапин В.В. Петрография металлургических и топливных шлаков. – М.: Изд. АН СССР, 1956. – 322 с.
47. Леонова И.Б. Минеральные формы мышьяка и селена в фумаролах горящих отходов Беловского цинкового завода // Минералогия техногенеза – 2002. – Миасс: ИМин УрО РАН, 2002. – С. 52–58.
48. Летувнинкас А.И. Антропогенные геохимические аномалии и природная среда: учебное пособие. – Томск: Изд-во НТЛ, 2002. – 290 с.
49. Люшин С.Ф. Отложение неорганических солей в скважинах, призабойной зоне пласта и методы их предотвращения / С.Ф. Люшин, А.А. Глазков, Г.В. Галеева [и др.]. – М.: ВНИИОЭНГ, 1983. – 100 с.
50. Лялина Л.Б. Минеральные отложения в нефтепромысловом оборудовании и возможные способы борьбы с ними // Минералогия техногенеза и минерально-сырьевые комплексы Урала: сб. науч. тр. – Свердловск: УрО АН СССР, 1988. – С. 56–59.
51. Макаров А.Б. Главные типы техногенно-минеральных месторождений Урала: монография. – Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2006. – 206 с.
52. Манькина Н.Н. Исследование условий образования железисто-окисных отложений // Теплоэнергетика. – 1960. – С. 8–12.
53. Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения территории городов химическими элементами. – М.: ИМГРЭ, 1982. – 112 с.
54. Методы борьбы с отложением солей / Н.С. Маринин, Г.М. Ярышев, С.А. Михайлов [и др.]. – М.: ВНИИОЭНГ, 1980 – 56 с.
55. Минералогия техногенеза и минерально-сырьевые комплексы Урала: сб. науч. трудов. – Свердловск: УрО АН СССР, 1988. – 150 с.
56. Михайлов С.А. Влияние ингибиторов солеотложения на растворимость и кристаллизацию карбоната кальция / С.А. Михайлов, Э.С. Плигина, В.В. Чирятьева // Добыча нефти в условиях интенсификации и освоения месторождений Западной Сибири. – Тюмень, 1987. – С. 85–90.

57. Назаров И.М. Использование сетевых снегосъемок для изучения загрязнения снежного покрова / И.М. Назаров, Ш.Д. Фридман, О.С. Ренне // Метеорология и гидрология. – 1978. – № 7. – С. 74–78.
58. Неоминерализация горящих угольных отвалов Донбасса / Б.С. Панов, Ю.А. Проскурня, В.С. Мельников, Е.Е. Гречановская // Минералогический журнал. – 2000. – Т. 22. – № 4. – С. 37–46.
59. Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна / Б.В. Чесноков, Л.Ф. Баженова, Е.П. Щербакова, Т.А. Михаль, Т.Н. Дерябина // Минералогия техногенеза и минерально-сырьевые комплексы Урала: сб. науч. тр. – Свердловск: УрО АН СССР, 1988. – С. 5–31.
60. Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (сообщение второе) / Б.В. Чесноков, Л.Ф. Баженова, Е.П. Щербакова, Т.А. Михаль, Т.Н. Дерябина // Новые данные по минералогии эндогенных месторождений и зон техногенеза Урала: сб. науч. тр. – Свердловск: УрО РАН, 1991. – С. 5–14.
61. Оболенцев Р.Д. Сераорганические соединения нефтей Урало-Поволжья и Сибири / Р.Д. Оболенцев, А.Я. Байкова. – М.: Наука, 1973. – 264 с.
62. Панов Б.С., Проскурня Ю.А. Особенности генезиса некоторых техногенных минералов горящих отвалов угольных шахт Донбасса // Труды ДонГТУ. Сер. горно-геологическая – 2000. – № 2. – С. 141–145.
63. Панов Б.С. Некоторые вопросы экологической минералогии Донецкого бассейна // Минералогический журнал. – 1993. – Т. 15. – № 6. – С. 43–50.
64. Пат. 2229737 Российская Федерация, МПК⁷ G 01 V 9/00. Способ определения загрязненности снегового покрова техногенными компонентами / Язиков Е.Г., Шатилов А.Ю., Таловская А.В.; заявитель и патентообладатель Томский политехн. ун-т. – № 2002127851; заявл. 17.10.2002; опубл. 27.05.2004.
65. Пат. 2229738 Российская Федерация, МПК⁷ G 01 V 9/00. Способ определения загрязненности почвенного покрова техногенными компонентами / Язиков Е.Г., Шатилов А.Ю., Багазий Т.В.; заявитель и патентообладатель Томский политехн. ун-т. – № 2002127854; заявл. 17.10.2002; опубл. 27.05.2004.
66. Перекупка А.Г. Эффективность и перспективы применения многокомплексных смесей ингибиторов солеотложения / А.Г. Перекупка, Ю.С. Елизарова // Нефтяное хозяйство. – М., 2003. – № 6. – С. 82–84.
67. Перельман А.И. Геохимия. – М.: Высшая школа, 1979. – 423 с.
68. Перепелицын В.А. Основы технической минералогии и петрографии: учебное пособие для вузов. – М.: Недра, 1987. – 255 с.

