

УДК 550.8.05 + 622.693

Л.О. ПЕТРОВА

ГЕОХІМІЧНІ ТА МІНЕРАЛЬНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ У ВІДХОДАХ ВУГЛЕВИДОБУТКУ (СТАДІЯ ТЕРМІЧНОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ)

Розглядаються мінеральні та геохімічні перетворення відходів вуглевидобутку внаслідок дії на них високої температури під час горіння териконів. Дані процеси супроводжуються трьома видами мінералоутворення - високо-, середньо- та низькотемпературним, що аналогічно зональному утворенню в земній корі. Під дією температури відбувається перехід системи із метастабільного стану в стабільний з характерним температурним мінералоутворенням.

ВСТУП

Актуальним питанням сьогодення є вивчення геохімічних та мінералогічних перетворень у відходах вуглевидобутку, що дозволить простежити, які процеси відбуваються з породами внаслідок зміни термодинамічних умов.

Вивченню неомінералів у відходах вуглевидобутку, зокрема у териконах Донбасу, де відбулися процеси горіння, присвячені роботи Б.С. Панова, В.І. Павлишина, Ю.А. Проскурні, В.С. Мельникова [1-3].

На даний час все ж таки лишаються мало вивченими геохімічні та мінеральні перетворення, які відбуваються у видобутих породах.

Мета дослідження. Встановлення закономірностей геохімічних та мінеральних перетворень, які відбуваються у відходах вуглевидобутку внаслідок термічної дії під час горіння териконів.

Об'єкти і методи дослідження. Зони плавлення та перегоріла порода териконів Донбасу. Вміст важких металів та інших мікроелементів у породах визначали за допомогою спектрального напівкількісного методу. Мінерали ідентифікували за допомогою дифрактометричного методу, проводили також петрографічний, мінералогічний та гранулометричний аналізи проб.

РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Простежені процеси, які відбуваються у відходах вуглевидобутку протягом тривалого часу, тобто від початку періоду вугледобувних робіт до сьогодення. Дослідження в даному напрямку показало, що весь процес від переміщення породи на денну поверхню до її повного перетворення внаслідок дії фізико-хімічних та біохімічних чинників умовно ділиться на чотири стадії: I - фізико-хімічне вивітрювання; II - хімічне вивітрювання; III - термічне перетворення, IV - вторинна мінералізація. На кожній стадії відбувається характерна зміна геохімічних та мінералогічних параметрів відвальних порід, що супроводжується утворенням нових сполук та мінералів [5].

Видобуті породи вугленосної формації Донбасу представлені карбонатно-теригенними породами S_2 - переважно аргіліти, алевроліти та пісковики, до 10 % становить вміст гіпсу, до 6 % - вугілля та вапняків. Дані осадові породи сформовані в умовах прибережно-морського режиму, які пройшли через певні стадії метаморфічних процесів, внаслідок чого деякою мірою був змінений їх геохімічний та мінеральний стан. Під час потрапляння цих порід на поверхню, під впливом атмосферних чинників у них відбуваються геохімічні та мінеральні перетво-

рення, що супроводжується руйнуванням одних мінералів та утворенням інших. Стадія, на якій відбувається зміна геохімічного та мінерального складу порід у широкому діапазоні значень температури і утворення нових мінералів від низькотемпературного генезису до високотемпературного - це термічне перетворення внаслідок горіння териконів.

По відношенню до основної маси видобутих порід горілі породи мають обмежене розповсюдження (частіше у вигляді окремих зон у загальній масі). Вони характеризуються наявністю ознак горіння (чи плавлення), часто шлакоподібні, тріщинуваті (тріщини орієнтовані як по нашаруванню, так і охрест верстуватості), легші (через спікання), утворюють брекчієвидну масу. Часто набувають бурого нерівномірного забарвлення різних відтінків майже до чорного, яке обумовлено кількістю гідроксидів заліза та марганцю. Початкова верстувата текстура порід зберігається рідко.

Глиниста складова аргілітів і цемент пісковиків суттєво перетворені, частіше складаються із глинистої маси, що спеклася і має негативний рельєф, може бути аномально анізотропна або практично ізотропна, іноді представляє собою ізотропну склоподібну масу із численними бульбашками, із наявністю скляних кульок. Показник заломлення таких утворень нестабільний, значно змінюється від зони до зони.

У верхньому шарі горілих порід глибиною до 1 м спостерігається підвищена концентрація Cr, V, Pb, B, Li, Zn, Cu, Sc, Zr, As (рисунок, а - г).

