

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ
ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

**ВОПРОСЫ ГЕОЛОГИИ
И КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ
ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ ВОСТОЧНОЙ АЗИИ**

**Пятая Всероссийская научная конференция
с международным участием
02–04 октября 2018 г., Благовещенск**

**Сборник докладов
(Том 2)**

Благовещенск
2018

Вопросы геологии и комплексного освоения природных ресурсов Восточной Азии : Пятая Всерос. науч. конф. с междунар. участием : сб. докладов. – Благовещенск: ИГиП ДВО РАН, 2018. Т.2. – 125 с.

ISBN 978-5-904218-20-1

Участники конференции – Амурский научный центр ДВО РАН (АмурНЦ ДВО РАН) (г. Благовещенск), Амурский филиал БСИ ДВО РАН (г. Благовещенск), АО «Алмазы Анабара», г. Якутск, АО «Дальневосточное ПГО», Росгеология, г. Хабаровск, Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ, Бурятский государственный университет, г.Улан-Удэ, Геологический институт Кольского НЦ РАН (г. Апатиты), Геологический институт СО РАН (г. Улан-Удэ), Дальневосточный геологический институт ДВО РАН (ДВГИ ДВО РАН) (г. Владивосток), Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва, Институт земной коры (г.Иркутск), Иркутский государственный университет (г.Иркутск), Институт геологии и геохронологии докембрия (ИГГД РАН, г.Санкт-Петербург), Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН (г. Якутск), Институт горного дела ДВО РАН (ИГД ДВО РАН) (г. Хабаровск), Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косягина ДВО РАН (ИТиГ ДВО РАН, г. Хабаровск), Институт морской геологии и геофизики ДВО РАН (ИМГиГ ДВО РАН, г. Южно-Сахалинск), Институт геологии и природопользования ДВО РАН (ИГиП ДВО РАН) (г.Благовещенск), Институт геологии ДВО РАН (Владивосток), Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН, г.Москва), Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Институт водных и экологических проблем (ИВЭП ДВО РАН), Хабаровск, Иркутский государственный университет, Иркутск, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, ООО "Коралайна Инжиниринг" (г.Москва), ООО ПО «Спирит» (г.Иркутск), ООО Научно-производственная геологическая фирма «Регис», г.Благовещенск, Обособленное Структурное Подразделение «Читагеологразведка» АО «Сибирская Производственная Геологическая Организация», г.Чита, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина СФУ, г. Красноярск, Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, г. Якутск, Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт (СВКНИИ, г.Магадан), Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН (ТОИ ДВО РАН), Владивосток, Россия, Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, г. Владивосток, ФГБУН Федеральный Научный Центр Биоразнообразия наземной биоты Восточной Азии ДВО РАН (г.Владивосток), ФГБУ Зейский государственный заповедник, Амурская область, ФГБГОУ ВО Амурский государственный университет, г.Благовещенск, ФГБУ «ВИМС», Москва, Carleton University, Ottawa, Canada, Forestry and Forest Products Research Institute (FFPRI) Japan, Tsukuba 305-8687, Geological Survey of Canada, Québec, Canada, Graduate School of Science and Engineering for Education, University of Toyama, Toyama, Japan, Ikawa Forest Station, Mountain Science Center, University of Tsukuba, Shizuoka, Japan, Center for Far Eastern Studies, University of Toyama, Toyama, Japan, Teshio Experimental Forest of Hokkaido University, Horonobe, Japan, University of Toyama, Japan, University of Tsukuba, Japan.

Пятая Всероссийская научная конференция «Вопросы геологии и комплексного освоения природных ресурсов Восточной Азии» проводится по инициативе Института геологии и природопользования ДВО РАН раз в два года, начиная с 2010 г.

В рамках конференции обсуждается широкий круг вопросов от эволюции крупных геологических структур, геохимии, минералогии магматических комплексов, закономерностей формирования полезных ископаемых до разработки методов комплексного освоения природных ресурсов и геоэкологии.

Основная тематика докладов:

1. Магматизм, метаморфизм и геодинамика основных геологических структур Дальнего Востока.
2. Минералогия, геохимия месторождений полезных ископаемых, закономерности их формирования.
3. Геология, история формирования и минерагения осадочных бассейнов. Стратиграфия, палеонтология.
4. Методики комплексного освоения минеральных ресурсов, экономика минерального сырья.
5. Геоэкология.

Сопредседатели оргкомитета конференции
академик РАН А.И. Ханчук (ДВГИ ДВО РАН)
д.г.-м.н. А.А. Сорокин (ИГиП ДВО РАН)

Ученый секретарь конференции
к.б.н. Н.Ю. Леусова (ИГиП ДВО РАН)
Сайт ИГиП ДВО РАН <http://ignm.ru/>

Проведение конференции и издание материалов осуществляется при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-05-20099 Г)

