

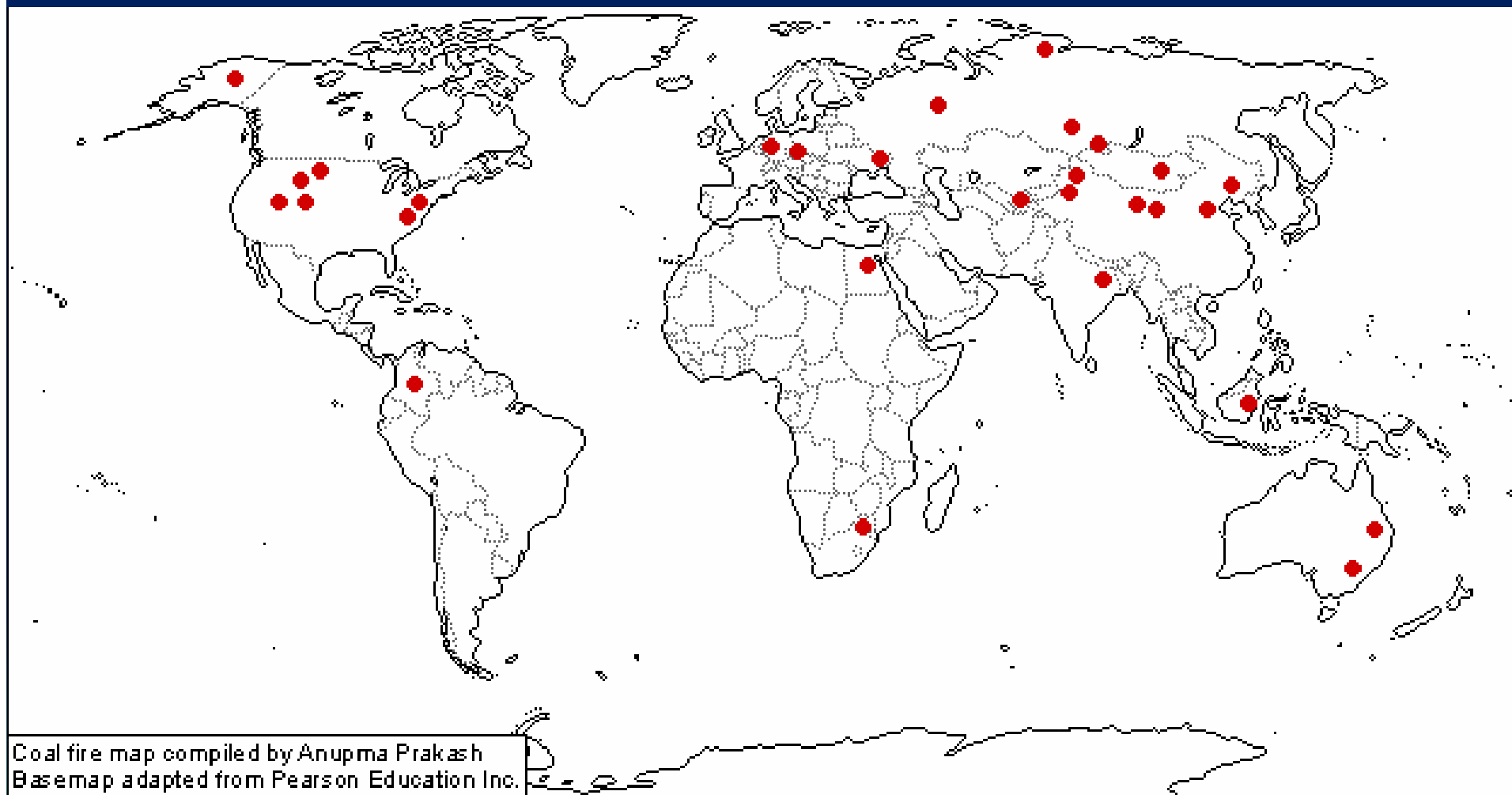
МИНЕРАЛОГИЯ СУЛЬФАТНЫХ КОР В ЗОНЕ ПОДЗЕМНЫХ ПОЖАРОВ НА ЧЕРНОВСКОМ БУРОУГОЛЬНОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ

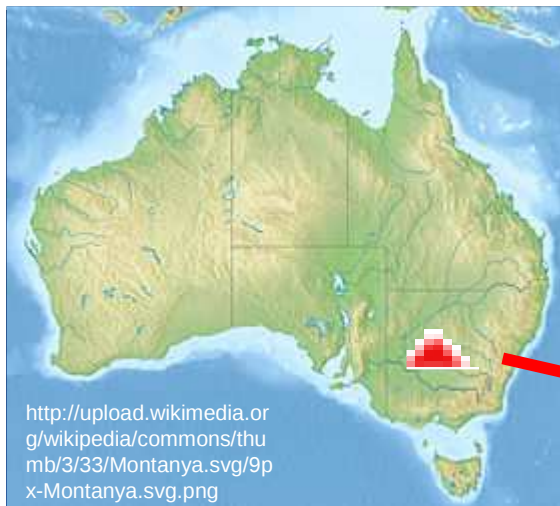


Р.А. Филенко*, Д.С. Суворова**

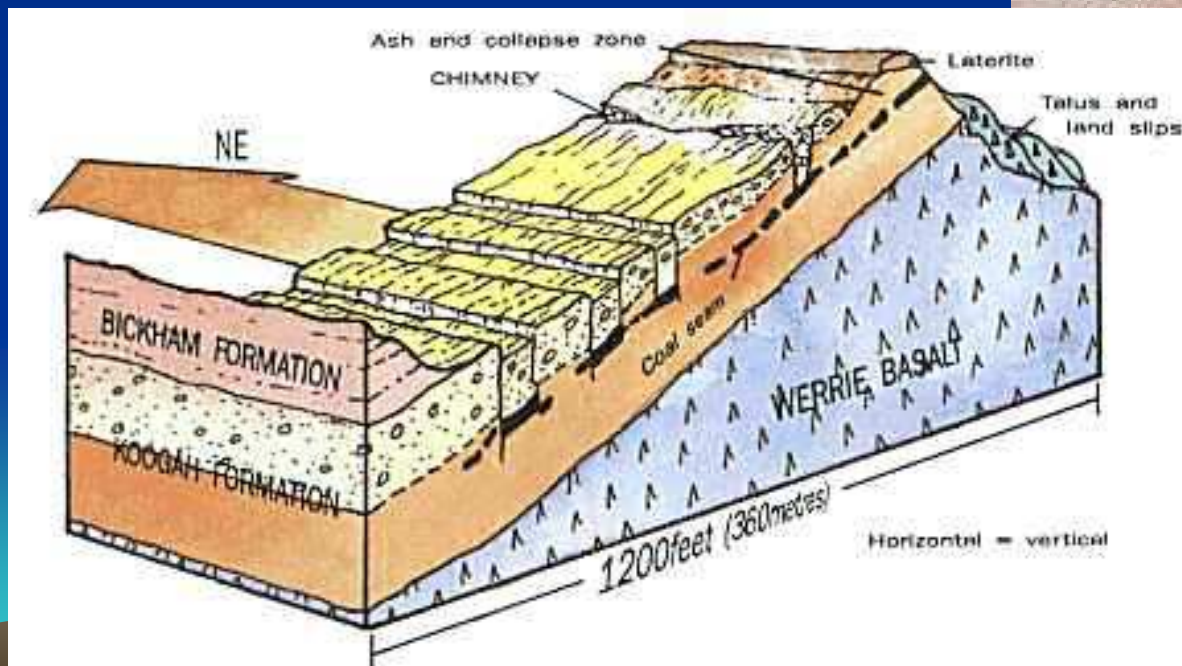
*ИПРЭК СО РАН, **ИЗК СО РАН

Горящие угольные месторождения мира





Горящая гора (*Burning Mountain*)

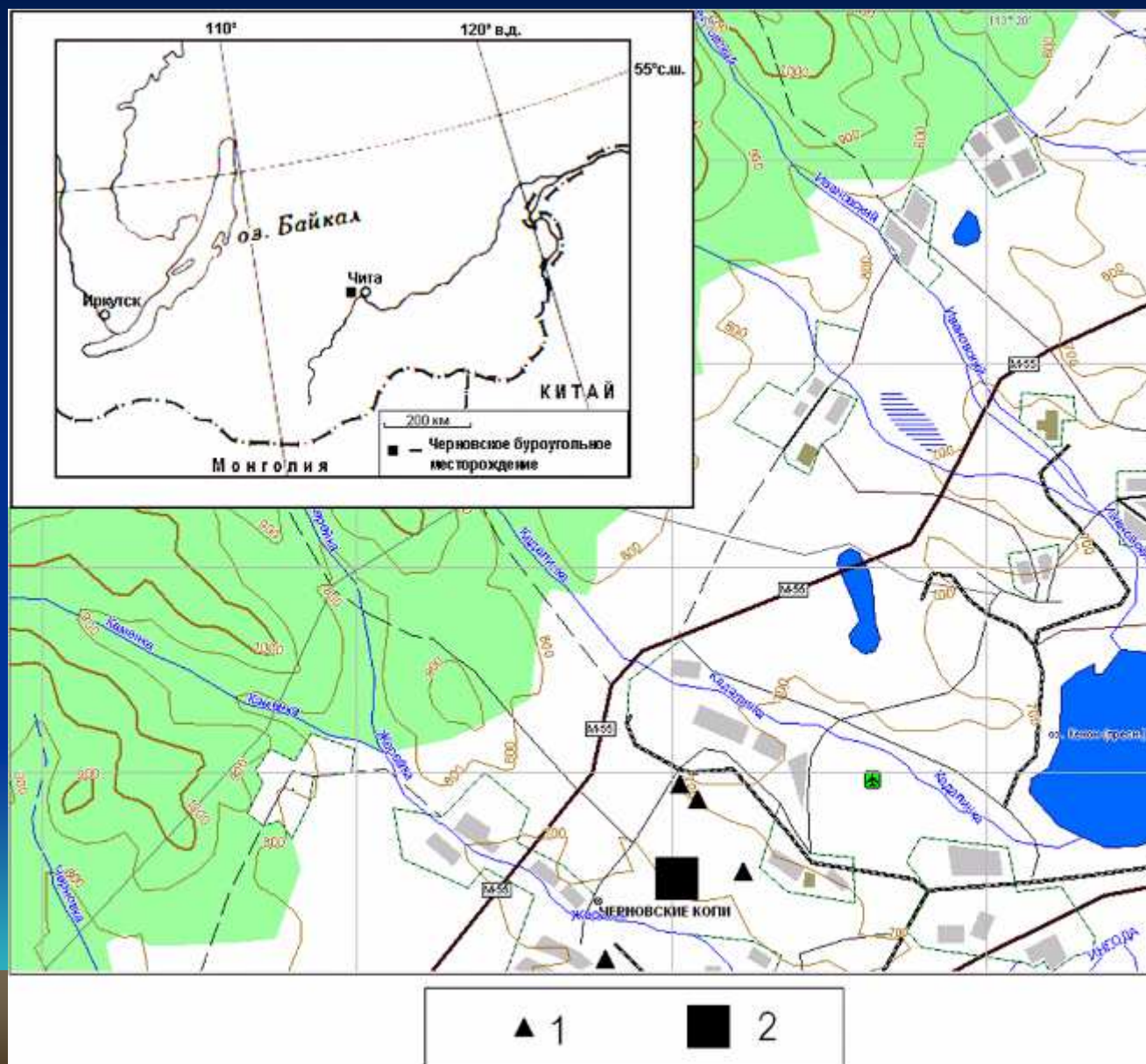


Поперечное сечение
через Mt Wingen, 1.5 км к
северу от существующей
горящей зоны.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПОДЗЕМНЫХ ПОЖАРОВ

- При сгорании 1 кг углесодержащей породы происходит загрязнение до опасного предела от 6,7 до 8,7 млн. м³ атмосферного воздуха такими токсичными и химически агрессивными соединениями как: оксид углерода, углекислый газ, сернистый газ, серный ангидрид, сероводород, сероуглерод, серооксид углерода, оксиды азота, серная кислота, цианводород, аммиак, цианиды, тиоцианаты и др.
- Отчуждение сельскохозяйственных угодий и, как следствие, деградация почв.
- Появление техногенных экогеохимических аномалий, с которыми связано техногенное рассеивание микроэлементов.
- Практически неподдающийся количественной оценке социальный и психологический ущерб от деградации ландшафта и неудовлетворенности населения качеством среды.