69. Пирогенный метаморфизм / Э.В. Сокол [и др.]; под ред. Г.Г. Лепезина; Институт минералогии и петрографии. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – 284 с.

70. Покровский Д.С. Минеральные новообразования на водозаборах Томской области / Д.С. Покровский, Е.М. Дутова [и др.]. – Томск: Изд-во НТЛ, 2002. – 176 с.

71. Потапов С.С. Геологическая позиция, химический состав и спектроскопические особенности тенгизитов – индикаторов специфических высокотемпературных техногенных процессов / Минералогия техногенеза – 2001. – Миасс: ИМин УрО РАН, 2001. – С. 77–87.

72. Потапов С.С. Минералогия техногенеза в решении экологических проблем на нефтяных месторождениях // Проблемы экологической минералогии и геохимии: тез. докл. годового собр. Минерал. общ. РАН, г. Санкт-Петербург, 21–23 мая 1997 г. – СПб.: Изд-во СПГУ, 1997. – С. 72–73.

73. Потапов С.С. Минеральный состав и причины солеотложения и коррозии в нефтепромысловом оборудовании // Новые данные по минералогии эндогенных месторождений и зон техногенеза Урала: сб. науч. тр. – Свердловск: УрО РАН, 1991. – С. 106–112.

74. Потапов С.С. Солевые отложения в нефтегазопромысловом оборудовании: обзор направлений исследований, преимущества минералогического подхода // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. – Екатеринбург: УГГГА, 1994. – № 9–10. – С. 71–77.

75. Потапов С.С. К минералогии горелых отвалов Кизеловского угольного бассейна (Пермский край) / С.С. Потапов, Н.Г. Максимович // Седьмые Всероссийские научные чтения памяти ильменского минералога В.О. Полякова. – Миасс, 2006. – С. 56–67.

76. Природа, химический и фазовый состав энергетических зол челябинских углей / Э.В. Сокол, Н.В. Максимова, Е.Н. Нигматулина, А.Э. Френкель. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2001. – 107 с.

77. Пришивалко А.П. Человек в мире аэрозолей / А.П. Пришивалко, Л.Г. Астафьева. – Минск: Наука и техника, 1989. – 158 с.

78. Путеводитель по району геоэкологической практики в Хакасии: учебное пособие / Л.П. Рихванов, Е.Г. Языков, С.И. Арбузов, А.Ю. Шатилов, В.Г. Языков, В.М. Худяков. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – 91 с.

79. Рачев Х. Справочник по коррозии / Х. Рачев, С. Стефанова. – М.: Мир, 1982.

80. Реймерс Н.Ф. Экология (теории, законы, правила, принципы и гипотезы). – М.: Россия Молодая, 1994. – 367 с.

81. Ресурсы пресных и маломинерализованных подземных вод южной части Западно-Сибирского артезианского бассейна / И.М. Земскова, Ю.К. Смоленцев, М.П. Полканов [и др.]. – М.: Недра, 1991. – 262 с.
82. Рихванов Л.П. Общие и региональные проблемы радиоэкологии. – Томск: Изд-во ТПУ, 1997. – 384 с.
83. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. РД 52.04.186 № 2932–83. – М.: Госкомгидромет, 1991. – 693 с.
84. Саакян Л.С. Защита нефтегазопромыслового оборудования от коррозии / Л.С. Саакян, А.Л. Ефремов. – М.: Недра, 1982. – 231 с.
85. Савинкина М.А. Зола канско-ачинских бурых углей / М.А. Савинкина, А.Т. Логвиненко. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1979. – 148 с.
86. Саттарова Ф.М. Химический состав минеральных отложений, отобранных с оборудования нефтяных промыслов Татарии / Ф.М. Саттарова, Г.М. Нурмыхаметова // Минералогия техногенеза и минерально-сырьевые комплексы Урала: сб. науч. тр. – Свердловск: УрО АН СССР, 1988. – С. 49–55.
87. Сребродольский Б.И. О серноокислом разложении угленосных пород на самовозгорающихся терриконах Донбасса // Литология и полезные ископаемые, 1974. – № 6. – С. 137–139.
88. Стырикович М.А. Парогенераторы электростанций / М.А. Стырикович, И.Я. Катковская, Е.П. Серов. – М.: Энергия, 1966. – 230 с.
89. Таловская А.В. Оценка эколого-геохимического состояния районов г. Томска по данным изучения пылеаэрозолей: дис.... канд. геол.-минерал. наук: 25.00.36 / Таловская Анна Валерьевна; Том. политехн. ун-т. – Томск, 2008. – 185 с.
90. Теория и методология экологической геологии / под ред. В.Т. Трофимова. – М.: Изд-во МГУ, 1997. – 368 с.
91. Фекличев В.Г. Классификация производств и процессов, поставляющих в природу техногенные и условно техногенные минералы // Проблемы экологической минералогии и геохимии: тез. докл. годовичного собр. Минерал. общ. РАН, г. Санкт-Петербург, 21–23 мая 1997 г. – Санкт-Петербург: Изд-во СПГУ, 1997. – С. 27–28.
92. Фетт В. Атмосферная пыль. – М.: ИЛ, 1961. – 336 с.
93. Фоменко Е.В. Магнитные микросферулы постоянного состава и их каталитические свойства в реакциях окислительного превращения метана: автореф. дис.... канд. хим. наук. – Красноярск, 1998. – 22 с.
94. Худяков Б.П. Причины выпадения минералов из горячих водных растворов и газожидких смесей в морфологически осложненных участках труб паровых котлов и скважин // Нефтяное хозяйство, 2000. – Вып. 1. – С. 47–49.