ISBN 978-5-904218-20-1

© ИГиП ДВО РАН, 2018

СОДЕРЖАНИЕ

| ГЕОЭКОЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ | | 5 |
|---|--|----|
| ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ТИПА ЗЕМЛЕПОЛЬЗОВАНИЯ НА МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЗНАКИ ТОНКИХ КОРНЕЙ Кондратова А.В., Абрамова Е.Р. | | 5 |
| АНАЛИЗ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ НА ОСТРОВЕ САХАЛИН М.А. Лазебная, Н.Е. Лобжанидзе | | 9 |
| ВЫВЕТРИВАНИЕ ПЕРВИЧНЫХ МИНЕРАЛОВ В ХОДЕ СОВРЕМЕННОЙ ЭВОЛЮЦИИ АЛЛЮВИАЛЬНЫХ ПОЧВ В СРЕДНЕМ ТЕЧЕНИИ Р. АМУР А.В. Мартынов | | 14 |
| ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ПРИРОДНО-ГОРНОТЕХНИЧЕСКИХ СИСТЕМ (на примере месторождений юга Дальнего Востока) Ю.А. Озарян | | 18 |
| НАЛЕДИ И ИХ РОЛЬ В РАЗВИТИИ ГЕОСИСТЕМ ЧУКОТКИ И ПРИМОРЬЯ Г.П. Скрыльник | | 21 |
| ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА РУСЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ РЕКИ ЗЕЯ (НИЖНЕЕ ТЕЧЕНИЕ), СВЯЗЬ С ПРОЦЕССАМИ ВЫВЕТРИВАНИЯ В ОБЛАСТИ ВОДОСБОРА О.А. Сорокина | | 25 |
| ЗОНЫ НАРУШЕНИЯ ЕСТЕСТВЕННОГО ГАЗОГЕОХИМИЧЕСКОГО ФОНА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПРИРОДНЫХ ФАКТОРОВ НА О.САХАЛИН ПО ДАННЫМ ИЗМЕРЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ, УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА, ГЕЛИЯ И ВОДОРОДА Н.С. Сырбу | | 27 |
| СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ВОЗМОЖНЫХ РЕШЕНИЙ ПО РАЗРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИИ МАЛООБЪЁМНОГО КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ЗОЛОТА ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ Е.И. Шамрай, А.А. Юдаков, Т.В. Ксенник, О.Н. Цыбульская, М.А. Медков, С.Ю. Братская, С.И. Иванников | | 31 |
| НИТРАТНЫЙ АЗОТ В ВОДЕ МАЛЫХ ТАЕЖНЫХ РЕК ПРИАМУРЬЯ В.П. Шестеркин, Н.М. Шестеркина | | 35 |
| ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПАВОДКОВ НА РЕКЕ АМУР В 2013-2018 ГОДАХ В.П. Шестеркин | | 37 |
| ECOSYSTEM FUNCTION OF CHARCOAL IN POST-FIRE FORESTS IN FAR EAST RUSSIA K. Makoto | | 41 |
| PERMAFROST AFFECTS BOREAL FOREST ECOSYSTEM STRUCTURE Y. Matsuura | | 42 |
| GRAND-BASED RAINFALL MEASUREMENTS IN THE MOUNTAINOUS NON-ELECTRIC SOURCE AREA IN 2017: A STEP TOWARDS VERIFICATION OF RAINFALL VARIATIONS IN THE TUKURINGRA MOUNTAINS, AMUR OBLAST, RUSSIA K. Sugiura, R. Majima, N. Wada, T. Seino, S.V. Bryanin, V.V. Lisovsky | | 44 |
| EVALUATION OF PHOTGRAMMETRIC ACCURACY BY UAV FOR ESTIMATION ON TREE BIOMASS IN A CONIFEROUS FOREST: A CASE STUDY ON A PLANTED FOREST OF LARCH IN JAPAN T. D. Tran, T. Seino, S. Kusumoto, N. Wada | | 48 |
| THERMAL CONDITION ON THE LEADING SHOOT OF SIBERIAN DWARF PINE IN TUKURINGRA MOUNTAINS, RUSSIAN FAR EAST: A COMPARISON BETWEEN ALPINE AND FOREST HABITATS N. Wada, S.V. Bryanin, K. Sugiura, V.V. Lisovsky | | 52 |
| МЕТОДИКИ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ, ЭКОНОМИКА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ | | 56 |
| КОМБИНИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ С ПОПУТНЫМ ИЗВЛЕЧЕНИЕМ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ. О. А. Агеев, В.Н. Борисов, В.В. Кичанова | | 56 |
| ТЕХНОЛОГИЯ СУХОГО ГРАВИТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ ЗОЛЫ УНОСА С ВТОРИЧНЫМ СЖИГАНИЕМ ЛЕТУЧИХ ЭЛЕМЕНТОВ ТОПЛИВА О. А. Агеев, В.Н. Борисов, В.В. Абрамов | | 59 |
| ИЗГОТОВЛЕНИЯ УГОЛЬНЫХ БРИКЕТОВ ИЗ БУРЫХ УГЛЕЙ МАРКИ 1Б (РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА) О. А. Агеев, Л.П. Носкова, В.В. Абрамов, И.Ф. Савченко | | 62 |
| ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ УГЛЕЙ В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ КРАСОК О. А. Агеев, Т.Н. Голубева, В.Н. Борисов | | 64 |
| НОВЫЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ КАОЛИНА Т.Ю. Еранская | | 67 |
| ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ ВАНГИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ АМУРСКОЙ ОБЛАСТИ Б. Б. Калиниченко, Е. В. Богомазова, В. А. Демчук, С. М. Соколова | | 69 |
| КОМПЛЕКСНОЕ ОСВОЕНИЕ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ СЕВЕРО-БАЙКАЛЬСКОЙ ПЛАТИНОМЕТАЛЬНО-МЕДНО-НИКЕЛЕВОЙ ПРОВИНЦИИ Кислов Е.В., Худякова Л.И. | | 71 |
| ХЕМОСОРБЦИОННОЕ СВЯЗЫВАНИЕ ЗОЛОТА ИЗ NaCl-РАСТВОРОВ ДИАЛКИЛДИТИОКАРБАМАТАМИ СЕРЕБРА: ИОННО-ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(III)-СЕРЕБРА(I) 1:1 и 2:1, $([Au(S_2CNR_2)_2][AgCl_2])_n$, ($R = C_2H_5$, C_3H_7 , $iso-C_4H_9$) И $([Au(S_2CN(C_2H_5)_2)_2][AgCl_2]Cl \cdot 2H_2O)_n$ (СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ И РОЛЬ ВТОРИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ Au...S и Ag...S) Е.В. Корнеева, А.В. Иванов | | 75 |
| МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ФТОРИДНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ АНОРТОЗИТОВ Пушкин А.А., Римкевич В.С. | | 79 |
| ФТОРИДНО-АММОНИЕВАЯ ПЕРЕРАБОТКА АНОРТОЗИТОВ С КОМПЛЕКСНЫМ ИЗВЛЕЧЕНИЕМ ПОЛЕЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ В.С. Римкевич, И.В. Гиренко, А.А. Пушкин | | 83 |
| РЕДКИЕ МЕТАЛЛЫ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ПРОДУКТАХ СЖИГАНИЯ БУРЫХ УГЛЕЙ ЕРКОВЕЦКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ПРИАМУРЬЕ) А.П. Сорокин, А.А. Конюшок, О.А. Агеев | | 87 |
| ТЕХНОЛОГИЯ УГЛЕПОДГОТОВКИ БУРЫХ УГЛЕЙ СЕРГЕЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ – ПЕРСПЕКТИВНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПРОДУКЦИИ МНОГОЦЕЛЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ А. П. Сорокин, О. А. Агеев, Л. П. Носкова, И.В. Гиренко | | 94 |

| | |
|--|-----|
| ПОВЕДЕНИЕ ЗОЛОТА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА БУРЫЕ УГЛИ В ЭКСПЕРИМЕНТЕ И В ГИПЕРГЕННЫХ УСЛОВИЯХ В ПРОЦЕССЕ ЭРОЗИИ И ПРИ ВСКРЫТИИ ИХ НА МЕСТОРОЖДЕНИЯХ. ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ <i>А.П. Сорокин, В.М. Кузьминых, А.А. Конюшок</i> | 98 |
| МИНЕРАЛО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КАССИТЕРИТА И ВОЛЬФРАМИТА ПРАВОУРМИЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ВОЗМОЖНОСТЬ ИХ КОМПЛЕКСНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ РУДЫ <i>Чикишева Т.А., Прокопьев С.А., Карпова А.Г., Прокопьев Е.С., Дёмин И.А.</i> | 103 |
| СОСТАВ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БИТУМИНОЗНЫХ УГЛЕЙ СВОБОДНОГО БУРУГОЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В СВЯЗИ С ЕГО КОМПЛЕКСНЫМ ОСВОЕНИЕМ <i>Крапивенцева В.В.</i> | 107 |
| ОПЫТ СИСТЕМАТИЗАЦИИ И АНАЛИЗА ТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БУРЫХ УГЛЕЙ РЯДА ОСАДОЧНЫХ БАССЕЙНОВ <i>С.В. Дугин</i> | 109 |
| БИОСФЕРНЫЙ АЭРОПЛАНКТОН И СПОСОБ ЕГО ИЗУЧЕНИЯ В ЗИМНЕЕ ВРЕМЯ <i>В.М. Катола</i> | 112 |
| ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПЫЛИ <i>В.М. Катола</i> | 116 |
| ЭЛЕМЕНТНЫЙ ПОРТРЕТ ЗДОРОВЫХ ЖИТЕЛЕЙ БЛАГОВЕЩЕНСКА <i>В.М. Катола</i> | 120 |
| ФИТОЛИТЫ: УСТОЙЧИВОСТЬ И СОХРАННОСТЬ В РАЗЛИЧНЫХ ЛАНДШАФТНЫХ УСЛОВИЯХ <i>Н.Ю. Леусова</i> | 123 |

ГЕОЭКОЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 574.42 + 630*182.21

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ТИПА ЗЕМЛЕПОЛЬЗОВАНИЯ НА МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЗНАКИ ТОНКИХ КОРНЕЙ

Кондратова А.В., kondratova.ava@gmail.com, Абрамова Е.Р.

