

УДК 549 : 614.841.47 : 549.76

Рейн ВЕСКИ, Елена ЩЕРБАКОВА, Людмила БАЖЕНОВА

АММОНИЕВО-СУЛЬФАТНАЯ ТЕХНОГЕННАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В ГОРЕЛЫХ ОТВАЛАХ МААРДУ

(Представил Ю. Канн)

Минералы, образующиеся в карьерах, отвалах, терриконах, шахтах и во многих других подобных геохимически активных зонах технической деятельности человека, считаются техногенными (в отличие от технических минералов заводского изготовления) и представляют собой объекты минералогии техногенеза [1]. Геохимически наиболее активными являются многие переотложенные породы, содержащие органическое вещество и сульфиды, чаще всего отходы добычи ископаемых углей и горючих сланцев.

В Эстонии почти беспрецедентным примером таких отходов являются отвалы карьера ПО «Эстонфосфорит» в Маарду под Таллинном, содержащие до 38% диктионемовых горючих сланцев [2], не нашедших до сегодняшнего дня практического использования. К настоящему времени там захоронено около 60 млн. т этих сланцев с общими запасами тепловой энергии $2,8 \cdot 10^{17}$ Дж [3]. На миллион тонн добытых сланцев приходилось в среднем 15 очагов самовозгорания. В условиях селективного способа захоронения их количество снизилось до 11,2 очага на миллион тонн сланца [3]. В результате выветривания и горения диктионемовых сланцев и пирита в отвалах активизировалось выщелачивание различных химических элементов [2]. В выщелоченных из отвалов водах содержатся ионы SO_4^{2-} , Ca^{2+} и Mg^{2+} , а также многие микроэлементы [2]. О высокой минерализации отвальных вод свидетельствуют богатые серой солевые корки, местами покрывающие отвалы [4].

В связи с этим немаловажно вспомнить, что уже в 1841 г. Э. Эйхвальд отметил выделение кристаллов самородной серы при горении диктионемовых горючих сланцев (по [5]). Первое сообщение о выделении кристаллов серы при горении техногенных скоплений этих сланцев, выброшенных при проходке тоннеля, принадлежит Г. фон Винклеру [6]. В Маарду сера иногда выделяется на поверхность горящих отвалов вместе со смолой, образующейся из диктионемовых горючих сланцев [7].

Высокая минерализованность отвальных вод, а также наличие сульфатов и элементной серы на поверхности отвалов наталкивали на мысль о наличии серосодержащих техногенных минералов и в отвалах. И действительно, в 1986 г. был обнаружен солевой налет вокруг раскопанного потухшего очага горения [8]. Более подробное изучение состава этого слоя и является целью данного исследования.

Экспериментальная часть

Потухший очаг горения, обнаруженный в Маардуском карьере, представлял собой 2-метровое в радиусе скопление выгоревшего и термически переработанного сланца разного цвета. В центре очага располагались полностью сгоревшие куски диктионемовых горючих сланцев красного цвета, вокруг них находился 30—40-сантиметровый слой выго-

Таблица 1

Состав отвальной горной массы и ее компонентов [12] сравнительно с составом аммониево-сульфатного слоя, %