95. Хоботова Э.Б. Исследование радиоактивных свойств доменного шлака / Э.Б. Хоботова, М.И. Уханёва, В.Н. Баумер, Ю.С. Калмыкова // Химическая технология. – 2002. – № 1. – С. 118–127.
96. Чайников В.В. Практика использования техногенных ресурсов черной и цветной металлургии в России и за рубежом / В.В. Чайников, Л.А. Крючкова. – М., 1994. – 30 с.
97. Чесноков Б.В. Минерализация «черных блоков» в горелых отвалах Челябинского угольного бассейна // Ежегодник-1986. Ин-т геологии и геохимии УНЦ АН СССР. – Свердловск, 1987. – С. 66–67.
98. Чесноков Б.В. Опыт минералогии техногенеза – 15 лет на горелых отвалах угольных шахт, разрезов и обогатительных фабрик Южного Урала // Уральский минералогический сборник. Вып. 7. – Миасс: Изд-во ИМин Уро РАН, 1999. – С. 138–167.
99. Чесноков Б.В. Особенности химизма негорелых и горелых пород отвалов Челябинского угольного бассейна / Б.В. Чесноков, Г.М. Горбунов, Г.И. Кизиллов, С.Е. Ефремов // Материалы к топоминералогии Урала. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1986. – С. 94–99.
100. Чесноков Б.В. Углеродизация карбонатов в горящих отвалах угольных шахт // Новые данные по минералогии эндогенных месторождений и зон техногенеза Урала: сб. науч. тр. – Свердловск: УрО РАН, 1991. – С. 103–105.
101. Чесноков Б.В., Щербакова В.П. Минералогия горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (опыт минералогии техногенеза). – М.: Наука, 1991. – 152 с.
102. Шанина С.Н. Аминокислоты в угольных породах Челябинского угольного бассейна / С.Н. Шанина, Е.П. Щербакова, М.Н. Маляричук, Т.Н. Мороз // Вестник. – 2007. – № 7. – С. 5–9.
103. Шатилов А.Ю. Вещественный состав и геохимическая характеристика атмосферных выпадений на территории Обского бассейна: автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – Томск, 2001. – 24 с.
104. Шелудяков Л.Н. Комплексная переработка силикатных отходов / Л.Н. Шелудяков, Э.А. Косьянов, Ю.А. Маркоренков. – Алма-Ата: Наука, КазССР, 1985. – 172 с.
105. Шкроб М.С. Водоподготовка / М.С. Шкроб, В.Ф. Вихрев. – М.; Л.: Изд-во «Энергия», 1966. – 416 с.
106. Шмачкова В.М. Современное образование золота / В.М. Шмачкова, Е.Б. Глаголев // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского. – Пермь: Изд-во ПГУ, 2007. – Вып. 10. – С. 123–130.

107. Шумовская Л.Г. Опыт АООТ «ВНИИНЕФТЕХИМ» по исследованию и применению современных лакокрасочных материалов для защиты от коррозии металлоконструкций, емкостного оборудования и трубопроводов на предприятиях добычи и переработки нефти / Л.Г. Шумовская, В.В. Бурлов, А.Н. Шадрин // Нефтепереработка и нефтехимия. – М., 1999. – № 8. – С. 22–24.

108. Экологическое состояние территории России: учеб. пособие для студ. высш. пед. учеб. заведений / под ред. С.А. Ушакова, Я.Г. Каца. – М.: Издательский центр «Академия», 2002. – 128 с.