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г.Благовещенск

Тонкие корни представляют собой наиболее динамичную часть корневых систем растений и играют ключевую роль в круговороте и накоплении углерода и питательных веществ в почве [1]. Результаты исследований Makita N. и соавторов [2] показывают, что при оценке корневой биомассы и морфологических особенностей необходима более подробная классификация тонких корней. Очень тонкие корни диаметром <0,5 мм могут проявлять видоспецифические черты, различный потенциал для поглощения питательных веществ и воды в зависимости от глубины.

Агроценозы, после выведения из сельскохозяйственного оборота, вступают в сложный процесс самовосстановления. Большинство работ по изучению постагротических ландшафтов в различных природно-климатических зонах посвящено оценке содержания углерода в почвах и растительном покрове, особенностям изменения видового состава растительности [3, 4]. При этом вопросам формирования тонких корней в ходе естественного постагротического лесовосстановления уделяется недостаточно внимания. Изучение морфологических признаков тонких корней различных классов диаметра в гетерогенных сообществах является важным для понимания внутрипочвенных процессов депонирования углерода.

Цель исследования

Провести сравнительный анализ морфологических признаков тонких корней растительных сообществ на последовательных стадиях восстановления постагротических экосистем в зоне южной тайги.

Материалы и методы исследования

Для изучения морфологических признаков тонких корней на переходной стадии самовосстановления нарушенной экосистемы в северной окраинной части Амуро-Зейской равнины выбрано три фитоценоза, и заложено три учетных площадки по 50 м²: ненарушенный ценоз – лес (53°43'49,7"; 127°04'01,1"), залежь (53°43'50,1"; 127°03'53,1") и сенокос (53°44'33,4"; 127°05'37,9").

Для оценки современного состояния изучаемых фитоценозов на различных стадиях постагротической эволюции производили описание лесорастительных условий (древостоя, подроста, подлеска, травянисто-кустарниковой растительности).

Лесной участок (площадь 68 га), выбранный для размещения учетной площадки «лес», является типичным для региона исследований. Древостоя в лесу образован березой плосколистной *Betula platyphylla* Sukacz., лиственницей Гмелина *Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr. и осиной *Populus tremula* L. В кустарниковом ярусе леса преобладает рододендрон даурский *Rhododendron dauricum* L., ольховник кустарниковый *Duschekia fruticosa* (Rupr.) Pouzar. Травянистый покров состоит из майника двулистного *Maianthemum bifolium* (L.) F.W. Schmidt, брусники *Vaccinium vitis-idaea* L.

Залежь (площадь 45 га), выведена из сельскохозяйственного оборота 20 лет назад. Растительный покров образован кустарниками: ива *Salix* sp., малина Комарова *Rubus komarovii* Nakai, с преобладающим травянистых растений: тысячелистника обыкновенного *Achillea millefolium* L., осоки, полыни *Artemisia* sp., мелколепестника *Erigeron* sp., ястребинки зонтичной

Hieracium umbellatum L., клевера люпиновидного *Lupinaster pentaphyllus* Moench и других видов.

Сенокос (площадь 58 га). На сенокосе произрастают пижма *Tanacetum* sp., одуванчик *Taraxacum* sp., хлопушка обыкновенная *Oberna behen* (L.) Ikonn., горошек *Vicia* sp., герань сибирская *Geranium sibiricum* L., вейник *Calamagrostis* sp., спорыш *Polygonum* sp., репяшок мелкобороздчатый *Agrimonia pilosa* Ledeb., гравилат алеппский *Geum aleppicum* Jacq., лапчатка *Potentilla* sp.

Большую часть территории занимают бурые лесные почвы (буровоземы). В целинном состоянии они имеют подстилку мощностью не более 3 см, обладают четкими переходами генетических горизонтов. В стадии пашни почвы характеризуются очень низким содержанием гумуса. Буровоземы используются под зерновые, технические, кормовые, плодовые и овощные культуры. Ввиду интенсивного освоения земель в 50-70 годы 20 века большие площади этих почв в Приамурье были вовлечены в пашню, в 90-е годы заброшены из-за низкого плодородия и экономического кризиса.

Для установления продуктивности подземной части экосистемы, оценки морфологических признаков тонких корней произведен отбор почвенных образцов в 5-ти кратной повторности на глубину 0-20 см с помощью металлического цилиндра с диаметром 5 см. На каждой из учетных площадок пробы отбирали в пяти точках. На сенокосе при определении точки отбора образца выбирали площадку с типичным и ровным травостоем, на площадках «лес» и «залежь» - участки с преобладающей в данном фитоценозе растительностью.

В полевых условиях почвенный образец с корнями разделяли на слои: верхний (0-10 см) и нижний (10-20 см). Тонкие корни (<0,5 мм; 0,5-2 мм) отделяли от почвенных образцов путём промывания проточной водой под высоким давлением на сите с размером ячейки 0,25 мм. В работе анализируется биомасса, определённая после высушивания образцов корней до постоянного веса при температуре 40 °C. Под общей биомассой корней в работе понимается масса всех тонких корней диаметром менее 2 мм. Диаметр и длина корней определены на программно-аппаратном комплексе анализа морфологии корневых систем WinRhizoRegular + STD4800 (Regent Instruments, Канада).

Результаты лабораторных и полевых исследований обработаны методами математической статистики в программе R версия 3.3.2. Статистические различия между изучаемыми параметрами установлены при помощи дисперсионного анализа (ANOVA). Проверку гипотез на статистическую достоверность различий и значимость рассчитанных статистик осуществляли при 5%-ом уровне значимости.

Результаты исследования и их обсуждение

Большая часть корневой массы (биомасса и некромасса) сконцентрирована в верхнем слое почвы 0-10 см: 82 % в лесу, 89 % на залежи и 82 % на сенокосе (табл.).