Местоположение Черновского бурогоугольного месторождения (2) и проявления современного горения угольных пластов (1)



Характеристики Черновских углей

- Зольность углей 19,9-30,39%.
- Выход летучих 42,8-43,23% на горючую массу.
- Теплотворная способность 7129-7145 калорий.
- Сера общая 0,82-0,9% на сухое топливо.
- Все эти физические свойства, а также ряд факторов, связанных с условиями залегания, строения и формирования угольной залежи способствуют развитию процесса самовозгорания угля.
- В результате сложных экзотермических реакций, протекающих в теле угольного пласта и вмещающих его горных пород, происходит самопроизвольное возгорание.

При изучении минералогии горелых угольных отвалов Челябинского угольного бассейна Б. В. Чесноков с соавторами выделял следующие процессы минералообразования:

- переплавление пород и образование минералов классов силикатов, сульфидов и карбонатов, характерных для магматических пород;
- интенсивное абиогенное окисление и формирование минералов класса оксидов;
- дегидратация водных минералов и образование пневматолитов, гидротерм и минералов из класса сульфатов, хлоридов и фторидов;
- обжиг и перекристаллизация минералов;
- возгонка угольного (органического) вещества.

Процессы горения, переплавления, обжига сопровождаются образованием газов.

Примером могут служить серосодержащие газовые струи, формирующиеся в глубине отвалов и

выходящие на его 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.

В результате горения образуются и новые минеральные виды, которые ранее ни где не были описаны.



- На дневной поверхности на окислительно-восстановительном барьере горячие газовые (фумарольные) струи обеспечивают постоянное отложение основной массы сульфатов. В результате формируются минеральные ассоциации **сульфатных фумарол или сульфатные коры**.
- Водорастворимые соединения сульфатных, хлоридных и нашатырных кор являются стационарными поставщиками SO_4^{2-} , $(\text{NH}_4)^+$, Cl^- в почвы, и также поверхностные и грунтовые воды.



Методы исследований

- Рентгеноструктурный анализ

Условия съемки:

- 1) прибор ДРОН- 3.0, излучение – Cu K α , Ni – фильтр, V= 25 кВ, I = 20 мА;
- 2) прибор D8 ADVANCE фирмы «BRUKER» (Германия), расшифровка рентгеновский данных в программе «EVA», PDF -2-2007 года.



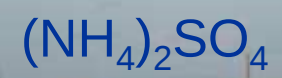
- Синхронный термический анализ

Условия съемки:

Прибор STA 449 F1 Jupiter® фирмы NETZSCH (Германия).
Скорость нагрева 10 град/мин;
Атмосфера: Ar / воздух;
Тигли платиновые с крышками, имеющими отверстия.

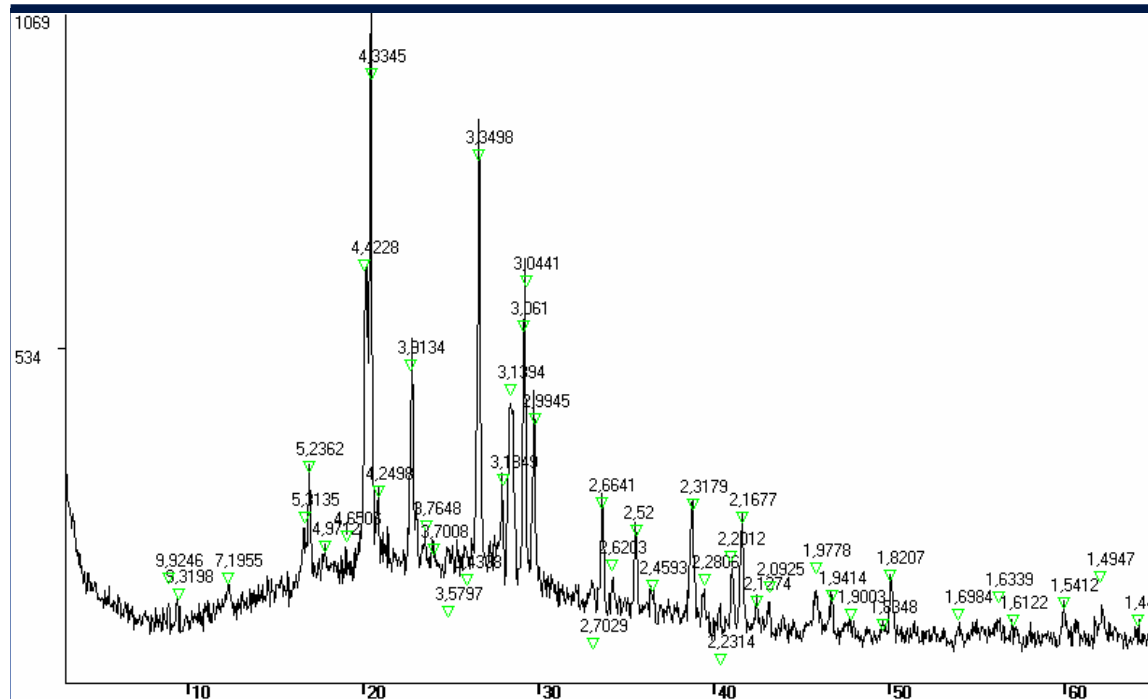


Выделения масканьита

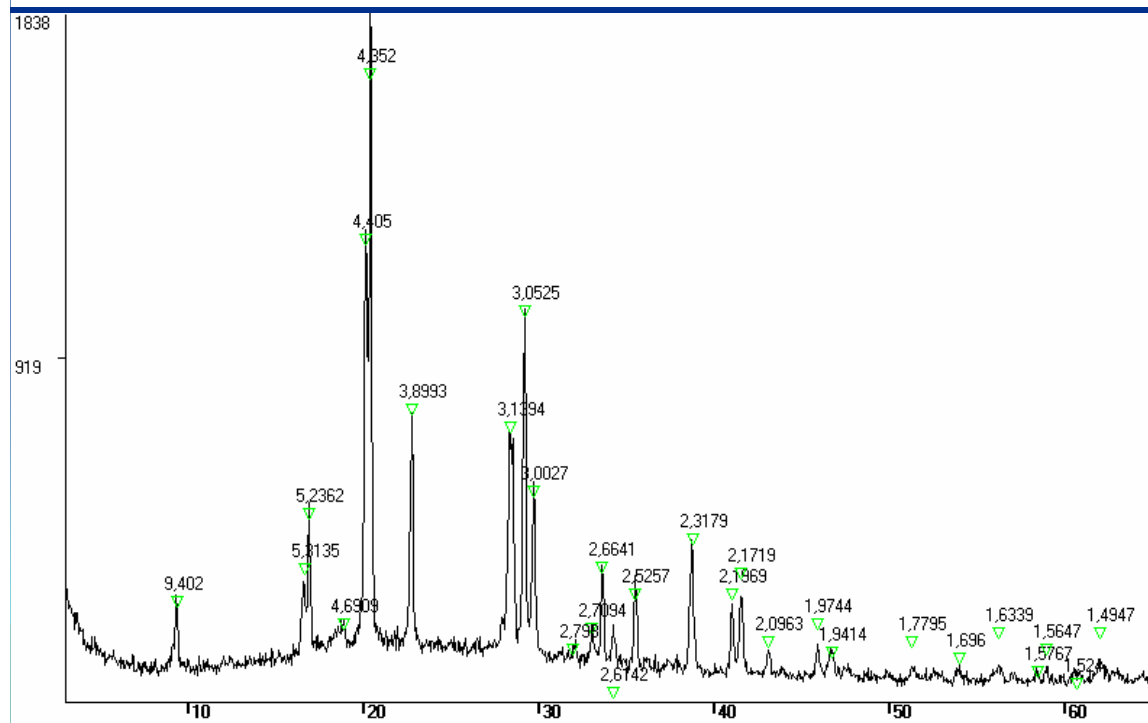




5 MM



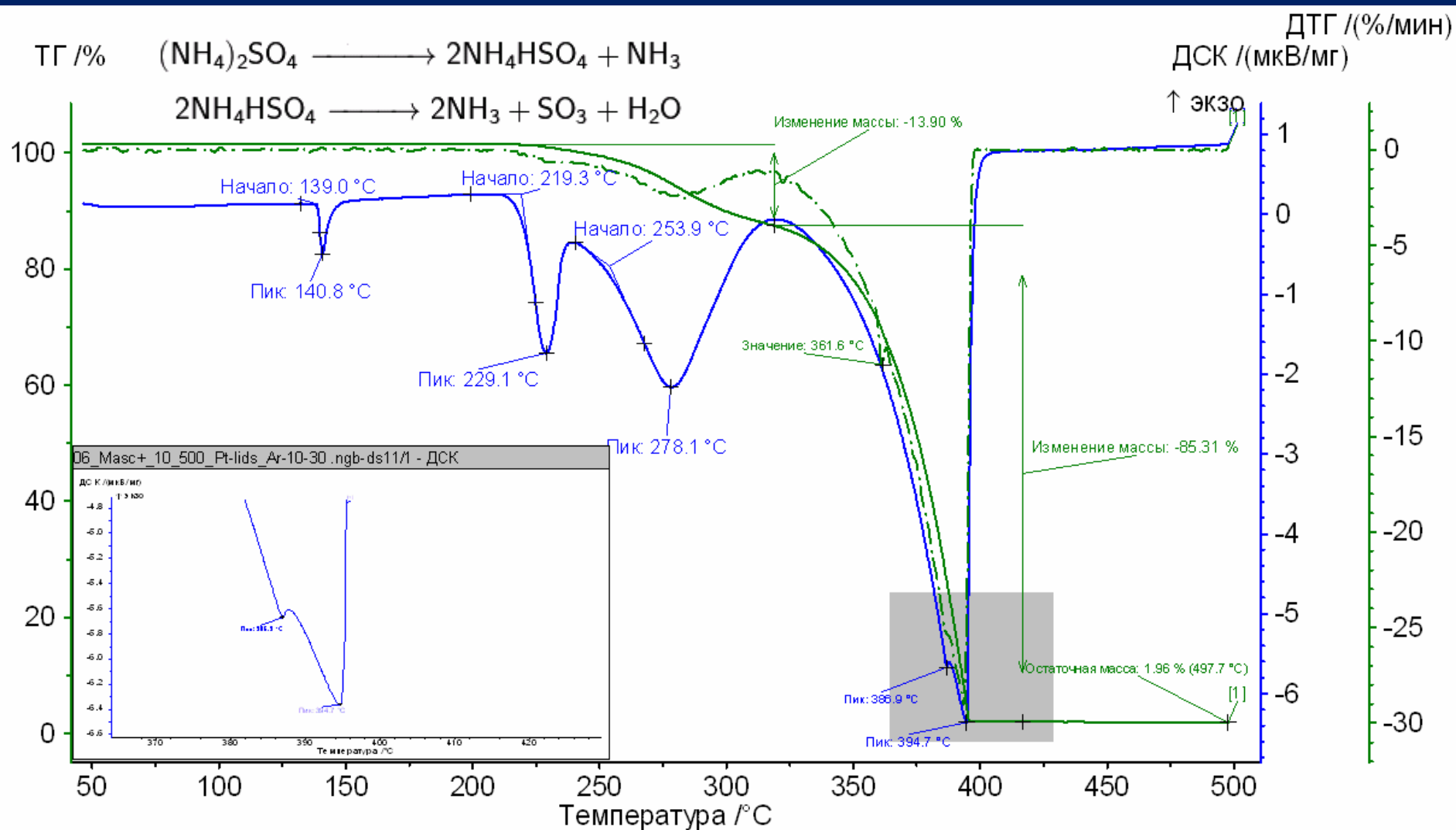
Фазовый состав:
 Масканыт (NH₄)₂SO₄,
 кварц, следы каолинита
 талька и слюды.