Состав	Извест- няк	Диктио- немовый горючий сланец	Песча- ник	Глауко- нитовый песчаник	Пиритный слой	В сред- нем в отваль- ной массе	Аммоние- во-суль- фатный слой
	32,5	31,5	21,3	14,0	0,7	100,0	не опр.
SiO ₂	12,6	50,9	95,3	56,8	47,3—53,9	48,7	—
TiO ₂	0,2	0,7	0,2	0,2	} 0,5— 1,1	0,4	—
Al ₂ O ₃	5,8	12,3	2,0	7,3		7,2	2,4
Fe ₂ O ₃	2,6	1,0	0,2	12,3	—	2,9	0,5
FeO	2,6	2,4	—	3,1	—	2,2	5,8
CaO	32,7	0,7	0,9	3,3	3,3—5,7	11,5	1,3
MgO	6,7	1,2	0,1	3,1	0,4—0,7	3,0	8,2
MnO	0,2	следы	следы	следы	следы	0,1	—
Na ₂ O	1,9	1,3	1,8	0,2	—	1,4	0,1
K ₂ O	1,8	6,9	0,4	6,5	—	3,8	1,6
P ₂ O ₅	0,8	0,3	0,5	0,9	2,2—2,3	0,6	—
SO ₃	—	0,8	—	0,2	0,2—0,7	0,3	44,6
S _t	—	—	—	—	—	1,0	—
FeS ₂	—	3,9	—	0,8	30,7—44,1	1,6	—
CO ₂	34,2	0,2	0,2	2,2	0,2	11,5	—
H ₂ O	0,3	1,0	0,1	—	0,1	0,4	26,7
C*	—	12,4	—	—	—	3,9	—
H*	—	1,2	—	—	—	0,4	—
N*	—	0,3	—	—	—	0,1	—
S*	—	0,4	—	—	—	0,1	—
O*	—	2,0	—	—	—	0,6	—
(NH ₄) ₂ O	—	—	—	—	—	—	8,6
п. п. п.	—	—	0,4	3,3	—	0,6	—
	102,4	99,9	102,1	100,2	—	102,3	99,8

* В органическом веществе диктионемовых горючих сланцев [13].

ревшего сланца желтого цвета, который, в свою очередь, был окружен более мощным слоем закоксованного сланца черного цвета, который и содержал исследуемый нами солевой слой * сероватого цвета.

Количественное определение сульфатной серы проводили гравиметрическим методом с хлористым барием; магния и кальция — тоже гравиметрически, первого в виде пирофосфата, второго в виде CaO; закиси железа — объемным методом (титрование бихроматом калия); аммония и калия — в виде хлорплатинатов, затем калий определяли из отдельной навески методом пламенной фотометрии и вычитали из суммы [10]; Al₂O₃ — фотометрически с антразохромом [11]. Результаты химического анализа приведены в табл. 1.

Определение минерального состава проводили с помощью рентгенофазового анализа, хорошо зарекомендовавшего себя при диагностике тонкозернистых полиминеральных сульфатных агрегатов из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна [1]. Рентгенограммы (интервал 2θ 5—45°) были сняты аналитиком Н. И. Кашигиной на дифрактометре ДРОН-2,0 (CuK_α-излучение). Для идентификации минералов использовали картотеку Американского общества испытателей материалов [14]. Общий вид одной из дифрактограмм показан на рис. 1. Основные линии на ней принадлежат минералам ряда буссенготит—морит (5,37; 5,12; 4,25; 4,19; 4,14; 3,79; 3,15 Å), кизериту (4,84; 3,42; 3,37; 3,32 Å) и чермигиту (7,08; 5,47; 4,32; 4,08; 3,27 Å) (см. также табл. 2).

В нормальных условиях при кристаллизации соединений типа буссенготит—морит возможен изоморфизм $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{K}^+$ и $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$,

* Цветную фотографию очага см. в [9].