Таблица – Распределение живых и мертвых тонких корней по слоям почвы *

| Учетная площадка | Слой почвы, см | Живые корни, г/м ² | Мертвые корни, г/м ² | Коэффициент живые/мертвые корни | Мертвые корни, % |
|------------------|----------------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------|
| Сенокос | 0-10 | 205,6±33,5 | 37,4±7,5 | 5,5 | 15,4 |
| | 10-20 | 53,2±3,5 | отсутствуют | - | 0 |
| Залежь | 0-10 | 366,5±28,9 | 35,6±22,7 | 10,3 | 8,9 |
| | 10-20 | 35,5±6,5 | 14,1±2,5 | 2,5 | 28,4 |
| Лес | 0-10 | 239,6±41,4 | 49,3±15,8 | 4,9 | 17,1 |
| | 10-20 | 55,0±18,3 | 21,7±9,5 | 2,5 | 28,3 |

Примечание. *Коэффициент «живые/мертвые» рассчитывается из среднего количества живых и мертвых корней. Приведены средние значения г/м² ± ошибка среднего (n = 5)

Наибольшая суммарная концентрация некромассы тонких корней <2,0 мм в слое 0-20 см наблюдается в лесу, что в 1,4 и 1,9 раз больше чем на залежи и на сенокосе, соответственно.

Общая биомасса тонких корней <2,0 мм в слое почвы 0-20 см максимальна на залежи (402 г/м^2), что статистически значимо выше по сравнению с сенокосом (259 г/м^2) и лесом (295 г/м^2) ($p<0,001$).

Дифференциация живых корней <2 мм на более тонкие фракции показала, что в верхнем слое почв всех исследуемых сообществ преобладают корни <0,5 мм (рис.). На стадии сельскохозяйственного использования земель (сенокос) их доля составила 73 % от общей биомассы тонких корней, на залежи – 89 %, в естественной экосистеме (лес) – 61 %. В лесу в почвенном слое 10-20 см доля корней <0,5 мм снижается, тогда как на залежи и сенокосе возрастает.

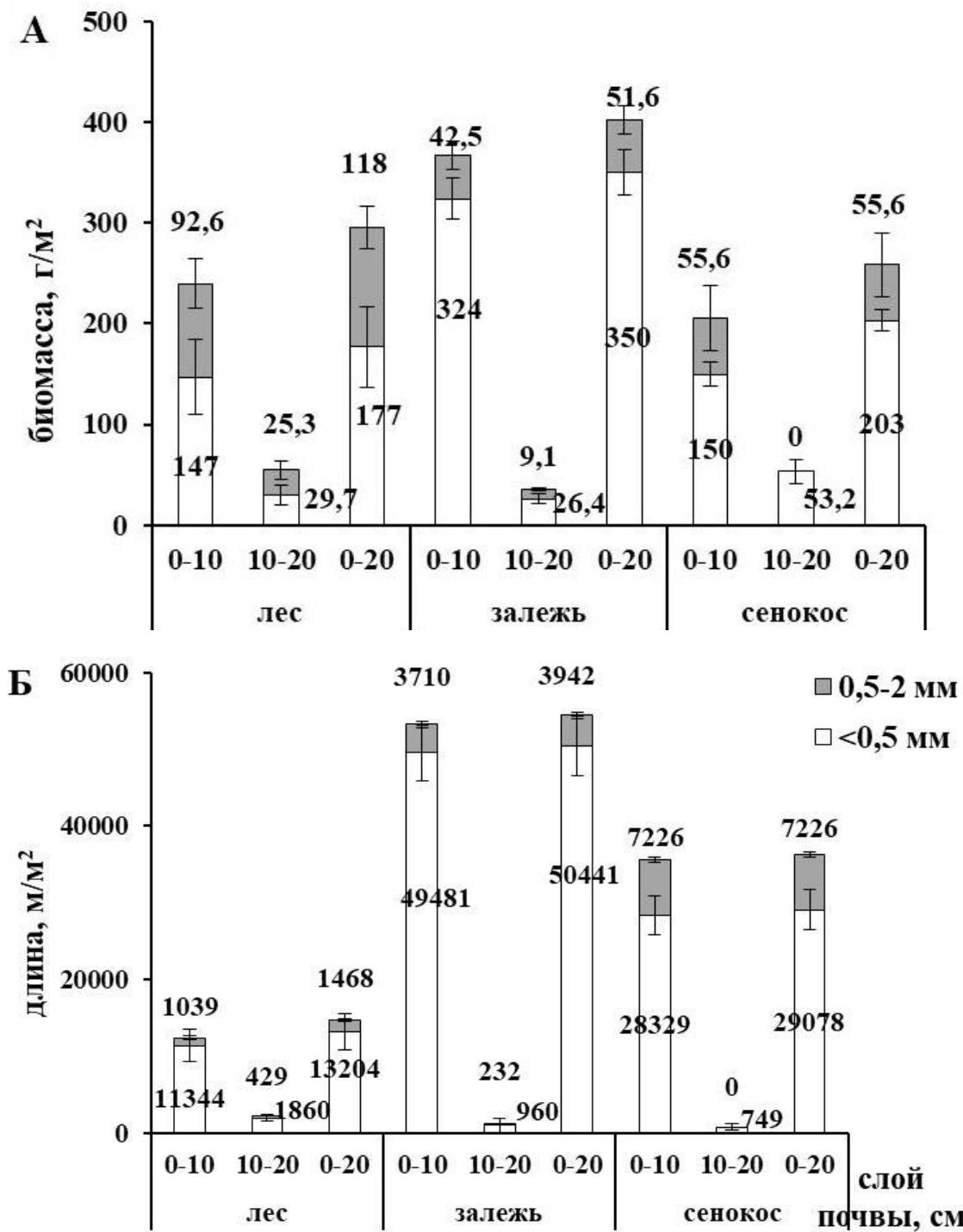


Рис. Биомасса (А) и длина тонких корней (Б) по классам диаметра (<0,5 мм и 0,5-2,0 мм) и глубине почвенного слоя (0-10 см, 10-20 см, 0-20 см), планки погрешностей отражают ошибки средних величин ($n=5$).

На агроценозе (сенокос) длина корней <0,5 мм в верхнем слое почвы в 2,5 раза больше, чем в лесной экосистеме ($p<0,001$), в то время как их биомасса значимо не различалась ($p=0,999$). Brédoire F. и соавторы [5] отмечают, что длина тонких корней, как правило, больше на лугах, в то время как общая масса тонких корней, как правило, больше в лесах. Авторы предполагают, что это происходит за счет разницы в диаметре и/или плотности корневых тканей деревьев и трав.

Процесс трансформации нарушенных экосистем характеризуется интенсивным ростом очень тонких корней: биомасса и длина корней <0,5 мм на залежи по сравнению с сенокосом возросла в 2,1 и 1,7 раза соответственно ($p<0,001$). Что, возможно, обусловлено изменением состава растительного сообщества, улучшением минерального питания за счет поступления опада.

Таким образом, наши исследования показали, что фракция тонких корней диаметром < 0,5 мм в верхнем слое почвы является наиболее чувствительной к изменению типов землепользования по сравнению с фракцией 0,5-2,0 мм, что подтверждается изменением морфологических признаков. В ходе естественного постагротического лесовосстановления наблюдается интенсивное накопление биомассы корней данной фракции, а также увеличение их длины, что создает благоприятные условия для роста запасов органического углерода в почве. В слое почвы 10-20 см тип землепользования не оказал существенного влияния на биомассу и длину корней всех изученных классов диаметра.