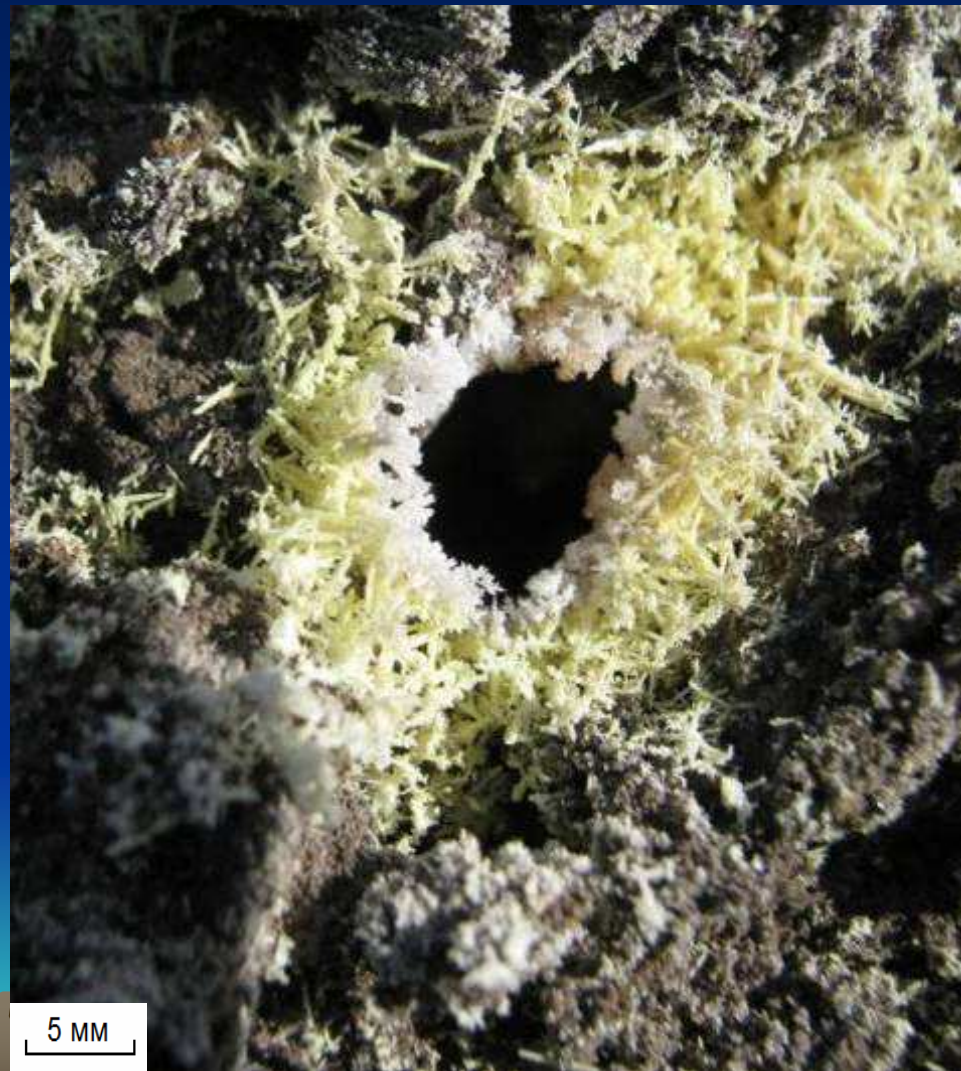
Фазовый состав: Масканыт
 (NH₄)₂SO₄, базальюминит
 Al₄(SO₄)(OH)₁₀·5H₂O .



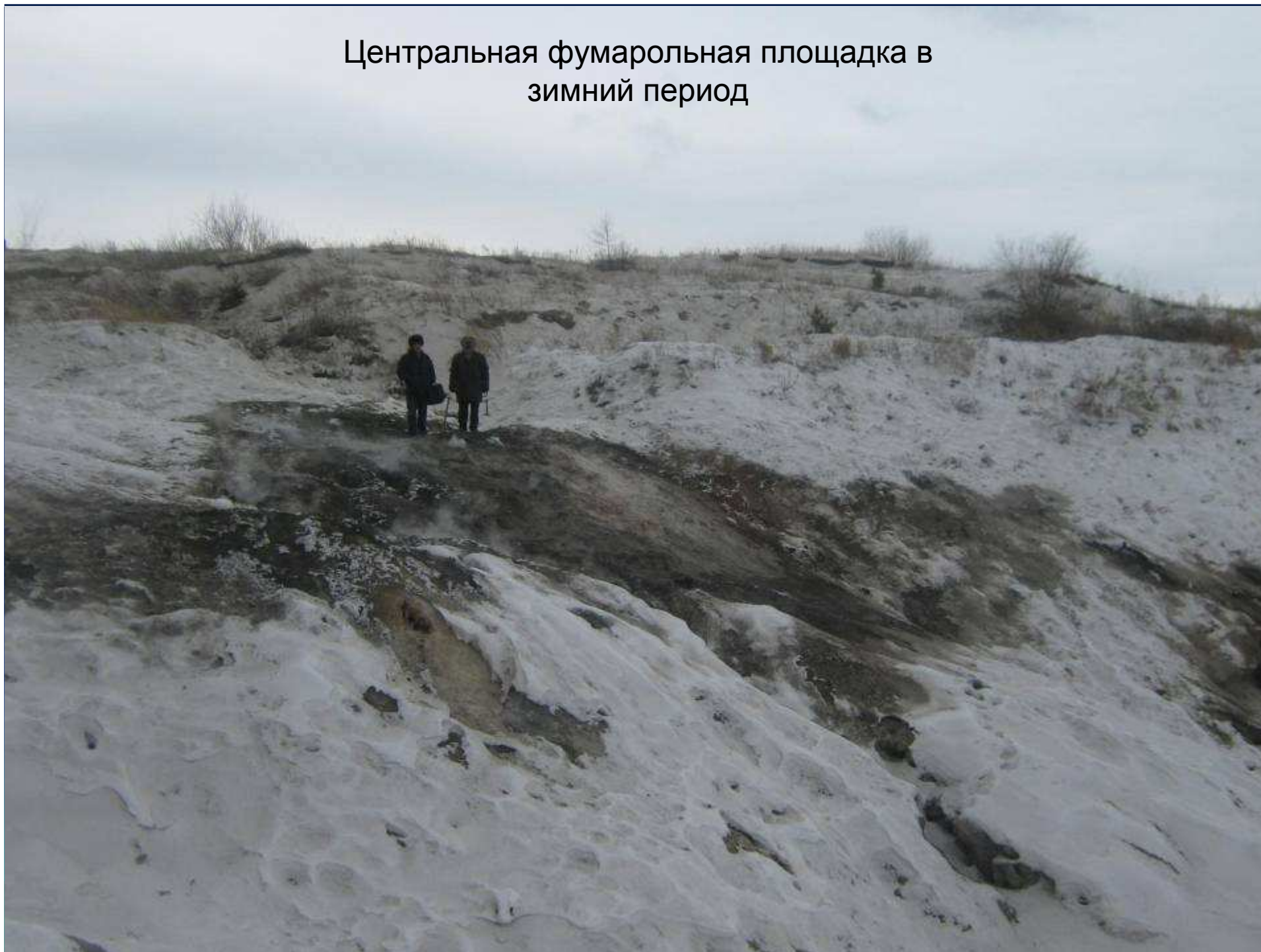
Кривые ТГ и ДСК масканьита. Видны ступени потери массы и связанные с ними эндотермические пики, характеризующие процессы плавления, разложения и возгонки минерала.



Зональное выделение минералов
(кристаллов серы и масканьита) на краях
фумаролы



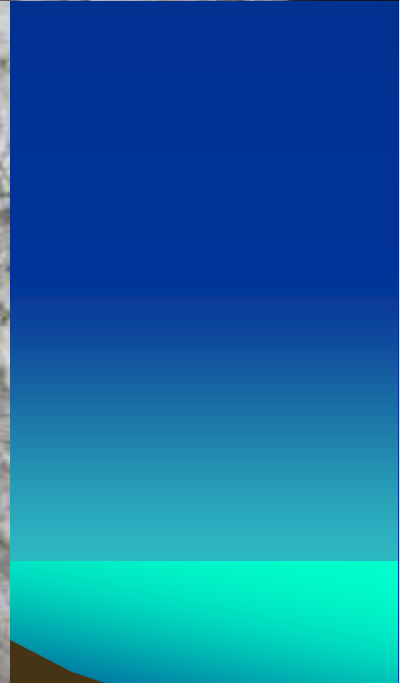
Центральная фумарольная площадка в
зимний период

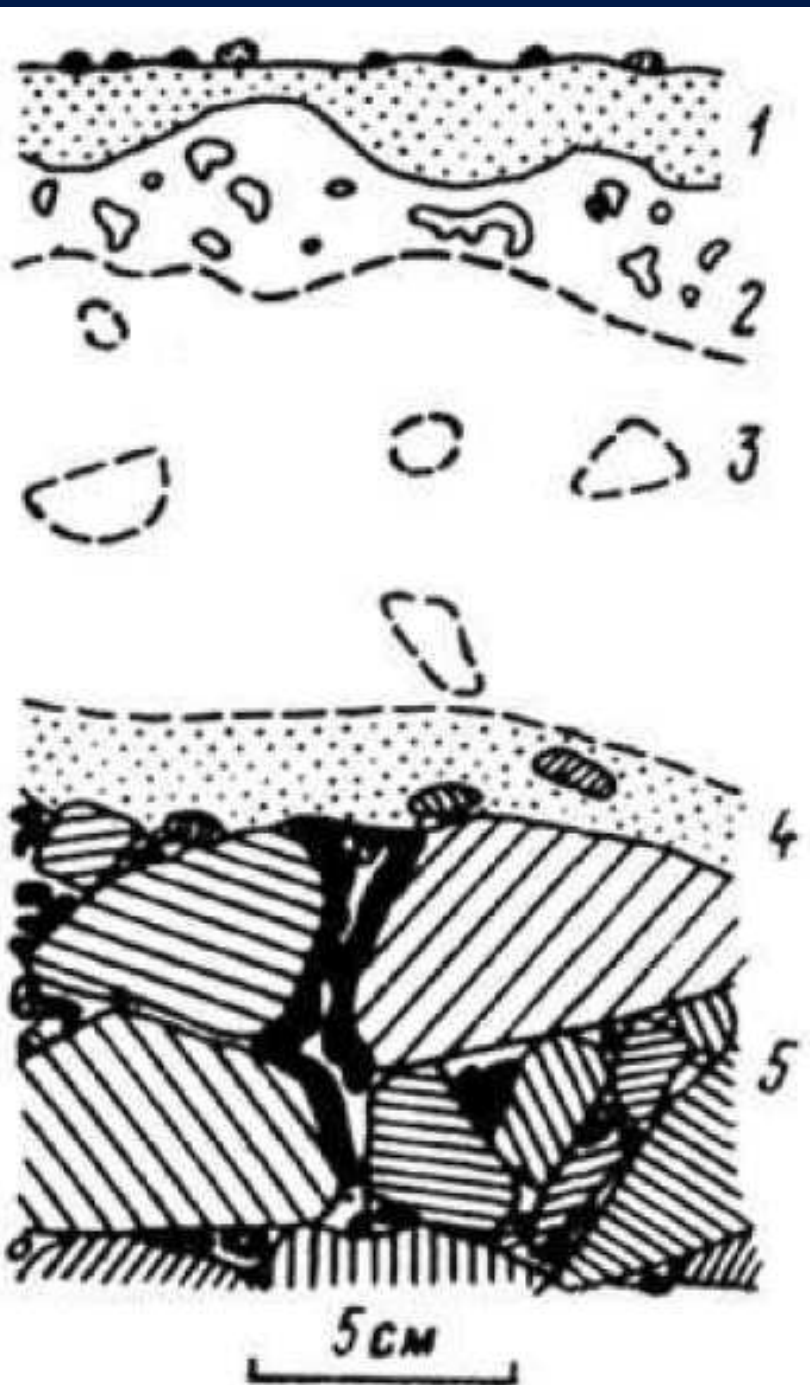




Фумарола над горящим пластом угля.
Виден выходящий пар и налеты новообразованных минералов на
стенках жерла