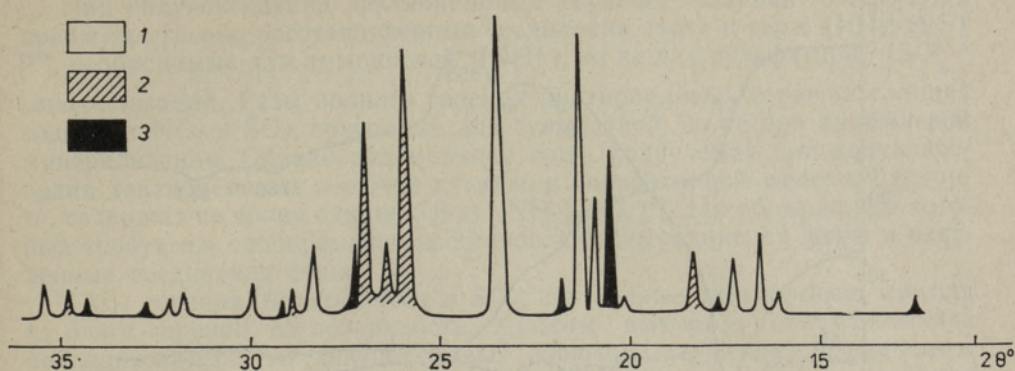


Рис. 1. Дифрактограмма аммониево-сульфатного слоя (ДРОН-2,0, CuK_α): 1 — буссенготит—морит, 2 — кизерит, 3 — чермигит.

Таблица 2

Дифрактограмма аммониево-сульфатного слоя (идентифицирована по [14])*

Аммониево-сульфатный слой		Кизерит		Буссенготит		Морит		Чермигит	
I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å
1	7,08	—	—	—	—	—	—	55	7,07
1	5,47	—	—	—	—	—	—	55	5,48
2	5,37	—	—	40	5,36	50	5,36	—	—
<1	5,22	—	—	—	—	4	5,25	—	—
1	5,12	—	—	85	5,11	—	—	—	—
0,5	5,00	—	—	—	—	—	—	35	4,998
1	4,84	90	4,84	—	—	—	—	—	—
1	4,42	—	—	40	4,44	—	—	—	—
4	4,32	—	—	16	4,30	10	4,32	100	4,327
3	4,25	—	—	100	4,22	20	4,25	—	—
9	4,19	—	—	—	—	100	4,20	—	—
1	4,14	—	—	30	4,16	55	4,13	—	—
2	4,08	—	—	—	—	—	—	80	4,079
10	3,79	—	—	70	3,79	55	3,79	—	—
8	3,42	100	3,41	4	3,41	10	3,42	—	—
2	3,37	50	3,374	—	—	10	3,38	—	—
6	3,32	90	3,331	—	—	—	—	—	—
2	3,27	—	—	—	—	—	—	75	3,273
3	3,15	—	—	16	3,15	8	3,14	—	—
1	3,09	40	3,11	—	—	—	—	—	—
1	3,055	80	3,053	—	—	18	3,05	—	—
1	2,966	—	—	8	2,966	—	—	20	2,967
1	2,810	—	—	20	2,819	12	2,819	35	2,810
1	2,781	—	—	14	2,774	14	2,790	—	—
<1	2,738	—	—	—	—	—	—	18	2,738
<1	2,611	—	—	—	—	—	—	12	2,608
<1	2,574	80	2,567	—	—	—	—	—	—
1,5	2,528	90	2,527	8	2,521	—	—	—	—

* Эталонные карты 13—102 (кизерит), 17—135 и 481 (буссенготит и морит) и 7—22 (чермигит).

вплоть до образования непрерывного ряда твердых растворов [15]. Исходя из данных общего химического анализа и некоторых особенностей дифрактограммы, а также учитывая возможность изоморфизма, мы вывели формулы определенных нами сульфатов и рассчитали их приблизительное соотношение в изученном материале: буссенготит—морит $(\text{NH}_4, \text{K})_2 (\text{Mg}_{0,55} \text{Fe}_{0,45}) (\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, кизерит $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, чермигит $(\text{NH}_4, \text{K}) \text{Al} (\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; соотношение порядка 3 : 2 : 1.