Литература

1. Finer L. Variation in fine root biomass of three European tree species / L. Finer, H.-S. Helmisaari, K. Lohmus, H. Majdi // Plant Biosystems, 2007, vol. 3, pp. 394–405.
2. Makita N., Hirano Y., Mizoguchi T., Kominami Y., Dannoura M., Ishii H., Finér L., Kanazawa Y. Very fine roots respond to soil depth: biomass allocation, morphology, and physiology in a broad-leaved temperate forest. Ecol Res, 2011, vol. 26, pp. 95–104 DOI: 10.1007/s11284-010-0764-5.
3. Изменение запасов углерода и эмиссии CO₂ в ходе постагротенной сукцессии растительности на серых почвах в Европейской части России / Д.В. Карелин [и др.] // Почвоведение.-2017.-№5.-С. 580-594.
4. Telesnina V., Zhukov M. Carbon stock in soil and vegetation of south taiga post-agrogenic ecosystems (Kostroma region) // Biogeosystem Technique. 2015. vol. 4, pp. 189-207.
5. Brédoire F., Nikitich P., Barsukov P.A., Derrien D., Litvinov A., Rieckh H., Rusalimova O., Zeller B. Distributions of fine root length and mass with soil depth in natural ecosystems of southwestern Siberia, Plant Soil, 2016, vol. 400, pp. 315–335, DOI: 10.1007/s11104-015-2717-9.

АНАЛИЗ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ НА ОСТРОВЕ САХАЛИН

М.А. Лазебная, Н.Е. Лобжанидзе lazebnaymasha@mail.ru

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

В связи с происходящим снижением добычи углеводородного сырья на сущем большинства нефтегазодобывающих стран остро стоит вопрос о расширении освоения месторождений нефти и газа в Мировом океане. Россия находится на начальной стадии морской нефтегазодобычи [1] и на сегодняшний день идет реализация проектов на акваториях 6 морей на 19 месторождениях. Наибольшая доля добычи углеводородов приходится на Охотоморский шельф острова Сахалин. Ведется разработка 9 месторождений северо-восточного шельфа, основной объем нефтегазодобычи осуществляется по двум международным проектам, реализованным на основе СРП: «Сахалин-2» компании Sakhalin-Energy – месторождения Пильтун-Астохское (с 1999 г.) и Лунское (с 2009 г.) и «Сахалин-1» компании Exxon Neftegaz Limited – месторождения Чаиво (с 2005 г.), Одопту-море (с 2010 г.) и Аркутун-Дагинское (с 2015 г.); планируется запуск новых проектов.

Несмотря на то, что добыча ведется пока только на северо-восточном шельфе Сахалина, инфраструктура проектов существенно шире, например рабочая площадь проекта «Сахалин-2» занимает практически весь остров Сахалин и его прибрежную часть.

Сахалинскую область, ввиду своего географического и геологического положения, сложность которого в основном связана с близостью зоны субдукции и Тихоокеанского огненного кольца, можно с уверенностью назвать регионом повышенной геоэкологической опасности, поскольку вероятность возникновения катастрофических явлений в данном районе велика, что не раз подтверждалось исторически.

Длительное время сейсмическую активность региона сильно недооценивали, пока в 1995 г. не произошло разрушительное Нефтегорское землетрясение с магнитудой 7,2, при котором был уничтожен город Нефтегорск и погибло более 2 тыс. человек. Помимо этого был нанесен огромный ущерб нефтегазовой отрасли: потери нефти составили 9.3 млн тонн, были повреждены около 300 км магистрального нефтепровода Оха-Комсомольск-на-Амуре и более 100 км промысловых нефтепроводов, произошло свыше 100 прорывов нефтепроводов и коллекторов нефтяных скважин, разрушены несколько нефтеперекачивающих станций, более двухсот эксплуатационных скважин [2]. Объем разлитой нефти составил по разным сведениям от 6 до десятков тысяч тонн – не сложно представить нанесенный экосистеме ущерб, учитывая, что все нефтепроводы были проложены подземным способом и не рассчитаны для проявлений сейсмоактивности.

В связи с этим повышается необходимость учета геоэкологической безопасности при организации и проведении любой хозяйственной деятельности в столь сейсмически активном регионе. Недоучет сейсмической и вулканической активности может привести к непоправимым разрушительным катастрофическим последствиям. В 2006 г. ошибки в проектировании и при бурении скважины на индонезийском острове Ява привели к катастрофическому извержению грязевого вулкана «Lusi», который нанес урон экономике страны более чем в 5 млрд долл. [3]. В 2010 г. из-за ряда ошибок при бурении скважины Macondo на глубоководье Мексиканского залива с платформы «DeepWater Horizon» произошла самая крупная в мире морская катастрофа, нанесшая непоправимый вред экосистеме всего региона [4]. При этом убытки оператора проекта компании British Petroleum превысили 60 млрд долл., что больше чем стоимость крупнейших российских компаний ПАО “Газпром” и ПАО “НК ”Роснефть”.

Одним из потенциально опасных природных явлений является грязевой вулканализм. В настоящее время на Сахалине известны четыре зоны с крупными грязевыми вулканами, три из

которых расположены в южной части острова (Пугачевский, Южно-Сахалинский и Лесновский), а четвертый — Дагинский — на побережье Дагинского залива достаточно близко от Пильтун-Астахского месторождения.

На Дальнем Востоке России лишь остров Сахалин и сопредельная акватория удовлетворяют главным требованиям необходимым для проявления грязевого вулканизма: наличие мощных осадочных толщ с нефтяными и газовыми залежами, преимущественно залегающими в сводовой части антиклинальных структур, высокая современная сейсмотектоническая активность [5]. Кроме того, грязевые вулканы обычно приурочены к глубоким разрывным нарушениям в осадочном чехле, особенно к местам пересечении разрывов разного простирания, которыми богат Сахалин.

Проявление грязевого вулканизма является потенциально опасным явлением для объектов нефтегазовой отрасли. Так, например, участок Транссахалинской трубопроводной системы проложен всего в одном километре от современного литокластитового поля главного Пугачевского грязевого вулкана (Рис. 1). Однако, при дешифрировании можно выделить палеовулканическое поле, граница которого располагается всего в 300 метрах от трассы трубопроводов.