109. Экология Северного промышленного узла г. Томска. Проблемы и решения / под редакцией А.М. Адама. – Томск: Изд-во ТГУ, 1994. – 260 с.

110. Эксплуатация систем водоснабжения, канализации и газоснабжения: справочник / под ред. В.Д. Дмитриева, Б.Г. Мишукова. – 3-е изд., 1988. – 383 с.

111. Юдович Я.Э. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях / Я.Э. Юдович, М.П. Кетрис. – Екатеринбург: УРО РАН, 2005. – 655 с.

112. Юнге Х. Химический состав и радиоактивность атмосферы. – М.: Мир, 1965. – 424 с.

113. Язиков Е.Г. Минералого-геохимический состав природно-техногенной составляющей почв Томской агропромышленной агломерации / Е.Г. Язиков, Р.В. Голева, Л.П. Рихванов, В.Т. Дубинчук [и др.] // Сибирский экологический журнал. – 2006. – № 3. – С. 315–324.

114. Язиков Е.Г. Минеральный состав пылеаэрозольных выпадений снегового покрова Томской агропромышленной агломерации / Е.Г. Язиков, Р.В. Голева, Л.П. Рихванов [и др.] // Записки Всероссийского минералогического общества. – 2004. – № 5. – С. 69–78.

115. Язиков Е.Г. Особенности элементного состава солевых образований питьевых вод юга Томской области / Е.Г. Язиков, Л.П. Рихванов, Н.В. Барановская, Е.П. Янкович // Геоэкология. – 2009. – № 4. – С. 375–381.

116. Язиков Е.Г. Содержание радиоактивных и редкоземельных элементов в аэрозольных выпадениях снегового покрова различных территорий Западной Сибири / Е.Г. Язиков, Л.П. Рихванов // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: мат. Международ. конф., 22–24 мая 1996 г., Томск. – Томск: Изд-во ТПУ, 1996. – С. 312–316.

117. Язиков Е.Г. Состав техногенных составляющих в снеговом покрове по данным микрорентгеноспектрального анализа / Е.Г. Язиков, А.Ю. Шатилов [и др.] // Вестник ТГУ. Проблемы геологии и географии Сибири. – 2003. – Приложение № 3 (V). – С. 237–239.

118. Язиков Е.Г. Экогеохимия урбанизированных территорий юга Западной Сибири: дис. ... докт. геол.-минерал. наук: 25.00.36 / Язиков Егор Григорьевич; Том. политехн. ун-т. – Томск, 2006. – 423 с.
119. Яхонтова Л.К. Основы минералогии гипергенеза: учеб. пособие / Л.К. Яхонтова, В.П. Зверева. – Владивосток: Дальнаука, 2000. – 331 с.
120. Deng Y., et al. Cancrenite and sodalite formation in the presence Cs, K, Mg, Ca, Sr in Hanford tank waste simulates // *Appl. Geochem.* – 2006. – V. 21. – № 12. – P. 2049–2063.
121. Gromoglasov A.A. Water preparation: processes and devices / A.A. Gromoglasov, A.F. Kopylov, A.P. Pilschikov. – Moscow: Energoatomizdat, 1990.
122. Ram L.C. Mossbauer spectroscopic studies on the transformations of iron-bearing minerals during combustion of coals: Correlation with fouling and slagging / L.C. Ram, P.S.M. Tripathi, S.P. Mishra // *Fuel Proc. Technol.* – 1995. – V. 42. – P. 47–60.
123. Reed S.J.B. Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology. – Cambridge university press, 2005. – 206 p.
124. Sheredan P.J. Characterization of aircraft-collected particles present in the Arctic aerosol; Alaskan Arctic, spring 1983 / P.J. Sheredan, I.H. Muselman // *Atmospheric Environment.* – 1985. – V. 19. – P. 2159–2166.
125. Vassilev S.V. Mineralogy of combustion wastes from coal-fired power station / S.V. Vassilev, C.G. Vassileva / *Fuel Proc. Technol.* – 1996. – V. 47. – P. 261–280.
126. URL: <http://www.fegi.ru/Primorye/Geology/taras2.htm>

Лабораторная работа № 1
«Изучение вещественного состава пробы
твёрдого осадка снега»

Цель и задачи

Цель предлагаемой работы – закрепить теоретические знания, которые были изложены в курсе «Минералогия техногенных образований» и получить практические навыки определения техногенных и природных минеральных образований в пробах твёрдого осадка снега.

В задачи исследования входят: проработка теоретического материала; отбор проб снега; изучение вещественного состава пробы твёрдого осадка снега; разделение пробы на магнитную и электромагнитную фракции. Материалом для исследования являются реальные пробы, отобранные на территории различных урбанизированных районов в ходе проведения научно-исследовательских и хозяйственных работ на данных территориях. Кроме этого, материалом для работы могут являться конкретные пробы, отобранные самостоятельно студентами.