Застосування рентгенівського дифрактометричного аналізу дало змогу встановити, що часто у породах, які зазнали термічної дії, фіксується утворення муліту, що вказує на високотемпературні процеси - перехід одної кристалічної модифікації в іншу через зміну зовнішніх умов. Горіння териконів веде до утворення нових форм мінералів - муліту, кристобаліту, тридиміту, шпінелі, тощо. Значне збільшення температури призводить до плавлення, під час якого кристалічна ґратка руйнується. Згідно з законом Освальда, із низки можливих змін перш за все відбуваються ті, які за своєю стійкістю ближче до даного стану. Так спочатку з розплаву виділяється менш стійка модифікація, із якої утворюється більш стійка - під час нагрівання кварцового скла до температури 1300 °C і охолодження утворюється кристобаліт (ближча модифікація). У ході швидкого охолодження нестійка форма може зберігатися тривалий час.

Процес утворення кристалічних стійких і нестійких модифікацій кремнезему, знайдено багато точок перетворень - кварц може існувати в 9 різних фазах.

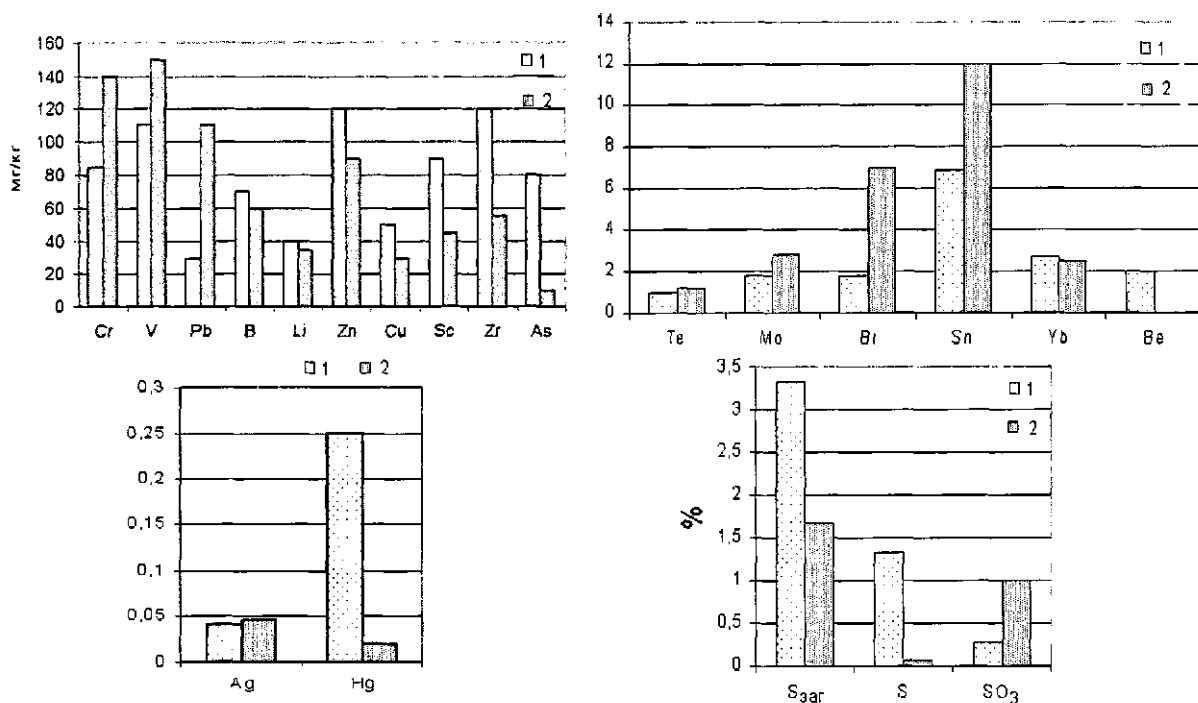


Рис. Зміна мікроелементного складу відходів вугле-видобутку внаслідок горіння: 1 - свіжі породи відвалів, 2 - породи відвалів після термічного впливу

Перетворення кремнезему відбуваються в інтервалі температур 117-1713 °С [6].

Наявність β-квистобаліту в порожнинах та основній масі вулканічних порід Кавказу зафіксували Д.С. Белярін і В.І. Петров [7].