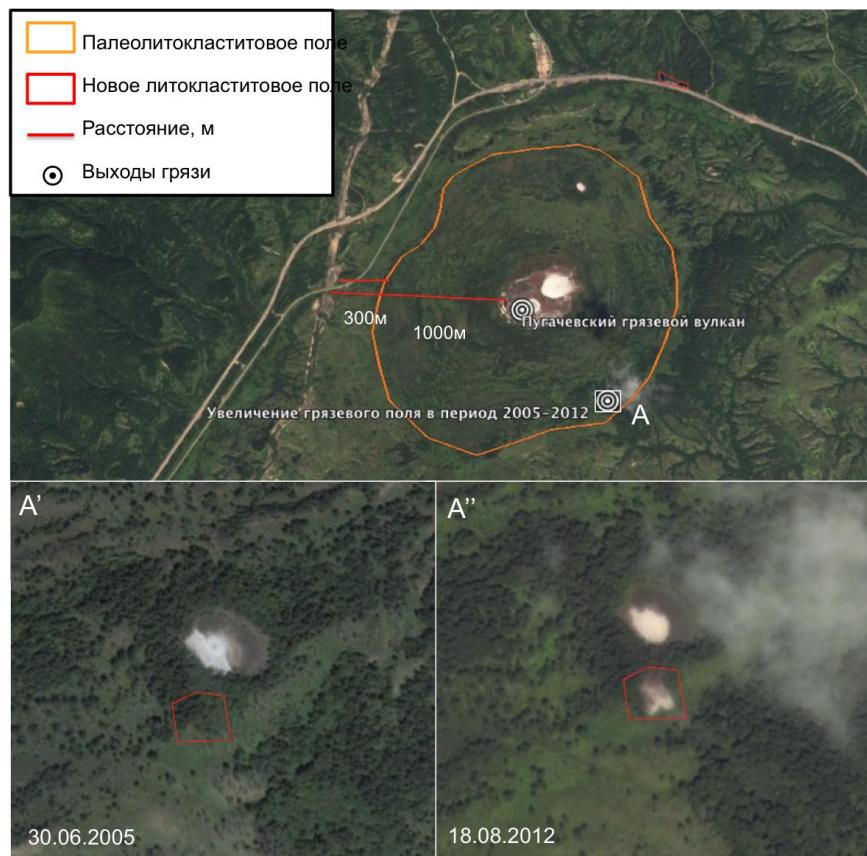


Рисунок 1. Космоснимок Digital Globe – группы Пугачевских грязевых вулканов (создано автором по данным Google Earth, 18.08.2012).

Последнее крупное грязевое извержение произошло зимой 2005 года [6] сразу из всех трех выходов Пугачевской группы вулканов. Наблюдалось увеличение грязевого поля, площадь которого в итоге составила 10 тыс. м², при средней толщине в 1 м. Активность этого грязевого вулкана высока, поскольку при анализе разновременных снимков было выделено появление нового грязевого поля к юго-востоку от основного в период 2005- 2012 гг. (Рис. 1). Несомненно данное грязевое поле можно идентифицировать как новое, поскольку во всех известных описаниях Пугачевской группы вулканов говорится о трех выходах грязи. Появление нового грязевого поля произошло уже после крупного извержения зимой 2005 г., поскольку первый рассматриваемый космический снимок сделан 30.06.2005 г.

Проанализировав данные о сейсмических событиях Европейского сейсмологического агентства за период с 30.06.2005 по 17.08.2012 (именно в этот временной промежуток произошло возникновение нового грязевого поля) в данном районе, можно выделить лишь одно землетрясение магнитудой 4,6 балла на глубине 40 км, произошедшее 24.06.2006 г. в 12,7 км к северо-востоку от Пугачевского вулкана, которое потенциально могло стать причиной появления нового грязевого поля.

Исследование грязевых вулканов О. А. Мельниковым позволило установить связь между грязевым вулканом и сейсмичностью в регионе [7]. Автор статьи смог наблюдать корреляцию между этими процессами во время экспедиции к Южно-Сахалинскому вулкану 22 июля 2017 г. В северной части литокластитового поля было выявлены следы свежего извержения: наблюдались небольшие новые кратеры, видимо, взорвавшие плоское поле последнего крупного извержения. Новообразованные кратеры проявляли активность: наблюдалось излияние жидкости серой грязи, выделение газа, нефтяные пленки (Рис. 2). На окраине литокластитового поля были обнаружены породы, содержащие кристаллы пирита. По словам местных жителей с близлежащих дачных участков извержение произошло в апреле 2017 г., по данным equalert.ru в этом районе землетрясение M=4,1 произошло 7.04.2017 г.



Рисунок 2. Активный кратер Южно-Сахалинского грязевого вулкана
(Фото: Лазебная М.А. 22.07.2017)

Особого внимания требуют Пильтун-Астохское, а также Дагинское и Чайвинское месторождения, которые не только находятся в непосредственной близости от Дагинского грязевого вулкана, но и их строение также неразрывно связано с грязевым вулканом: при интерпретации данных сейсморазведки в 2006—2009 г. были выделены палеоврезы/палеоканьоны, заполненные глинами [8]. Помимо этого, формирование Северо-Сахалинского прогиба Северо-Восточно-Сахалинского бассейна, к которому приурочены данные месторождения, происходило при блоковом погружении по двум перпендикулярным системам разломов: Усть-Набильскому и Пильтунскому швам, последний из которых в региональном плане является крупнейшим тектоническим разделом в западной части Охотского моря [9].

Такие сложные горно-геологические условия напоминают о вышеупомянутой ситуации, сложившейся в Индонезии, когда из-за бурения глубокой газопоисковой скважины Banjar-Panji-1 (BJP-1) частной индонезийской компанией PT Lapindo Brantas 29 мая 2006 г. в 170 м юго-западнее устья бурящейся скважины BJP-1 началось мощное катастрофическое извержение новообразовавшегося грязевого вулкана LUSI, являющееся ярким примером природно-техногенной катастрофы, причиной которой стал неверный выбор местоположения скважины прямо на активном тектоническом разломе [3].

Вероятность появления катастрофы на северо-восточном шельфе Сахалина увеличивается из-за проявлений наведенои сейсмической активности вблизи Пильтун-

Астохского нефтегазоконденсатного месторождения [10]. По мнению И. Н. Тихонова наведенная сейсмичность в районе Пильтун-Астохского месторождения носит триггерный характер, что должно привести к землетрясению с максимально возможной для данного региона магнитудой. Возникновение данного явления связано с длительностью разработки месторождения (с 1999 г.). С этим же фактом можно связать отсутствие наведенной сейсмичности на еще молодом в отношении промышленной разработки Лунском месторождении. Поскольку Пильтун-Астохское месторождение является единственным на российском шельфе, где проводился 4D сейсмический мониторинг [11], то, возможно, есть смысл провести корреляцию между полученными в ходе мониторинга данными и триггерными землетрясениями для понятия механизма их возникновения и работы.

Стоит отметить, что до начала разработки залежи, за период наблюдений с 1930 г. региональной сетью станции СФ ГС РАН, в радиусе 25 км от платформы ПА-А не было зарегистрировано землетрясений с магнитудой больше 5 баллов. Об этом свидетельствует факт, что в проектной документации компании «Сахалин Энерджи» [12] указывается, что магнитуда землетрясений, связанных с освоением нефтегазовых месторождений, не должна превысить значения $M=4,5$ и что они не будут представлять опасности для добывающих платформ. Однако, через 10 лет с момента начала разработки месторождения стали появляться достаточно сильные землетрясения с магнитудой до 5.7. Наблюдаются их регулярность и аномально высокая повторяемость, что явно указывает на техногенный характер возникновения. Мировой опыт добычи углеводородов на шельфе показал, что наведенная сейсмичность появляется примерно через 10 лет после начала разработки, а ее усиление и появление наиболее сильных землетрясений происходит через 20-30 лет с момента начала промышленной добычи.