Вариант задачи выбирается для студентов очного обучения по номеру в списке группы, а заочного – по номеру зачетной книжки (табл. 1).

Таблица 1

Номера проб для студентов очного и заочного обучения

Вар.	Характеристика пробы	Вар.	Характеристика пробы
1	Советский район г. Томска	11	с. Моряковка (Томский район Томской области)
2	Октябрьский район г. Томска	12	с. Лучаново (Томский район Томской области)
3	Кировский район г. Томска	13	с. Чернышевка (Томский район Томской области)
4	Ленинский район г. Томска	14	с. Наумовка (Томский район Томской области)
5	Лагерный Сад	15	с. Самусь (Томский район Томской области)
6	Район 17 корпуса ТПУ	16	с. Киреевск (70 км к югу от г. Томска)
7	Санитарно-защитная зона Томской ГРЭС-2	17	г. Северск
8	Академгородок	18	г. Междуреченск
9	с. Тимирязево (Томский район Томской области)	19	г. Павлодар (Республика Казахстан)
10	с. Джержинский (Томский район Томской области)	20	Тёйское месторождение (Республика Хакасия)

Схема исследования проб

I этап

1. Отбор проб снега.
2. Подготовка проб снега для анализа.
3. Магнитная и электромагнитная сепарация пробы твёрдого осадка снега.

II этап

1. Расчет пылевой нагрузки.
2. Микроскопическое исследование пробы твёрдого осадка снега.
3. Определение процентного содержания природных минеральных частиц, биогенной составляющей и техногенных образований в валовой пробе твёрдого осадка снега.
4. Определение процентного содержания техногенных образований в магнитной и электромагнитной фракциях.

На первом этапе необходимо самостоятельно отобрать снеговую пробу с территории конкретного объекта и подготовить её для анализа, либо использовать предложенный преподавателем материал. Отбор и подготовка пробы снега проводится согласно методическим рекомендациям, приводимых в работах В.Н. Василенко и др. (Василенко и др., 1995), И.М. Назарова и др. (Назаров и др., 1978), методическим рекомендациям ИМГРЭ (Методические..., 1982) и руководству по контролю загрязнения атмосферы (РД 52.04.186–89).

На втором этапе проводят расчет величины пылевой нагрузки (в мг/(м² · сут) или кг/(км² · сут)), по которой определяют степень загрязнения исследуемого участка территории.

Расчет пылевой нагрузки $P_{\text{п}}$ проводился по формуле 1:

$$P_{\text{п}} = P_0 / S \cdot t, \quad (1)$$

где P_0 – масса пыли в пробе (мг, кг); S – площадь шурфа (м², км²); t – время от начала снегостава (количество суток).

В практике используется следующая градация по среднесуточной пылевой нагрузке (Геохимия..., 1990):

- менее 250 – низкая степень загрязнения;
- 251...450 – средняя степень загрязнения;
- 451...850 – высокая степень загрязнения;
- более 850 – очень высокая степень загрязнения.

Для расчета пылевой нагрузки используют данные табл. 2.

Проводится детальное микроскопическое исследование пробы твёрдого осадка снега. Микроскопическое изучение проб проводят с помощью бинокулярного стереоскопического микроскопа (МБС-9 или Leica ZN 4D). Детальное изучение микрочастиц позволяет дать характе-

ристику частиц с определением цвета, блеска, твердости, прозрачности, формы и размеров частиц, характера поверхности, степени окатанности и окисленности.

Таблица 2

Данные по снеговому опробованию

№ п/п	Дата снегостава	День отбора пробы	Размер шурфа, см ²	Вес твердого осадка, г
1	21.11.2006	24.03.2007	40 × 45	1,09
2	21.11.2006	25.03.2007	30 × 32	1,08
3	21.11.2006	24.03.2007	35 × 30	0,79
4	21.11.2006	24.03.2007	35 × 40	1,39
5	21.11.2006	24.03.2007	30 × 30	0,72
6	01.11.2005	01.03.2006	50 × 50	0,7
7	05.11.2004	17.03.2005	80 × 80	2,03
8	21.11.2006	28.03.2007	30 × 30	0,28
9	01.11.2005	01.03.2006	50 × 50	1,31
10	29.11.1997	14.03.1998	30 × 30	0,3
11	20.10.1991	10.04.1999	50 × 50	0,7
12	10.11.1998	3.04.1992	40 × 40	0,3
13	01.11.2005	02.04.2006	70 × 60	0,76
14	01.11.2005	03.04.2006	50 × 45	2,1
15	01.11.2005	03.04.2006	60 × 60	1,7
16	08.11.2007	25.03.2008	75 × 50	0,2
17	20.10.1991	5.04.1992	30 × 25	2,1
18	13.11.1990	17.03.1991	25 × 25	1,52
19	28.11.2005	03.02.2006	1 × 1,5 м ²	1,7
20	25.11.2005	25.01.2006	1 × 1 м ²	2,2

В пробах твердого осадка снега встречаются природные минеральные (кварц, полевые шпаты, карбонаты и др.) и биогенные частицы (растительные остатки и др.), а также техногенные образования (сажа, шлак, зола, угольная пыль, металлические и алюмосиликатные микросферы и др.).