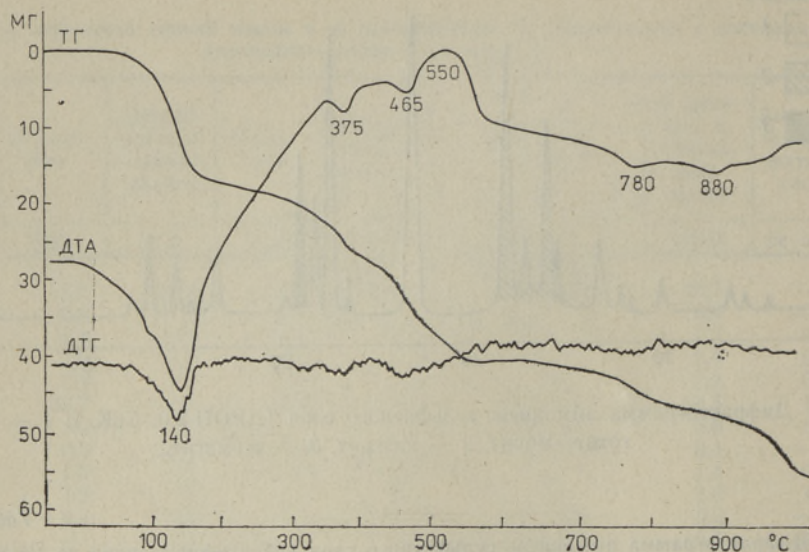


Рис. 2. Термограмма аммониево-сульфатного слоя

Термограмма аммониево-сульфатного слоя, снятая аналитиком Т. С. Корниловой на дериватографе системы «Paulik-Paulik-Erdei» при скорости нагрева 10 град/мин из навески 105 мг, также хорошо демонстрирует полиминеральность материала (рис. 2). На кривой ДТА выделяются различные термические эффекты, связанные с теми или иными изменениями, происходящими в составе пробы при повышении температуры. Основными из них являются следующие: 1) мощный эндоэффект с резким минимумом при 140 °C — дегидратация; 2) эндоэффекты с минимумами при 375 и 465 °C — распад двойных сульфатов на простые с разложением «масканьитовой компоненты» $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 3) пологий экзоэффект с максимумом при 550 °C — окисление FeSO_4 до $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; 4) обширное эндотермическое понижение выше 585 °C с двумя небольшими минимумами при 780 и 880 °C — десульфатизация $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Сульфаты калия и магния термически устойчивы вплоть до 1000 °C [16].

Обсуждение и выводы

Из данных табл. 1 следует, что все химические элементы аммониево-сульфатного слоя, кроме азота, имеются в минеральном веществе диктионемовых горючих сланцев, а также в глауконитовом песчанике и пиритном слое. В известняке отсутствует сера, в песчанике — сера и двухвалентное железо. Источником азота в аммониево-сульфатном слое несомненно является органическое вещество диктионемовых горючих сланцев. Высокой подвижностью газообразных соединений серы и азота объясняется их концентрирование в аммониево-сульфатном слое относительно остальной отвальной горной массы.

Проблематичным остается вопрос об образовании при горении аммиака. В обзорной литературе называется только вероятный источник аммониевой минерализации в горелых отвалах — органическое вещество [17, 18], но сам механизм этого процесса обсуждается только в связи с отложением нитрата аммония (NH_4NO_3) при эндогенных пожарах. Одни авторы считают, что аммиак возникает при пиролизе азотсодержащих органических веществ [19], другие, не раскрывая источника аммиака, допускают окисление части его до NO_2 , что делает возможным образование нитрата аммония [20].

При полукоксовании диктионемовых горючих сланцев образуются преимущественно восстановленные соединения азота и серы (NH_3 , H_2S) [21], необходимые для аммониевой (NH_4^+), но не для сульфатной (SO_4^{2-}) минерализации. Газы полного горения диктионемовых горючих сланцев содержат NO_2 и SO_2 , пригодные для сульфатной, но не для аммониевой минерализации. Однако подсмольная вода, получаемая при полукоксовании диктионемовых горючих сланцев в лабораторной железной реторте, содержит на тонну сланца 5,8 кг $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [6], для образования которых требуются одновременно восстановленные соединения азота и окисленные соединения серы.