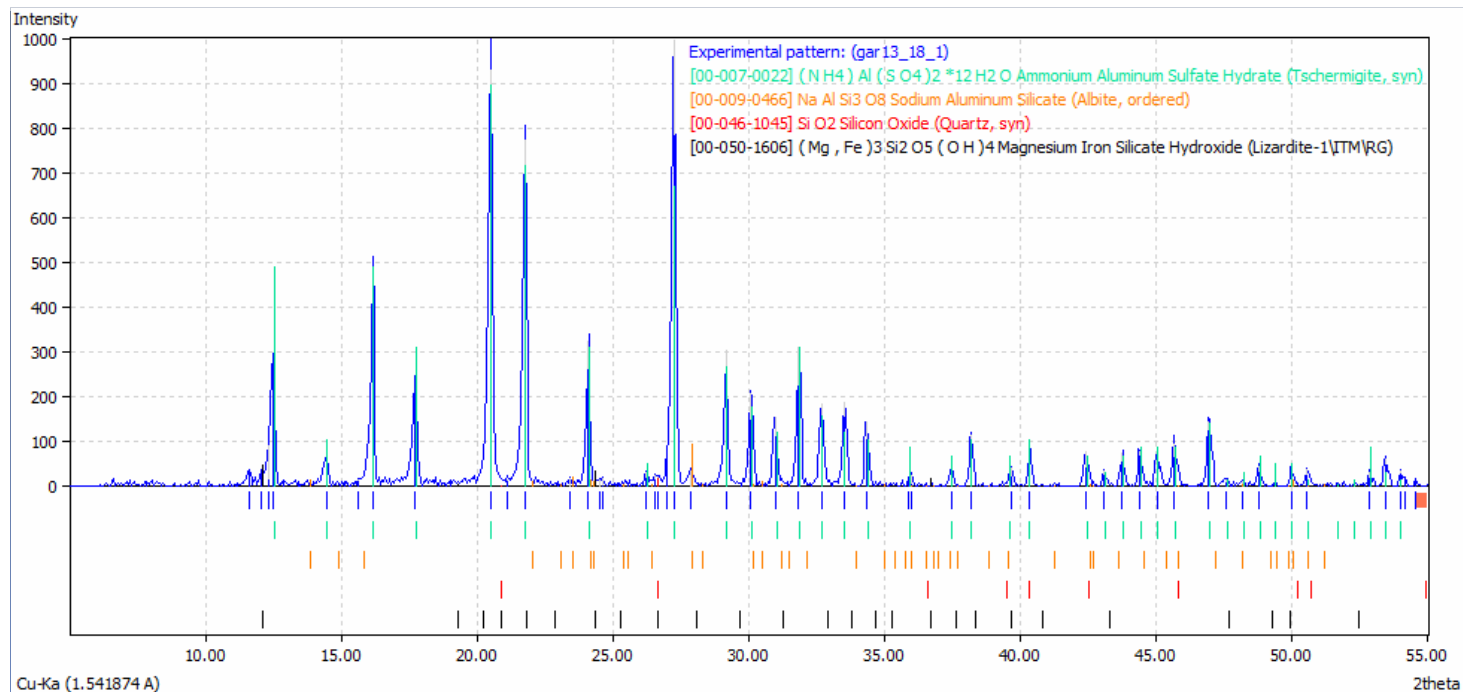
Поперечный разрез зональной сульфатной корки (по: Б. В. Чесноков и др., 1985).

1 – квасцовая зона; 2 – алуногеновая зона с полостями; 3 – зона основных водных сульфатов; 4 – зона безводных сульфатов; 5 – «горельник» (черное – втеки сульфатов из зоны 4).

По химическому и минеральному составу нами выделяется два типа минеральных ассоциаций сульфатных кор: алюмо-сульфатная и алюмо-аммониево-сульфатная.

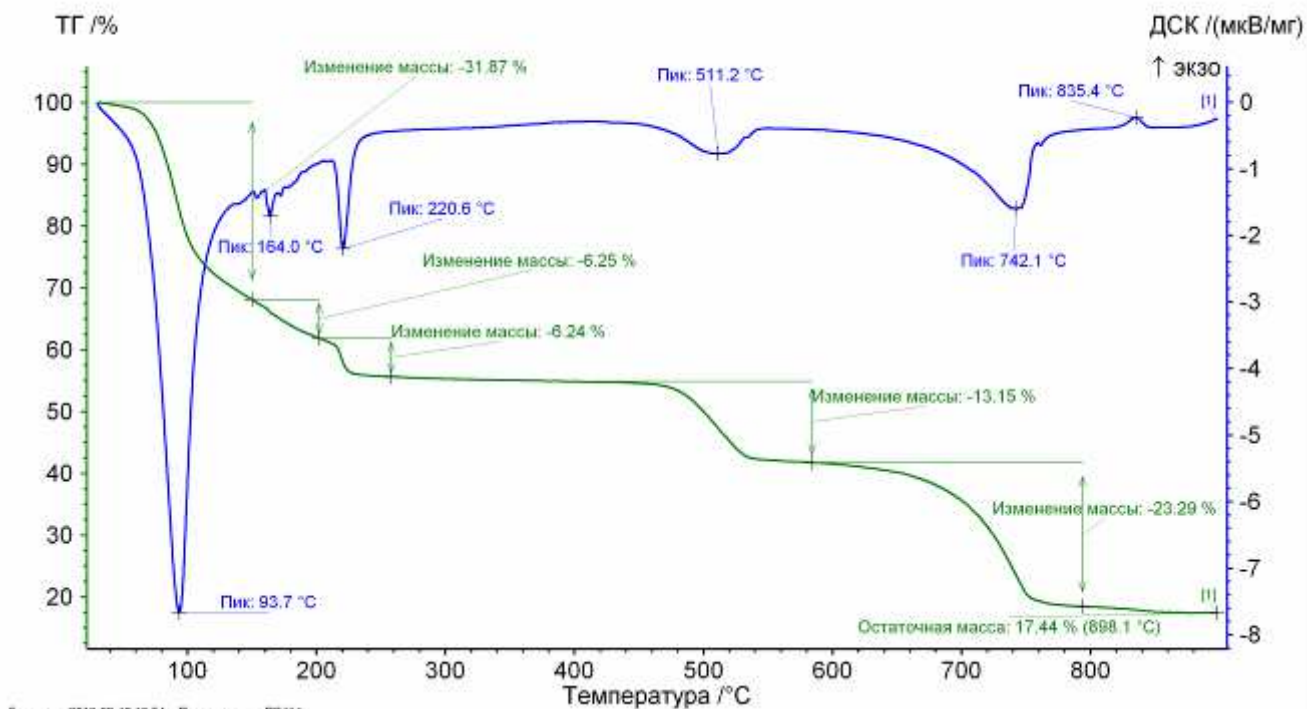
Выделения чермита на поверхности грунта



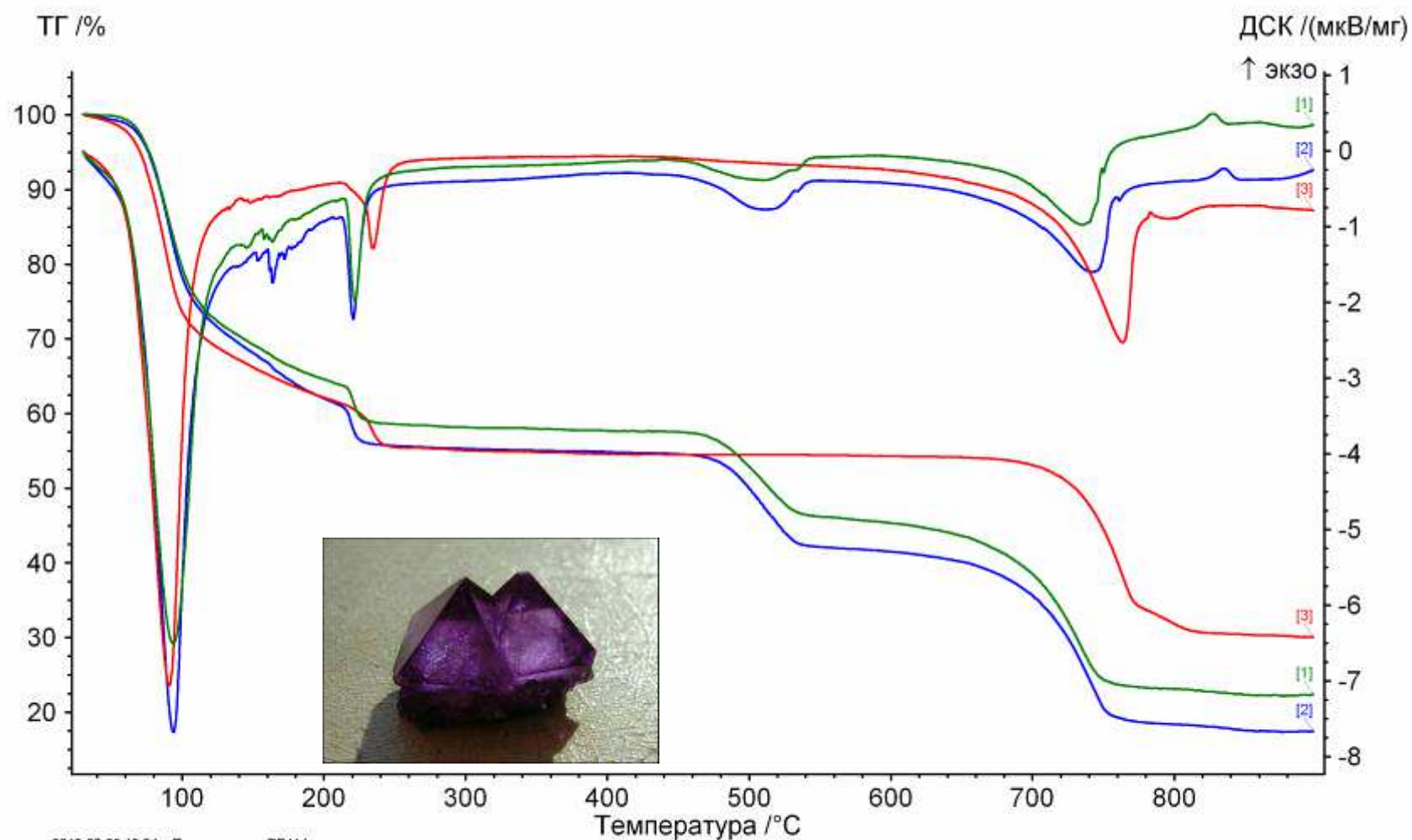


Дифрактограмма
чермигита
(NH₄)Al(SO₄)₂·12H₂O

Термограмма
чермигита



Термограммы природного (1-2) и искусственного чермита (3)