В пробах определяют процентное содержание всех типов природных минеральных, биогенных частиц и техногенных образований методом сравнения с эталонными кружками палетки С.А. Вахромеева таким образом, чтобы содержание всех частиц в сумме составляло 100 %. На основе этих данных определяют их содержание и соотношение (рис. 1).

Проводят изучение содержания техногенных образований в магнитной и электромагнитной фракциях.

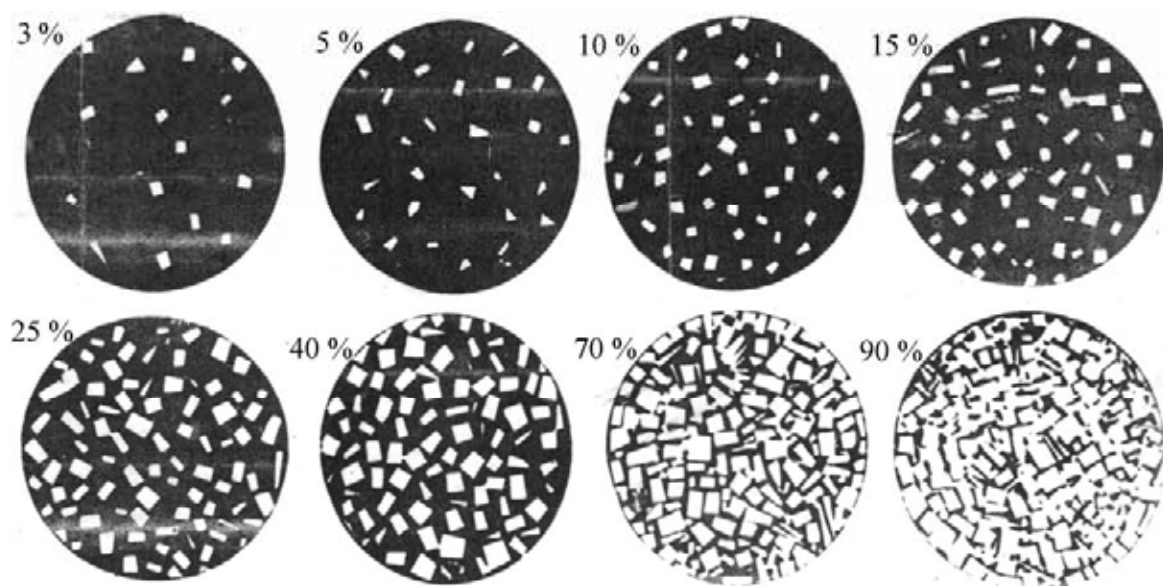


Рис. 1. Иллюстрации к сравнительному методу определения
(по С.А. Вахромееву)

Данные вещественного состава изучаемых проб сводятся в таблицы (табл. 3, 4).

Таблица 3

Вещественный состав пробы твердого осадка снега участка территории

Тип частиц	Содержание, %

Примечание. Сначала указываем природные минеральные и биогенные частицы, затем техногенные.

Таблица 4

Вещественный состав магнитной и электромагнитной фракций пробы твердого осадка снега (содержание, %)

Тип частиц	Магнитная фракция	Электромагнитная фракция

Содержание и оформление отчета

После выполнения лабораторной работы предоставляется отчет. Рукописный текст помещается на стандартных (297 × 210 мм) или нестандартных листах. Объем текста – 5–10 страниц.

Работа включает следующие разделы:

Введение.

1. Характеристика участка территории отбора проб.

2. Методы исследования.

3. Результаты исследования вещественного состава.

Заключение.

Список литературы.

Во введении необходимо указать цель работы, исходный материал и основные задачи исследования.

В первом разделе кратко дается характеристика природно-климатических и геоэкологических проблем участка района исследования.

Во втором разделе приводится характеристика отбора и пробоподготовки, а также методов исследования.

В третьем разделе приводятся результаты расчета пылевой нагрузки с определением степени загрязнения исследуемого участка территории. Перечисляются основные типы природных минеральных и биогенных частиц и техногенных образований с их характеристикой (цвет, прозрачность, размер, окатанность, источник поступления и др.). Приводятся фотографии или зарисовки всех типов частиц. Указывается соотношение природных минеральных, биогенных частиц и техногенных образований, результаты исследования магнитной и электромагнитной фракций, а также источники поступления природных минеральных и техногенных образований на территории исследования. Результаты исследования вещественного состава проб представляют в виде таблиц или гистограмм.