Мировая нефтегазовая промышленность уже имела дело с подобными явлениями и уже после первых крупнейших ситуаций на месторождениях Wilmington в Калифорнии США, Ekofisk и Valhall на норвежском шельфе Северного моря и др. была определена стратегия в отношении коррекции режима добычи (нагнетание газа и воды, уменьшение объема добычи), что дало положительные результаты и уменьшение интенсивности техногенной сейсмичности [13,3]. В последнее два десятилетия образовалась катастрофическая ситуация в районе гигантского газового месторождения Groningen (Гронинген) на голландском побережье Северного моря [14]: несмотря на уменьшение объема добычи газа с 56,8 млрд м³ в 2013 г. до 24,9 млрд м³ в 2017 г. сейсмическая активность за последние 3 года возросла с 80 землетрясений в 2014 г. до 125 в 2017 г. Этот случай является ярким примером нарушения естественной геодинамической системы, когда возможно, проидена «точка невозврата» и даже остановка добычи не приведет к прекращению сейсмических событий [15].

Что касается Пильтун-Астохского и Лунского месторождений, можно предположить, что для первого, при условии принятия преждевременных мер по коррекции разработки, можно рассчитывать на оптимистичный исход событий, когда будет хватать разрядки мелкими землетрясениями, то для Лунского сценарии может быть намного более пессимистичным и похож на ситуацию с газовым месторождением Гронингеном, так как отбор газа обычно не сопровождается восстановлением пластового давления за счет закачивания воды [13].

Осложнить ситуацию с наведенной сейсмичностью на описываемых месторождениях могут газонасыщенные отложения и газовые карманы (залежи свободного газа), реликтовые газогидратные залежи, а также газонасыщенные каналы грязевых вулканов, которые обнаружены на шельфе Охотского моря [13]. Не только разработка в столь сложных добычных условиях влечет за собой повышенные риски, но и выходы описанных выше отложений – газовых сипов, регистрируемых высокоразрешающей разведкой почти во всех морях Мирового океана. Процессы дегазации – еще один процесс, существенно увеличивающий риски при добыче углеводородов, особенно на шельфе.

Помимо этого на морских платформах около северо-восточного побережья острова и инфраструктуры побережья наиболее высока опасность сейсмических движениях грунта при землетрясениях и возникновения мгновенного вздыmania пород подобного Невельскому [16].

Практически нет сомнения в том, что ни проектирование платформ с маятниковыми опорами, ни специальные технологии строительства инфраструктуры и трубопроводов, не смогут спасти от разрушения или сильного повреждения любые промышленные объекты.

Литература

1. Богоявленский В.И. Арктика и Мировой океан: современное состояние, перспективы и проблемы освоения ресурсов углеводородов. Монография. М.: ВЭО, 2014. С. 11 – 175.
2. Воробьев Ю.Л., Акимов В.А., Соколов Ю.И. Предупреждение ликвидация аварийных разливов нефти и нефтепродуктов// М.: Ин-октаво, 2005. 20 с.
3. Богоявленский В.И., Богоявленский И.В., Каргина Т.Н. Грязевулканическая катастрофа в Индонезии// Бурение и нефть. 2017. №11. С. 18-27.
4. Богоявленский В.И., Керимов В.Ю., Ольховская О.О. Опасные газонасыщенные объекты на акваториях Мирового океана: Охотское море. // Нефтяное хозяйство, 2016, №6, с.43-47.
5. Константинова Т.Г. Влияние разжижения грунтов на макроseисмические последствия сильных землетрясений, инженерные изыскания 13/2015 28-33.
6. Мельников О.А., Левин Б.В., Ершов В.В. Необычное извержение Главного Пугачевского газоводолитокластитового («грязевого») вулкана на Сахалине зимой 2005 г. // Докл. АН. 2006. Т. 411, № 1. С. 85-88.
7. Мельников О.А., Ершов В.В. Грязевои (газоводолитокластитовый) вулканализ острова Сахалин: история, результаты и перспективы исследований. Вестник ДВО РАН. 2010. № 6. С. 87-93.
8. Фондовые материалы компании «Сахалин Энерджи Лтд.» «Дополнение к ОВОС». 2005 г.
9. Рогожин Е.А. Тектоника очаговых зон сильных землетрясений Северной Евразии конца XX столетия // Российский журнал наук о Земле. 2000. Т. 2. № 1. С. 37–62.
10. Тихонов И.Н. О наведенной сейсмичности на шельфе острова Сахалин вблизи Пильтун-Астохского нефтегазоконденсатного месторождения// Вестник ДВО РАН. 2010. № 3. С. 59-63.
11. Богоявленский В.И., Богоявленский И.В., Каргина Т.А. Особенности геологического строения и разработки нефтяного месторождения «Уилмингтон» в Калифорнии. // Бурение и нефть, 2016, №9, с.22-27.
12. Богоявленский В.И., Богоявленский И.В. Особенности геологического строения и разработки нефтегазовых месторождений в регионе Северного моря. «Гронинген» и «Экофикс» // Бурение и нефть, 2014, №4 с.4-8.
13. Богоявленский В.И., Богоявленский И.В. Проблемы газовой отрасли Нидерландов: рекордный рост сейсмической активности на месторождении Гронинген // Газовая промышленность, № 4 (767), 2018, с.124- 133.
14. Левин Б.В., Тихонов И.Н., Каистренко В.М. и др. Невельское землетрясение и цунами 2 августа 2007 года, о. Сахалин // Януса-К, 2009. – 204 с.2

ВЫВЕТРИВАНИЕ ПЕРВИЧНЫХ МИНЕРАЛОВ В ХОДЕ СОВРЕМЕННОЙ ЭВОЛЮЦИИ АЛЛЮВИАЛЬНЫХ ПОЧВ В СРЕДНЕМ ТЕЧЕНИИ Р. АМУР

А.В. Мартынов, lexx_1981@list.ru

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск

Изучение состава первичных минералов в аллювиальных отложениях часто используется при поиске и разведке месторождений полезных ископаемых, при изучении пойменного рельефа или в палеогеографических исследованиях. Но первичные минералы редко определяются при исследовании аллювиальных почв. Первичные минералы имеют жесткую неподвижную кристаллическую решетку, практически не обладают влагоемкостью, физико-химической поглотительной способностью, не набухают. Состав и соотношение первичных минералов мало отражают особенности почвообразовательного процесса. Поэтому в большинстве работ отдается предпочтение глинистым минералам, имеющим более важное значение для формирования почв и их свойств [1,2,3]. Тем не менее, в условиях почвообразовательного процесса первичные минералы отличаются неустойчивостью и постепенно разрушаются под воздействием организмов, климатических агентов и водных растворов [4], что позволяет использовать их для определения возраста почв. Но все имеющиеся работы по использованию первичных минералов в целях определения возраста почв посвящены зональным почвам. Поэтому цель данной работы – определить, как и с какой скоростью изменяется состав первичных минералов в ходе современной эволюции аллювиальных почв и возможно ли использовать эти данные для определения возраста аллювиальных почв.