Главное 2013-05-29 12:54 Пользователь: RF414

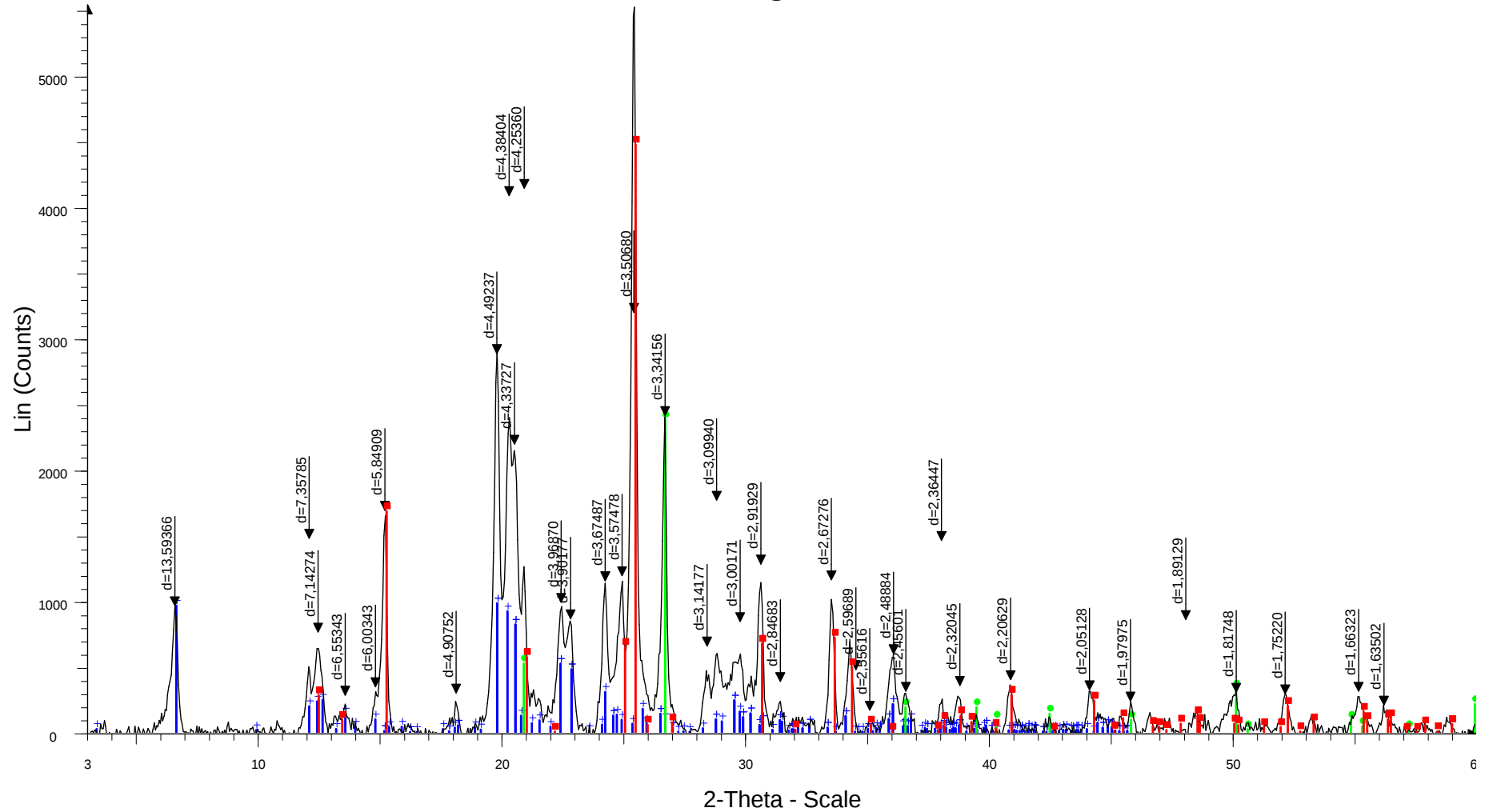
[#] Прибор	Файл	Дата	Код образца	Образец	Масса/мг	Сегмент	Диапазон	Атмосфера	Корр.
[1] STA 449F1	106_Гар-13-10-2_10_900_Pt-lids_Ar-10-30.ngb-ds1	2013-03-12	105	Гар-13/10/2	4.136800	1/1	30/10.0(К/мин)/900	Ar, 30.0мл/мин / Ar, 10.0мл/мин	ДСК:020, ТГ:020
[2] STA 449F1	106_Гар-13-18-1_10_900_Pt-lids_Ar-10-30.ngb-ds1	2013-03-18	106	Гар-13/18/1	5.415800	1/1	30/10.0(К/мин)/900	Ar, 30.0мл/мин / Ar, 10.0мл/мин	ДСК:020, ТГ:020
[3] STA 449F1	143_ЧУ-1_10_900_Pt-lids_Ar-10-30.ngb-ds1	2013-05-29	143	ЧУ-1	4.715500	1/1	30/10.0(К/мин)/900	Ar, 30.0мл/мин / Ar, 10.0мл/мин	ДСК:020, ТГ:020

Создано программным обеспечением NETZSCH Proteus

A photograph of a rock face showing efflorescence of alunogen. The rock surface is covered with irregular, light-colored, crystalline deposits. The background rock is a mix of brown, tan, and grey. The text is overlaid in the center of the image.

Натечные выделения алуногена
 $\text{Al}_2[\text{SO}_4]_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ -

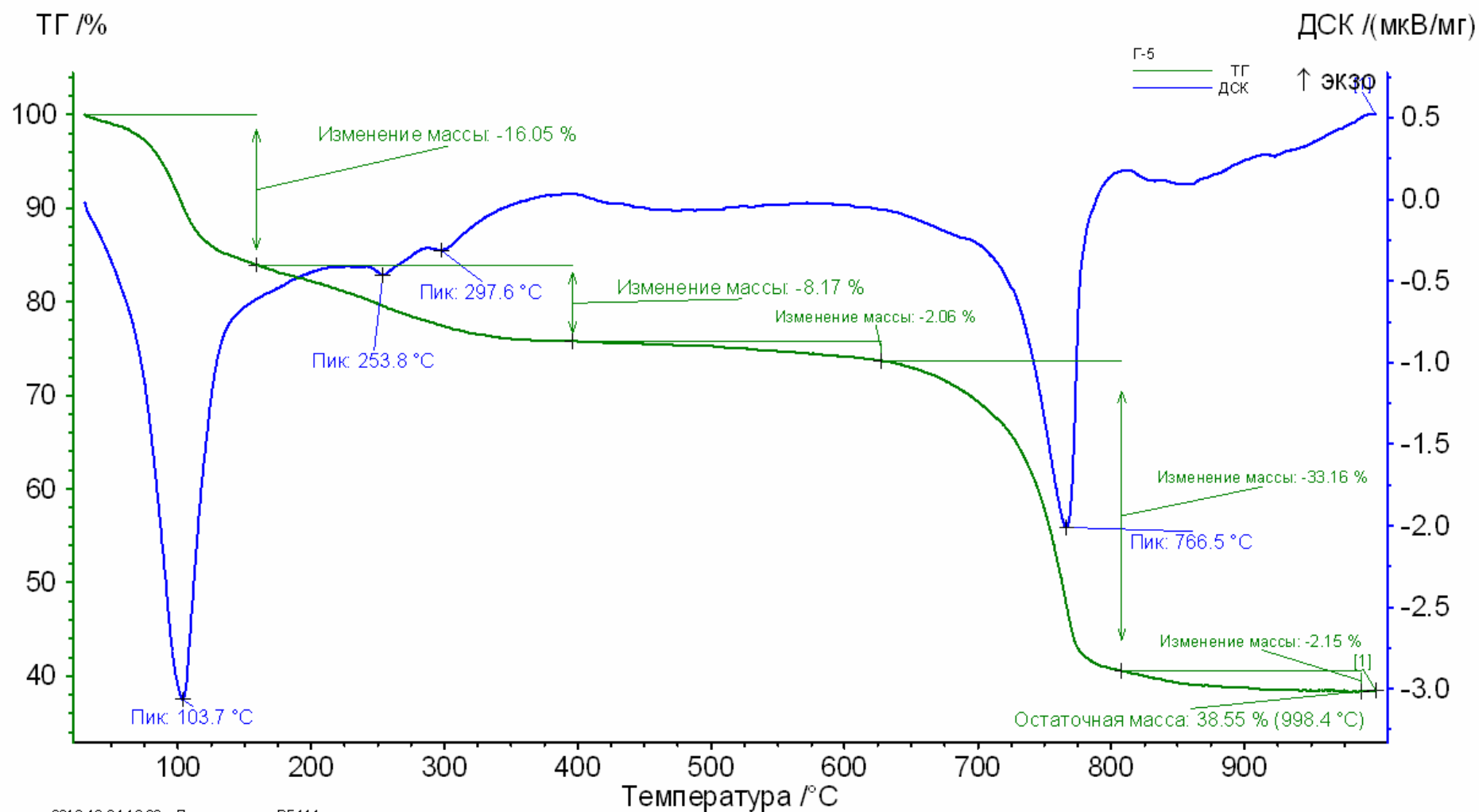
Alunogen



File: c20.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 ° - End: 60.000 ° - Step: 0.050 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 8 s - 2-Theta: 3.000 ° - Theta: 1.500 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X: 0.0 mm - Y: 0.0 mm - Z: 0.0 mm
 Operations: Background 1.000,1.000 | Import
 + 01-070-1813 (N) - Alunogen - $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - Y: 17.81 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 7.42500 - b 26.97500 - c 6.06080 - alpha 90.030 - beta 97.660 - gamma 91.940 - Primitive - P-1 (2) - 2 - 12
 ■ 01-077-0406 (D) - Aluminum Sulfate - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - Y: 81.09 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 8.03200 - b 8.03200 - c 21.35999 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - R-3 (148) - 6 - 12
 ● 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO_2 - Y: 43.17 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91340 - b 4.91340 - c 5.40530 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P321 (154) - 3 - 113.009 - I/c P

Теоретический состав чистого алуногена (%):

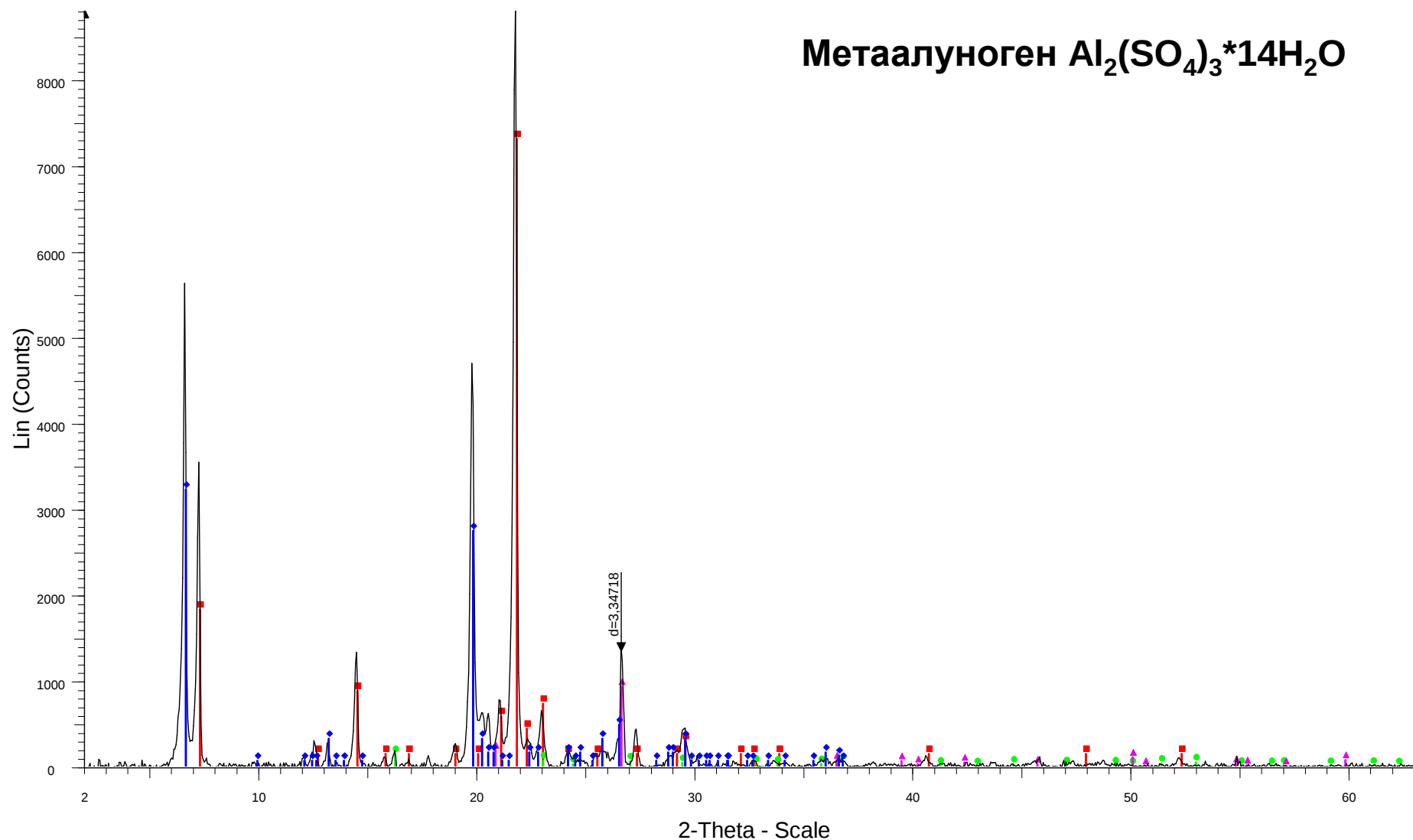
Al_2O_3 - 14,9; SO_3 - 35,09; H_2O - 50,01



Шарообразные сростки игольчатых кристаллов алуногена в полостях сульфатных кор



Метаалуноген $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$



File: gar_13_19_1a.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 63.450 ° - Step: 0.050 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 1 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X: 0
 Operations: Background 1.000,1.000 | Import