В заключении приводятся основные выводы по работе с описанием предложений по природоохранным мероприятиям.

В конце работы приводится список литературы, использованной в процессе выполнения работы.

Лабораторная работа № 2 «Изучение вещественного состава пробы почв»

Цель и задачи

Цель предлагаемой работы – закрепить теоретические знания, которые были изложены в курсе «Минералогия техногенных образований» и получить практические навыки определения техногенных и природных минеральных образований в почвах.

В задачи исследования входят: проработка теоретического материала, отбор проб почвы, изучение вещественного состава пробы почвы, разделение пробы на магнитную и электромагнитную фракции.

Материалом для исследования являются реальные пробы, отобранные на территории различных урбанизированных районов в ходе проведения научно-исследовательских и хозяйственных работ на данных территориях. Кроме этого, материалом для работы могут являться конкретные пробы, отобранные самостоятельно студентами.

Вариант задачи выбирается для студентов очного обучения по номеру в списке группы, а заочного – по номеру зачетной книжки (табл. 1).

Таблица 1

Номера проб для студентов очного и заочного обучения

Вар.	Характеристика пробы	Вар.	Характеристика пробы
1	Кировский район г. Томска	11	с. Петропавловка (Томский район Томской области)
2	Советский район г. Томска	12	с. Самусь (Томский район Томской области)
3	Октябрьский район г. Томска	13	с. Тимирязево (Томский район Томской области)
4	Ленинский район г. Томска	14	с. Поросино (Томский район Томской области)
5	Санитарно-защитная зона Томской ГРЭС-2	15	с. Лучаново (Томский район Томской области)
6	Санитарно-защитная зона Томского электролампового завода	16	База отдыха ТПУ
7	Санитарно-защитная зона Томского приборного завода	17	Заказник «Томский», 80 км к югу от г. Томска
8	Санитарно-защитная зона ОАО «Томский инструмент»	18	ОАО «Хакасразрезуголь» (Республика Хакасия)
9	Санитарно-защитная зона «Эмальобмоточное производство» ЗАО «Сибкабель»	19	г. Рубцовск
10	Санитарно-защитная зона Томского шпалопропиточного завода	20	г. Павлодар

Схема исследования проб

I этап

1. Отбор проб почв.
2. Подготовка проб почв для анализа.
3. Магнитная и электромагнитная сепарация пробы почвы.

II этап

1. Микроскопическое исследование пробы почвы.
2. Определение процентного содержания природных минеральных частиц, биогенной составляющей и техногенных образований в валовой пробе почвы.
4. Определение процентного содержания техногенных образований в магнитной и электромагнитной фракциях.
5. Составление таблицы по данным изучения вещественного состава пробы почвы.

На первом этапе необходимо самостоятельно отобрать пробу почвы с территории конкретного объекта и подготовить ее для анализа. Пробы почв отбираются из поверхностного слоя (0...10 см). Отбор и подготовку проб проводят согласно нормативным документам: ГОСТ 17.4.2.01–81, ГОСТ 17.4.3.01–83, ГОСТ 17.4.1.02–83, ГОСТ 17.4.4.02–84, ГОСТ 28168–89, а также методическим рекомендациям (Методические..., 1982; Ермохин и др., 1995) и требованиям к геолого-экологическим исследованиям и картографированию (Требования..., 1990).

На втором этапе проводят детальное микроскопическое исследование пробы почвы с помощью бинокулярного стереоскопического микроскопа (МБС-9 или Leica ZN 4D). Изучают частицы почвенной пробы, используя диагностические признаки (окраска, блеск, твердость, спайность, прозрачность, излом), определяя форму частиц, характер поверхности, степень окатанности и др.

В пробах почвы встречаются природные минеральные (кварц, полевые шпаты, карбонаты и др.) и биогенные частицы (растительные остатки и др.), а также техногенные образования (сажа, шлак, зола, угольная пыль, металлические микросферулы и др.). В пробах определяют процентное содержание всех типов природных минеральных, биогенных частиц и техногенных образований методом сравнения с эталонными кружками палетки С.А. Вахромеева таким образом, чтобы содержание всех частиц в сумме составляло 100 %. На основе этих данных определяют содержание и соотношение группы природных минеральных, биогенных частиц и техногенных образований (рис. 1).