Під час вивчення поліморфних перетворень кремнезему М.Ю. Бюргер досліджував роль сторонніх включень, які можуть входити в структури, як інтерстиціальні тверді розчини [8] і дійшов висновку, що введення до кристалічної фази з відкритою структурою будь-якого елемента з метою компенсації валентності, тобто в тридиміт чи квистобаліт, перешкоджає їх перетворенню в кварц. Кварц, як більш щільна структура не може включати додатковий елемент, і відповідно відкриті структури (тридиміт і квистобаліт) будуть зберігати свою стійкість у даній системі. Ці факти свідчать про стійкість кристалічних фаз в контамінованому стані. Подальші експерименти М.Ю. Бюргера довели, що кремнезем з невеликими домішками здатен утворювати не кварц, а тільки тридиміт і квистобаліт, які є стійкими і зберігаються як стабільні високотемпературні структури [8]. Відповідно наявність даних мінералів у склоподібній масі, що кристалізується, не є аномальним ефектом (за емпіричним правилом Освальда) ступеневих перетворень, вони є стабілізованими фазами, утвореними за рахунок домішок.

Ще одною із характерних змін мінерального стану в горілих породах є перетворення каолініту в муліт. Під час нагрівання каолініту до 1000 °С спостерігаються два послідовних ефекти: а) ендотермічний - повне чи майже повне зневоднення за температури - 500-550 °С; б) екзотермічний - температура 950-1000 °С характеризує молекулярні перегрупування зневоднення залишку, високотемпературна екзотермічна зупинка за температури 1250 °С відповідає утворенню муліту (3Al₂O₃SiO₂) [8].

У системі кремнезему часто спостерігаються термічні групи, зв'язані між собою енантіотропними (сповільненими) реакціями: всередині термічних

груп кварцу, тридиміту та квистобаліту відбуваються швидкі енантіотропні перетворення, але під час переходу від однієї групи до іншої - сповільнені. Такі сповільнені поліморфні перетворення пов'язані з нерівноважним станом, у якому перебуває система. Згідно з емпіричним правилом Кенігсбергера, точки перетворення виражені тим чіткіше, чим ближче структурні модифікації між собою.

Крім того, за допомогою рентгенівського дифрактометричного аналізу встановлені кордієрит, шпінель та магеліт, можливість утворення кордієриту знаходиться в діапазоні температур 900-1150 °С, за наявності вмісту кремнезему не менше 30 % [6]. Природний кордієрит за високої температури розкладається з утворенням голок муліту. Дітлер і Келер знаходили шпінель у продуктах розпаду кордієриту.

У породах, що зазнали термічної дії, залежно від центрів високої температури, кластична частина дуже погано збережена. Зерна роздроблені, оплавлені, вуглефікований матеріал відсутній. Породи надто пористі, відзначаються порожнини вигорання, здебільшого овальної та лінзоподібної форми. У порох зрідка відзначаються виділення тонких облямівок ярозиту, дрібні кристали гіпсу, серицитоподібного крупнолускатого мінералу, зрідка сірка.

Внаслідок впливу різних типів вивітрювання та термічної обробки (горіння) відбувається перетворення первинного матеріалу порід - перекристалізація, утворення нових генерацій та модифікацій або поява цілком нових індивідів (таблиця).

У зонах термічного перетворення осадових порід встановлена деяка мінеральна зональність - навколо зон високотемпературного мінералоутворення спостерігаються вкраплення та тонкі прожилки середньотемпературних мінералів - сфалериту, галеніту, піротину, флюориту.

Зони термічних перетворень порід характеризуються дуже складною і багатостадійною будовою - одночасно в одному і тому ж зразку дані процеси можуть приводити до формування сфалериту

Таблиця. Мінеральний склад свіжовидобутих та термічно перетворених відходів вуглевидобутку, %

| Мінерал | Терикони, в яких не відбувалися термічні процеси | Терикони, в яких відбулися термічні процеси | |
|--|--|---|---------|
| | середній вміст | | |
| Гідрослюда (іноді деградовані з домішками хлориту) | 40 | — | — |
| Каолініт | 13 | — | Мулїт |
| Кварц | 15 | Кристобалїт, трїдїміт | |
| Хлорит | 14 | — | — |
| Пїрит | 3,5 | Відсутній | Гематит |
| Сидерит | 2,5 | Відсутній | — |
| Кальцит | 1 | Відсутній | — |
| Анатаз | < 1 | Відсутній | — |

(до 15 %) з фіолетовим нерівномірним забарвленням або флюориту такого ж кольору.