Газы горения, богатые NO_2 и SO_2 , но бедные кислородом, выходя из очага горения на поверхность, должны вызывать полукоксование лежащих на их пути диктионемовых горючих сланцев с образованием NH_3 и H_2S . Полученная смесь газов, содержащая, кроме отмеченных продуктов горения и полукоксования, летучие органические соединения, водород и другие соединения, реакционноспособна, и бывает, что при пожарах H_2S и SO_2 не выходят на поверхность отвалов, так как реагируют между собой, давая элементную серу и воду [22]. Образовавшийся при полукоксовании аммиак может служить восстановителем для оксидов азота, выделяющихся при горении сланца [23].

Образование техногенных минералов в выгоревших отвалах зависит, таким образом, от соотношения реакционноспособных компонентов горения и полукоксования и химической активности отвальной горной массы в очаге горения. Поэтому не случайно, что аммониево-сульфатный слой располагается в закоксованном слое диктионемовых горючих сланцев. Вполне вероятно, что в образовании кизерита и буссенготит—морита участвует MgCO_3 известняка, реагирующий с SO_2 .

Итак, экспериментально доказано, что в отвалах Маардуского карьера в результате самовозгорания органического вещества диктионемовых горючих сланцев и пирита образуются с участием других сопутствующих минералов горной массы (прежде всего, вероятно, известняка) техногенные минералы буссенготит—морит $(\text{NH}_4, \text{K})_2(\text{Mg}_{0,55}\text{Fe}_{0,45})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, кизерит $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и чермигит $(\text{NH}_4, \text{K})\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в соотношении ~ 3:2:1.

Техногенная аммониевая минерализация связана с процессом полукоксования диктионемовых горючих сланцев. Эти сланцы служат как источником аммониево-сульфатной техногенной минерализации, так и геохимическим барьером для этих минералов.

Авторы глубоко признательны Б. В. Чеснокову за консультации и помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чесноков Б. В., Баженова Л. Ф., Шербакова Е. П., Михаль Т. А., Дерябина Т. Н. Минералогия горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (опыт минералогии техногенеза). Свердловск, 1987. (Препринт.)
2. Pihlak, A., Maremäe, E., Lippmaa, E. Keskkonda ohustavate komponentide leostumine Maardu fosforiidikarjääri puistangutest // Kaasaegse ökoloogia probleemid. Ökoloogia ja ühiskond. Tartu, 1988, 113—116.
3. Pihlak, A., Lippmaa, E., Pikkov, V. Diktüoneemakilda oksüdeerumine puistangutes — keskkonna soojusliku saastumise allikas // Kaasaegse ökoloogia probleemid. Ökoloogia ja ühiskond. Tartu, 1988, 108—113.
4. Pihlak, A., Maremäe, E., Pikkov, V., Lippmaa, E. Maardu fosforiidikarjääride puistangute saastav mõju veele // Eesti NSV TA Toim. Biol., 1984, 33, N 3, 166—170.
5. Пухлак А. А. Из истории исследований самовозгорания горючих сланцев Эстонии. Первый период (1791—1917 гг.) // Горючие сланцы, 1985, 2, № 3, 279—288.
6. Winkler, H. von. Eestimaa geoloogia. 1. Ladelugu. Urgaegkond — devoon. Tallinn, 1922.