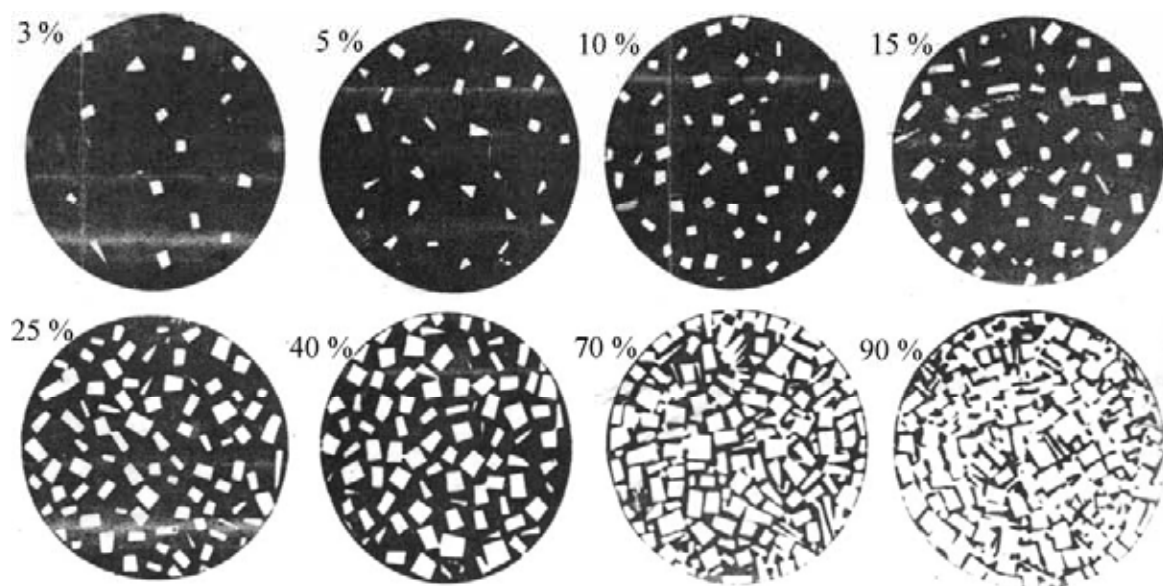


Рис. 1. Иллюстрации к сравнительному методу определения
(по С.А. Вахромееву)

Проводят изучение содержания техногенных образований в магнитной и электромагнитной фракциях.

Данные вещественного состава изучаемых проб сводятся в таблицы (табл. 2, 3).

Таблица 2

Вещественный состав пробы почвы участка территории

Тип частиц	Содержание, %

Примечание. Сначала указываем природные минеральные и биогенные частицы, затем техногенные.

Таблица 3

*Вещественный состав магнитной и электромагнитной фракций
пробы почвы (содержание, %)*

Тип частиц	Магнитная фракция	Электромагнитная фракция

Содержание и оформление отчета

После выполнения лабораторной работы предоставляется отчет. Рукописный текст помещается на стандартных (297 × 210 мм) или нестандартных листах. Объем текста – 5–10 страниц.

Работа включает следующие разделы:

Введение.

1. Характеристика участка территории отбора проб.

2. Методы исследования.

3. Результаты исследования вещественного состава.

Заключение.

Список литературы.

Во введении необходимо указать цель работы, исходный материал и основные задачи исследования.

В первом разделе кратко дается природно-климатическая характеристика и геоэкологические проблемы в районе исследования.

Во втором разделе приводится характеристика отбора, схема пробоподготовки, а также методы исследования.

В третьем разделе перечисляются основные типы природных минеральных и биогенных частиц, а также техногенных образований с их характеристикой (цвет, прозрачность, размер, окатанность, источник поступления). Приводятся фотографии или зарисовки всех типов частиц, содержащихся в пробе почвы. Представляются результаты по содержанию выявленных типов частиц. Характеризуется соотношение природных минеральных, биогенных и техногенных частиц в пробе. Приводятся результаты исследования магнитной и электромагнитной фракций. Указываются источники поступления техногенных образований на территории исследования. Результаты исследования вещественного состава проб представляют в виде таблиц или гистограмм.

В заключении приводятся основные выводы по работе с описанием предложений по природоохранным мероприятиям.

В конце работы приводится список литературы, использованной в процессе выполнения работы.

Учебное издание

ЯЗИКОВ Егор Григорьевич
ТАЛОВСКАЯ Анна Валерьевна
ЖОРНЯК Лина Владимировна

МИНЕРАЛОГИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

Учебное пособие

Научный редактор *доктор геолого-минералогических наук,*
профессор Л.П. Рихванов


Выпускающий редактор *Т.С. Савенкова*
Редактор *Д.В. Заремба*
Компьютерная верстка *В.П. Аршинова*
Дизайн обложки *Т.А. Фатеева*

Подписано к печати 05.08.2011. Формат 60×84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 9,3. Уч.-изд. л. 8,42.
Заказ 1074-11. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел/факс: +7 (3822) 56-35-35, www.tpu.ru