У приповерхневій зоні горїлих порїд відмїчаються низькотемпературні мінерали. Доволї часто у таких породах зустрїчається гіпс у вигляді прозорих безколірних кристаликів таблитчатого, стовпчастого та призматичного габїтусу, які утворюють нальоти та кірочки на уламках порїд, виповнюють пори. Іноді зустрїчаються крупні уламки, складені практично цїлком із гіпсу з домішками ангідриту та напївгїдрату (утворення напївгїдрату також вказує на пїдвищення температури).

Стадію термічного перетворення порїд вуглевидобутку завершує вторинна мінералїзація, яка супроводжує посттермічні процеси в териконї спостерїгається у вигляді: а) порошкоподїбних утворень на уламках порїд; б) дуже дрібних видовжених безколірних кристаликів, розсіяних у тонко перемеленій масї порїд, тонких радіальних агрегатів, які заповнюють трїщини та пори; в) дуже дрібних кристаликів іншого габїтусу розташованих у тонкодисперсній масї порїд; г) щїток і друз, розвинених у порожнинах та трїщинах вигорання у термічно змінених породах. Вторинна мінералїзація посттермічних процесів представлена мінералами сїрка та нашатиру.

ВИСНОВКИ

1. Простежується мінеральна зональність перетворення осадових порїд під дією температури: I - високотемпературне мінералоутворення - центр високих температур - 900-1300 °С - кристобалїт, трїдїміт, мулїт, кордїєрит, шпїнелє. II - середньотемпературне утворення спостерїгається навколо зон високотемпературного мінералоутворення у вигляді вкраплень та тонких прожилків галенїту, сфалериту, пїротину, флюориту; III - низькотемпературне мінералоутворення, яке супроводжує посттермічні процеси, у вигляді щїток і друз у порожнинах вигорання, порошкоподїбні утворення на уламках порїд, дрібні кристалики та вкраплення в тонкодисперсній масї порїд - сїрка, нашатиру.

2. Якщо на породи, сформовані в осадових умовах, впливають високотемпературні процеси, то за наявності певних вихідних компонентів у них утворюються мінерали, властиві породам високо-, середньо- та низькотемпературного генезису. Система переходить із метастабільної (низькотемпературне мінералоутворення) у стабільну з мінералами, характерними для високотемпературних умов.

ЛІТЕРАТУРА

1. Панов Б.С., Проскурня Ю.А., Мельников В.С., Гречановская Е.Е. Неоминерализация горящих угольных отвалов Донбасса // Минерал. журн. - 2000. - 22, № 4. - С. 37-46.
2. Панов Б.С., Проскурня Ю.А. Экологическая минералогия как новое направление минералогических исследований в Донбассе // Наук. праці Дон. НТУ. Сер. гірничо-геологічна. - Вип. 81. - С. 41-44.
3. Мельников В.С., Гречановская Е.Е. Минералогезис в горящих угольных отвалах: фундаментальные и прикладные аспекты неоминералогии // Наук. пр. Дон. НТУ. Сер. гірничо-геологічна. - Вип. 81. - С. 30-36.
5. Петрова Л.О. Вплив на навколишнє середовище відходів вуглевидобутку і вуглепереробки // Геол. журн. - 2002. - № 2. - С. 81-87.
6. Эйтель В. Физическая химия силикатов. - М.: Иностран. лит., 1962. - 1056 с.
7. Belarin D.S., Petrov V.I. Bulletin de l'academie des sciences de l'Union des Republiques Soietiques Socialistes // Изв. СССР. - 1936. - С. 303-319.
8. Buerger M.J. // British Clayworker. - 1935. - P. 186-192.

РЕЗЮМЕ

Рассматриваются минеральные и геохимические изменения отходов угледобычи под влиянием высокой температуры во время горения терриконов. Перегоревшим породам угледобычи соответствует высоко-, средне- и низкотемпературное минералообразование, аналогичное зональному образованию в земной коре. В процессе изменения температуры система переходит из метастабильного состояния в стабильное с характерным температурным минералообразованием.

SUMMARY

Geochemical and mineralogical changes of coal output rocks as a result of waste heap burning are considered in the paper. These processes are associated with three types of mineral formation - high-, middle- and low temperature. These processes are similar with zonal mineral formation in the earth's crust. As a result of temperature action system changes from a metastable into a stable state with typical temperature mineral formation.

Інститут геологічних наук НАН України, м. Київ
e-mail: diamant775@mail.ru