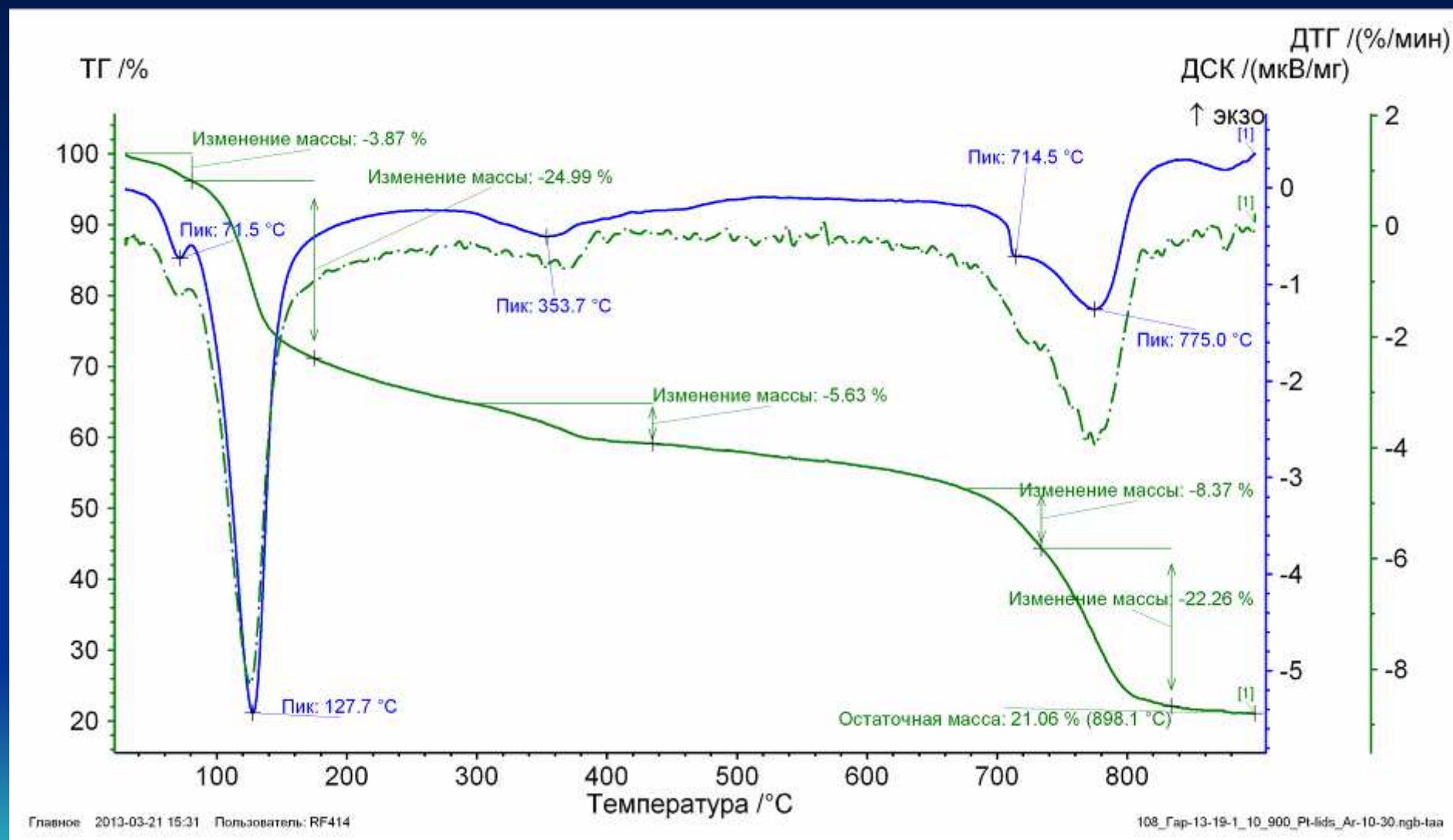
00-022-0023 (I) - Metaalunogen, syn - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ - Y: 83.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 12.25000 - b 13.95000 - c 15.95000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - P (0) - 5

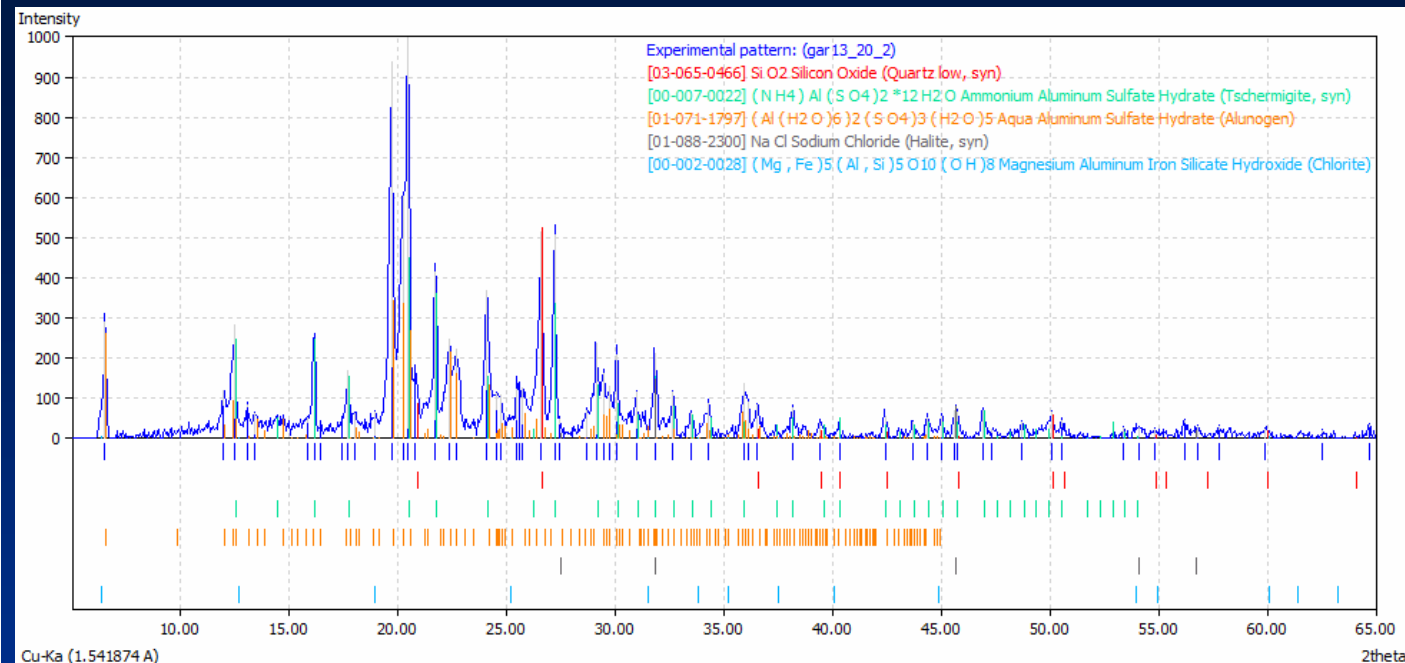
00-022-0022 (D) - Alunogen, syn - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ - Y: 36.64 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 7.42000 - b 26.90000 - c 6.10500 - alpha 90.000 - beta 97.300 - gamma 91.800 - 2 - 1208.06 - F30= 9(0.0311,1

00-035-0827 (*) - Rosenbergite, syn - $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - Y: 1.63 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - a 7.72070 - b 7.72070 - c 7.29790 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - P4/ncc (130) - 4 - 435.0

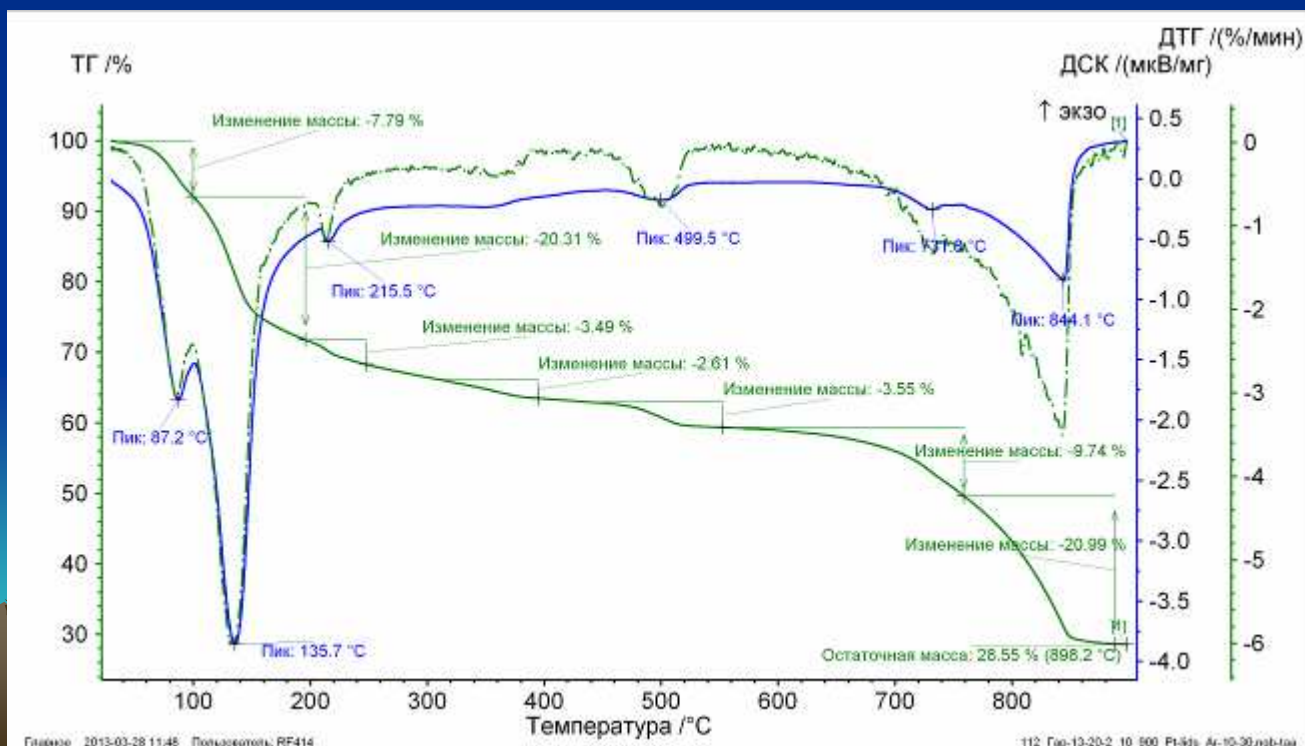
01-085-0457 (I) - Quartz, low, syn - SiO_2 - Y: 10.54 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.92100 - b 4.92100 - c 5.40000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3 - 113.248 - I/I