7. Veski P., Sidorova C. О смоле самовозгорання диктионемового горючого сланца. 1. Сера в смоле // Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 2, 95—100.
8. Pihlak, A., Veski, R. Keskkonda saastavad väävli- ja õlieritused diktüoneemakilda põlemisel Maardu karjäärides // Kaasaegse ökoloogia probleemid. Ökoloogia ja ühiskond. Tartu, 1988, 116—118.
9. Veski, R., Pihlak, A. Unikaalne «eksperiment» // Horisont, 1989, N 1, 12—13.
10. Пономарев А. И. Методы химического анализа минералов и горных пород. М., 1951.
11. Определение кремния и алюминия в минеральном сырье. М., 1982.
12. Пихлак А. А., Маремяэ Э. Я., Ялакас Л. Э. Водное выщелачивание диктионемовых сланцев и известняков из фосфоритовых месторождений Маарду и Тоолсе Эстонской ССР // Горючие сланцы, 1985, 2, № 2, 155—169.
13. Kirret, O., Koch, R., Ründal, L. Maardu leiukoha diktüoneemakildast ja temas sisalduva kerogeeni keemilisest koostisest // Eesti NSV TA Toim. Tehn. ja füüs.-mat. tead. seeria, 1959, 8, N 4, 243—254.
14. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, published by the International Centre for Diffraction Data. Pennsylvania, 1977.
15. Справочник по растворимости. Л., 1969—1970, т. 1—3.
16. Термический анализ минералов и горных пород. Л., 1974.
17. Lapham, D. M., Barnes, J. H., Downey, W. F. Jr., Finkelman, R. B. Mineralogy associated with burning anthracite deposits of Eastern Pennsylvania // Pa Geol. Surv. Miner. Resour. Rept., 1980, N 78, 1—82.
18. Новиков В. П., Супрычев В. В. Условия современного минералообразования в процессе подземного горения углей на Фан-Ягнобском месторождении // Минералогия Таджикистана, 1986, № 7, 91—104.
19. Авдонин В. Н., Пахолова Н. В. Нитраты аммония и морит — продукты эндогенного серноколчеданного пожара на месторождении Текели // Минералогия техногенеза и минерально-сырьевые комплексы Урала. Свердловск, 1988, 37—48.
20. Белаковский Д. И., Москалев И. В. Аммониевая селитра из продуктов угольного пожара в урочище Кухи-Малик (Центральный Таджикистан) // Новые данные о минералах, 1988, вып. 35, 191—194.
21. Стрелковская А. Г., Копачинский К. Ф. К исследованию диктионемовых сланцев Эстонии // Геология и геохимия горючих ископаемых, 1987, № 68, 76—82.
22. Bustin, R. M., Mathews, W. H. In situ gasification of coal, a natural example: additional data on the Aldridge Creek coal fire, Southeastern British Columbia // Can. J. Earth Sci., 1985, 22, 1858—1864.
23. Arai, N., Hasatani, M., Nakai, Y. In-furnace reduction of NO_x during the parallel-flow moving-bed combustion of surplus activated sludge char by an active use of self-evolved ammonia // Fuel, 1988, 68, N 5, 591—595.

Институт химии Академии наук Эстонии

Поступила в редакцию
29/XII 1989

Институт минералогии
Уральского отделения АН СССР

Rein VESKI, Jelena ŠTŠERBAKOVA, Ljudmila BAZENOVA

TEHNOGEENNE AMMOONIUMSULFAATNE MINERALISATSIOON MAARDU PÖLENUD PUISTANGUTES

Keemilise, röntgeni-faasi-, termilise ja muude analüüsimeetoditega on kindlaks tehtud, et soolade kiht, mis moodustub diktüoneemakilda puistangusiseses põlemise kustunud kolde ümber Maardu karjäärides, sisaldab bussengotiit-moriiti, kiseriiti ja tšermigiiti vahekorras ~ 3:2:1. Ammooniumsulfaatse mineralisatsiooni kutsuvad esile diktüoneemakilda põlemis- ja utmisproduktid, koksistunud kilda kiht kolde ümber on aga geo-keemiliseks barjääriks tekkinud tehnogeensefele mineraalidele.

Rein VESKI, Elena SHCHERBAKOVA and Ludmila BAZHENOVA

TECHNOGENIC AMMONIUM-SULPHATE MINERALIZATION OF BURNT SPOIL HEAPS AT MAARDU

By using chemical, x-ray-phase, thermal and other methods of analyses it has been established that the salt layer around the underground burnt centre of dictyonema oil shale in Maardu pits near Tallinn contains boussingaultite-morite, kieserite and chermigite at a ratio of ~ 3:2:1. It is supposed that ammonium-sulphate mineralization is caused by migration of gaseous combustion and semicoking products of dictyonema oil shale, while its semicoked layer around the burnt centre serves as a geochemical barrier to the technogenic minerals formed.