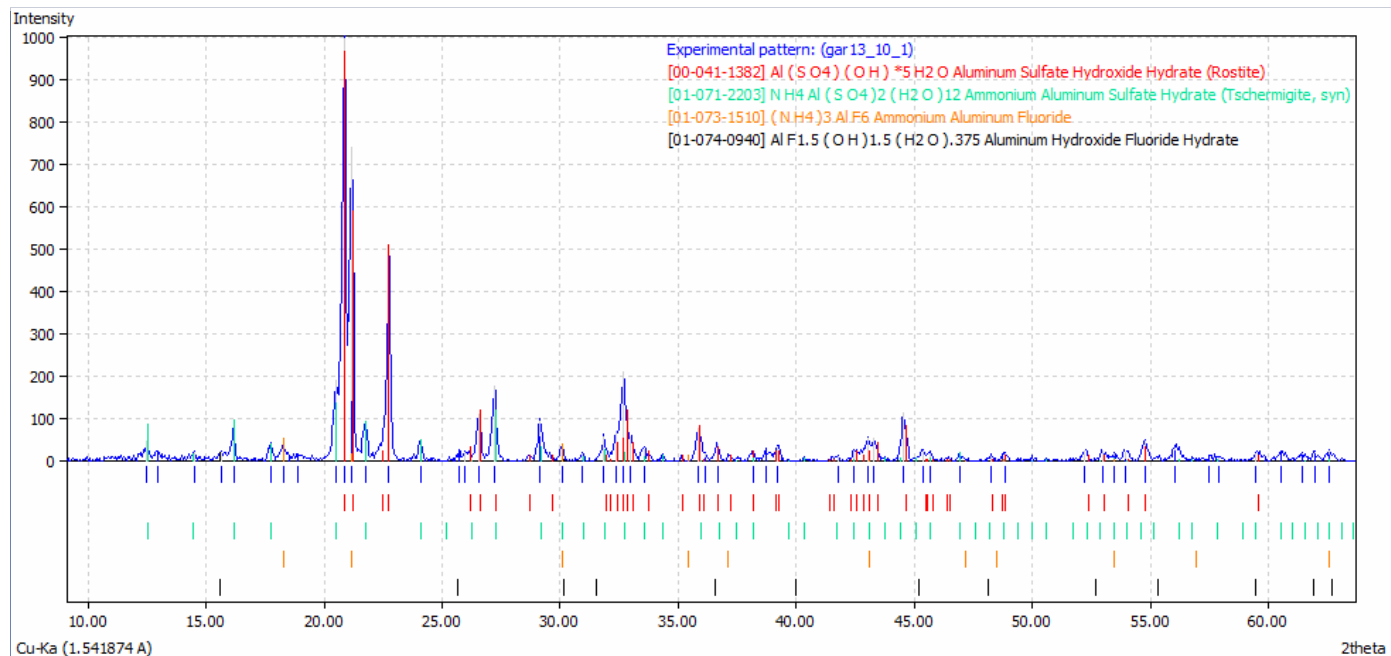
Термограмма метаалуногена



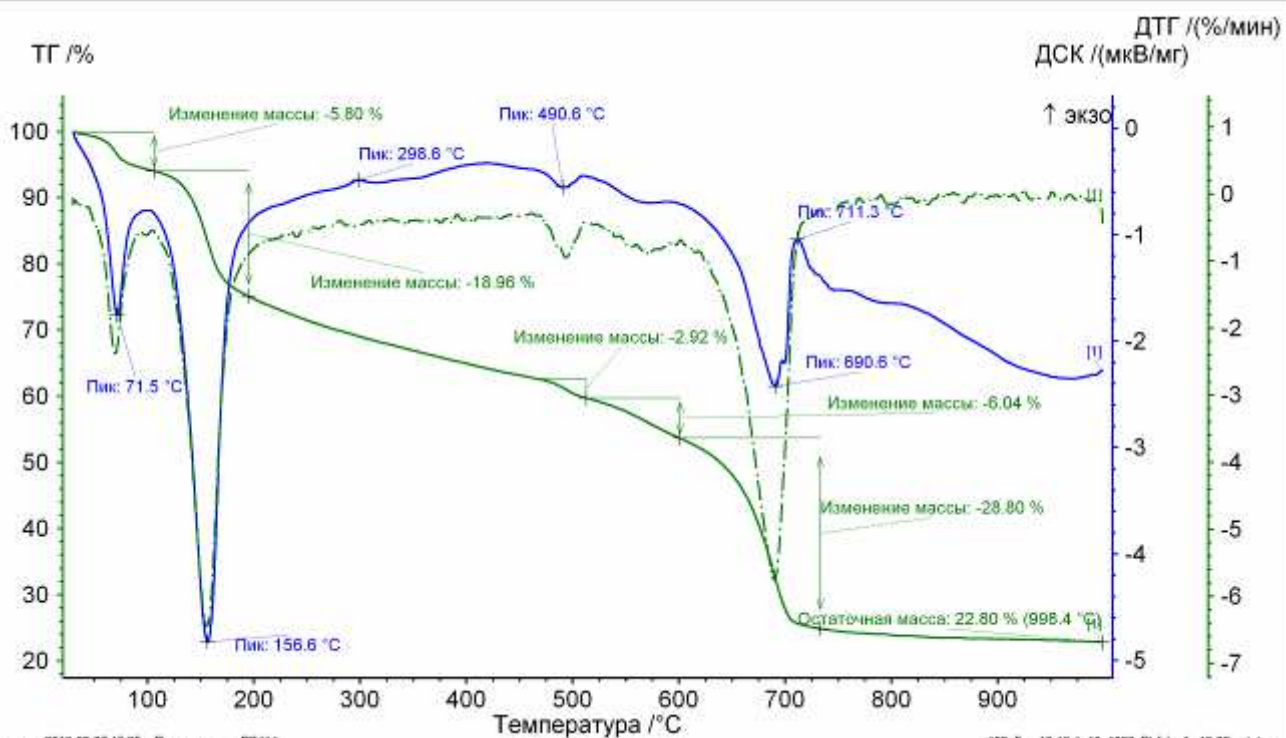


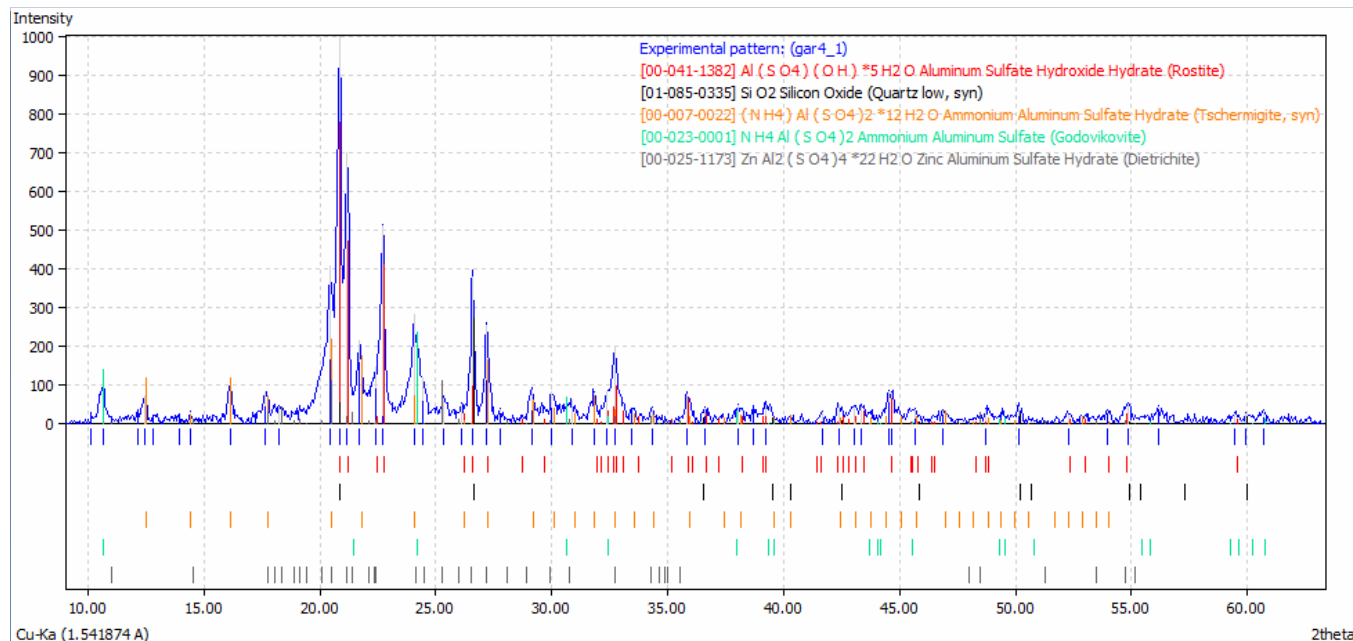
Дифрактограмма
и термограмма
смеси чермита и
алуногена



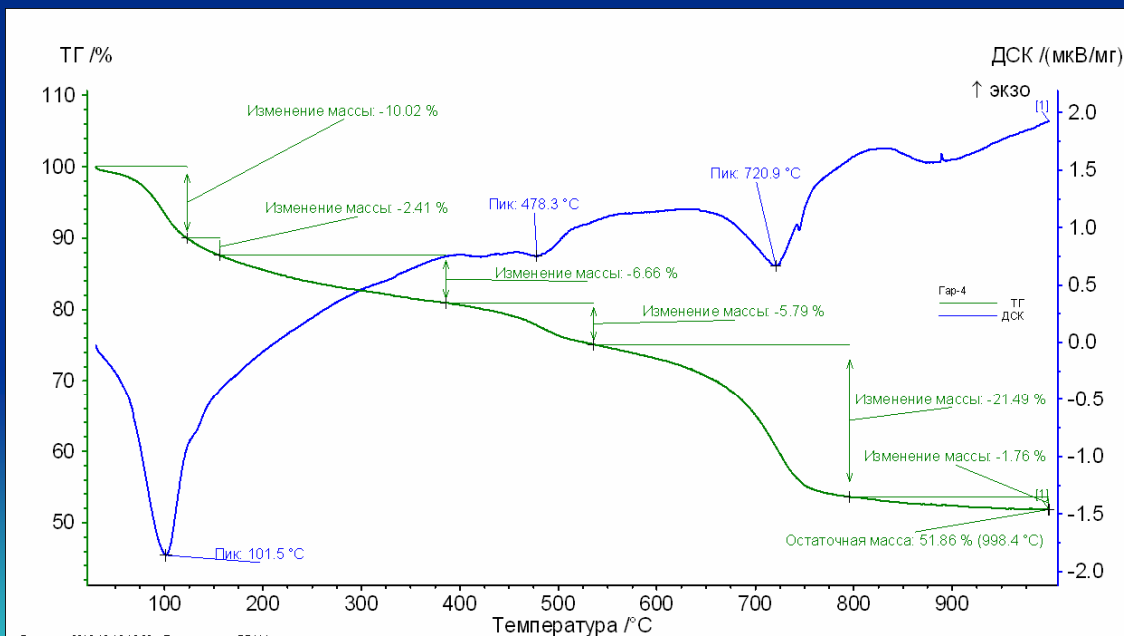


Дифрактограмма и
термограмма
ростита
 $\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
с примесью
чермита





Дифрактограмма и термограмма ассоциации: ростит – чермигит – годовиковит – дитрихит ($\text{ZnAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$).



Главное 2012-12-18 13:02 Пользователь: RF414

Прибор: NETZSCH STA 449F1 STA449F1A-0016-M Файл: C:\NETZSCH\Proteus\data5\Геохимия\Гар-4_10_1000_Pt-lids_Ar-10-30-ngb-ds1

Проект: Цолины

Код образца: 082

Дата/время: 18.12.2012 10:31:18

Лаборатория: Геохимии и рудогеологии

Оператор: Филипп Р.А.

Образец: Гар-4, 3.260000 мг

Материал:

Файл коррекции: 30_correction_10_1350_Pt-Rh-lids_Ar-10-30-bs1-ngb-bs1

Темп. кал. Файлы чувств.: TGAZERO.TCX / SENZERO.EXX

Диапазон: 301.00 (К/мин)/1000

Преобразов. ТП: DSC/TG Cr S / S

Режим/тип измер.: ДСК-ТГ / образец с коррекцией

Сегменты:

Тигель: DSC/TG pan Pt-Rh

Атмосфера: Ar / - / Ar

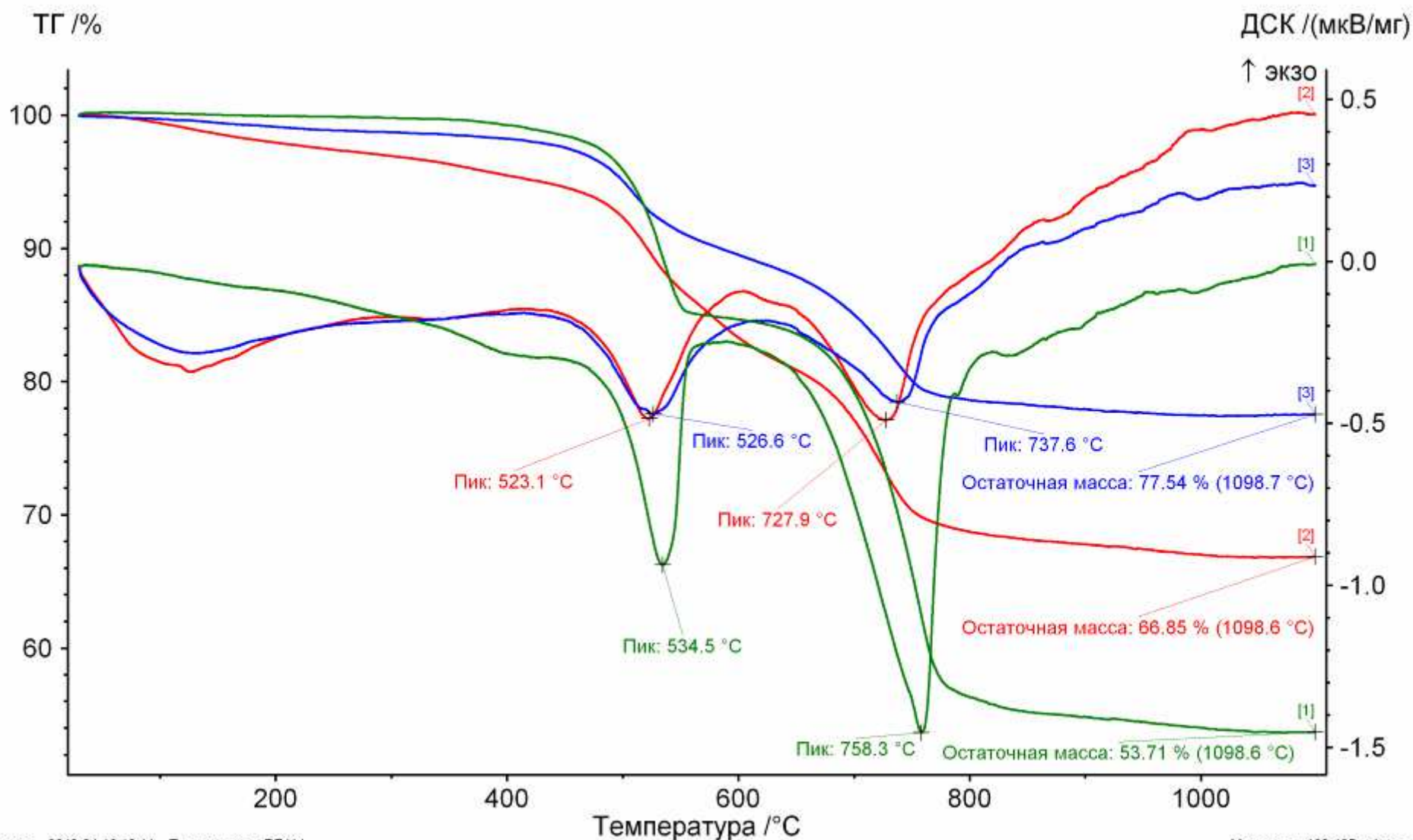
ТГ корр. диап. измер.: 420/5000 мг

ДСК корр. диап. измер.: 320/5000 мВ

Цилиндровая измер.: 0.5 мм

Создано программным обеспечением NETZSCH Proteus

Термограммы зон выделения годовиковита ($\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$) и милошевичита ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) : 1- контакт глинистого субстрата в газовой струей; 2 – переходная бурая зона глин; 3 – серая слабоизмененная зона.

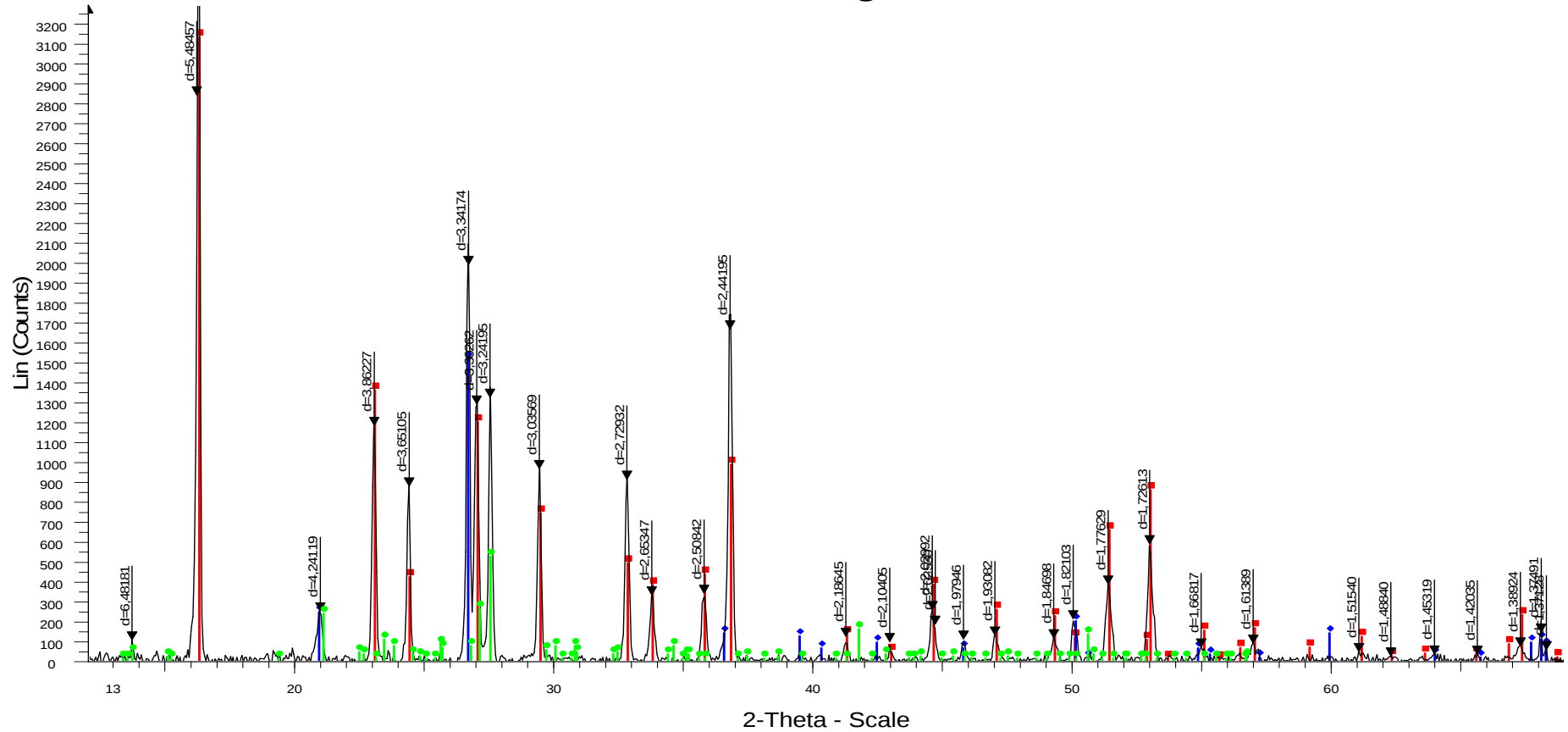


Выделения розенбергита
 $\text{Al F}((\text{H}_2\text{O})_{0.5} \text{F}_{0.5})_4 (\text{H}_2\text{O})$





Rosenbergite



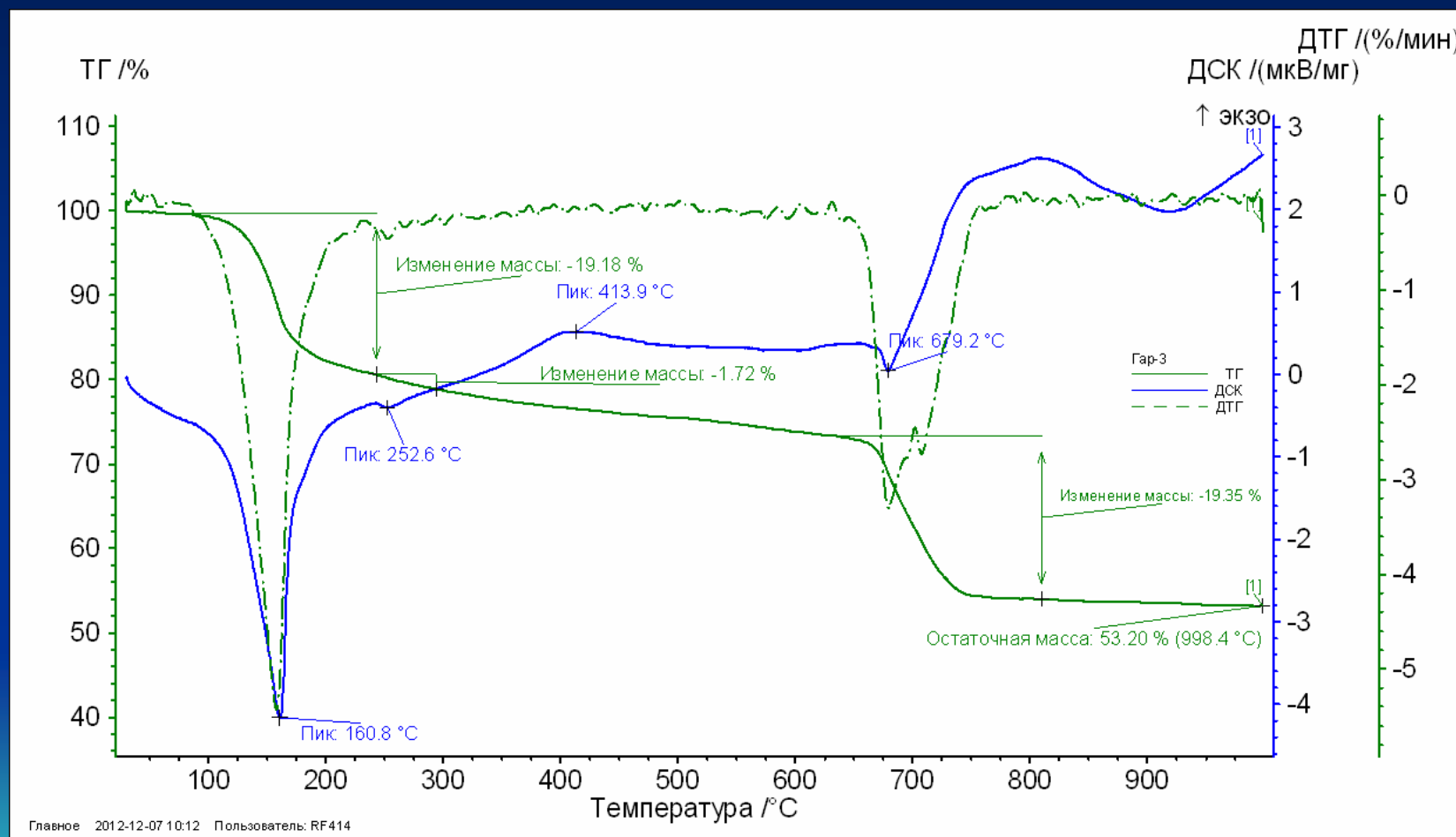
File: gar_3.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.050 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 7 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X: 0.0 mm - Operations: Background 1.000,1.000 | Import

01-079-1679 (N) - Rosenbergite - $\text{AlF}(\text{H}_2\text{O})_5\text{F}_5\text{H}_4(\text{H}_2\text{O})$ - Y: 84.18 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - a 7.71500 - b 7.71500 - c 3.64800 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - P4/n (85) - 2 -

00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO_2 - Y: 40.74 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91344 - b 4.91344 - c 5.40524 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3 - 113.010 - I/lc P

00-019-0932 (I) - Microcline, intermediate - KAISi_3O_8 - Y: 14.02 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.56000 - b 12.97000 - c 7.21000 - alpha 90.300 - beta 116.100 - gamma 89.000 - Base-centered - C-1 (2) - 4 -

Кривые ТГ и ДСК розенбергита - $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



Выводы:

- Сульфатные коры имеют вертикальную зональность: глубокие горизонты представлены такими сульфатами как годовиковит ($\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$) и милошевичит ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). Выше находится зона гидратированных сульфатов представленных чермигитом ($(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$), роститом ($\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \times 5\text{H}_2\text{O}$) и дитрихитом ($\text{ZnAl}_2(\text{SO}_4)_4 \times 22\text{H}_2\text{O}$). Верхняя приповерхностная зона представлена алуногеном ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 17\text{H}_2\text{O}$), метаалуногеном ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 14\text{H}_2\text{O}$) и чермигитом.
- Минералообразование в фумарольной зоне подземных пожаров на Черновском бурогольном месторождении сходно по своему составу с минералами, описанными на отвальных фумаролах Челябинского угольного бассейна (терриконы угольных шахт г. Копейска) [Белогуб и др., 2007], а также Кизеловского угольного бассейна в Пермском крае [Потапов, Максимович, 2006].



- Авторы выражают благодарность З.Ф. Ущাপовской и Т.С. Филевой за помощь в проведении рентгеноструктурного анализа.



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

filrom@yandex.ru