Исследования проводились в пределах поймы среднего течения р. Амур, перед устьем р. Бурея в южной части Зейско-Буреинской равнины. Пойма относится к широкопойменному типу с шириной 10 км и состоит из 3 частей. Прирусловая пойма с высотой пойменного рельефа 2-4 м относительно условного уреза воды в р. Амур и шириной до 2 км. Центральная пойма с высотой пойменного рельефа 4-8 м и шириной 4-5 км, и притеррасная пойма с высотой пойменного рельефа 6-8 м плавно переходящая в разрушенную склоновыми процессами первую надпойменную террасу (рис. 1).

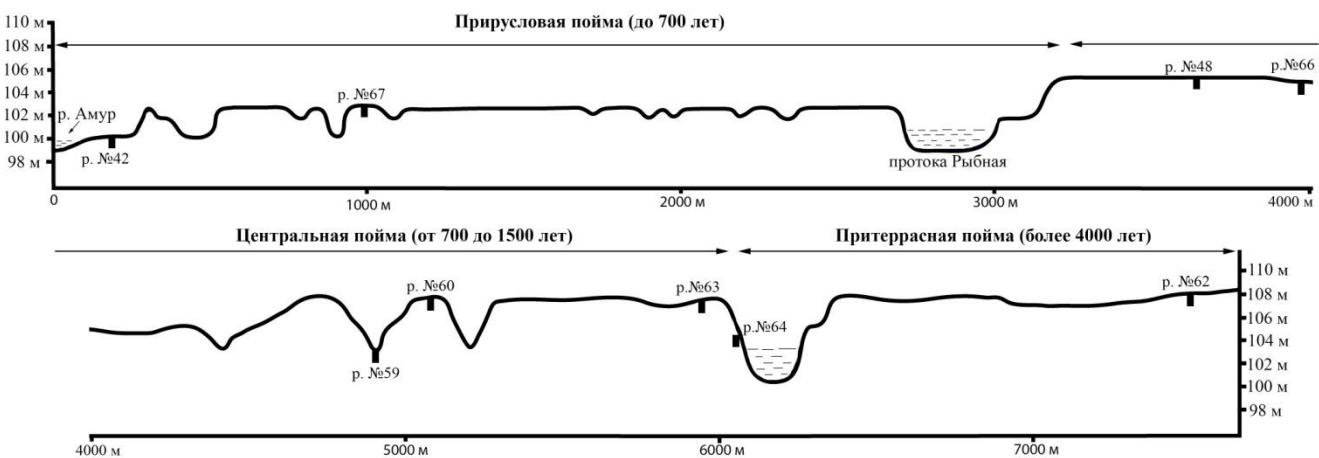


Рис. 1. Профиль через пойму р. Амур с расположением почвенных разрезов.

Исследования, проведенные Никольской В.В. и Григорян Д.П. (1958), показали, что для верхнего течения р. Амур и нижнего течения р. Зея характерны хорошо выраженные, относительно постоянные во времени, минералогические провинции, указывающие на однородность твердого стока в течение третичного и современного периодов. Вероятно, данное

правило распространяется и на среднее течение р. Амур. Это дает нам возможность сравнить минералогический состав разновозрастных аллювиальных почв, сформированных в пределах одной провинции. Изменения в минералогическом составе таких почв будут в большей мере обусловлены не флювиальными процессами, а процессами почвообразования. Поэтому исследуемые почвы представляют эволюционный ряд от примитивной, только что сформированной аллювиальной слоистой почвы до остаточно-пойменного брунзёма с незначительными признаками аллювиального происхождения. Отдельно рассматривались автоморфный и гидроморфный ряды аллювиальных почв. Образцы отбирались из почвообразующего горизонта, который, в соответствии с классификацией и диагностикой почв России, расположен непосредственно под органическим горизонтом. Органический горизонт исследованием не затронут, так как он в большей степени сформирован за счет накопления продуктов разложения органического вещества, а не выветривания минералов. Всего было отобрано 9 проб из 9 почвенных разрезов.

Минералогический состав определялся в лаборатории рудогенеза ИГиП ДВО РАН во фракции менее 0,25 мм, отобранный из навески массой 20 гр. Глинистые минералы были удалены посредством отмучивания образца методом декантации. Минералы определялись на микроскопе МБС-10 и Полам -211 с их предварительным разделением на легкие минералы и тяжелые минералы (электромагнитная, магнитная и немагнитная фракции) (табл.1).

Возраст почв определялся в ЦКП «Лаборатория радиоуглеродного датирования и электронной микроскопии» при Институте географии РАН. Из восьми отправленных образцов, датирующую фракцию углерода в необходимом количестве извлекли только из четырех. Но, этого было достаточно, чтобы построить хронологический ряд аллювиальных почв исходя из их гипсометрического расположения и морфологических особенностей (табл. 1).

В качестве критерия для оценки изменения состава первичных минералов в ходе эволюции аллювиальных почв были использованы индексы разработанные Алексеевым В.Е. (2012) и Роде А.А. (1936). Индекс K1, разработанный Алексеевым В.Е., характеризует степень выветривания полевых шпатов (суммарно плагиоклазов и калиевых полевых шпатов). Он рассчитываются как отношение содержания в процентах кварца к содержанию указанных групп минералов в каждом горизонте, деленные на такое же отношение в породе. В качестве почвообразующей породы использован почвообразующий горизонт аллювиальной слоистой почвы (р. 42), как наиболее молодой почвы с наименее измененным профилем. При допущении однородности породы показатель более 1 свидетельствует о разрушении соответствующей группы минералов. Величина отношения пропорциональна размерам разрушения. Значения отношения ниже 1 или их колебания по профилю между значениями больше и меньше 1, указывают на разные виды проявления неоднородности породы. Индекс EA, разработанный Роде А.А., используется для оценки изменения минеральной массы в кислой среде в верхнем горизонте почвенного профиля и рассчитывается по формуле – $[(100-S_1)S_0/(100-S_0)S_1] - 1$, где S_1 – содержание кварца в почвообразующей породе и S_0 - содержание кварца исследуемом горизонте. Величина отношения варьирует от -1 до 0, и чем меньше значение, тем сильнее изменена исходная минеральная масса. В нашем случае приведённые коэффициенты подходят только для анализа легкой фракции минералов, так как в тяжелой фракции половины образцов отсутствует кварц.

Минералогический состав исследуемых почв отличается однотипностью и небольшим количеством компонентов. В легкой фракции доминируют кварц и полевые шпаты, в незначительном количестве содержится слюда. Тяжелой фракцией аллювиальные почвы обеднены, она составляет в среднем не более 3% от образца, что свойственно для почв на осадочных породах [8]. Основными минералами в составе тяжелой фракции выступают полевые шпаты, амфиболы, эпидот, циркон и ильменит. Какие либо закономерности в содержании минералов тяжелой фракции, приуроченные к эволюции аллювиальных почв, не были выявлены.

Таблица 1

Состав первичных минералов почвообразующих горизонтов аллювиальных почв, возраст почв и индексы выветривания

| Фракция | Беc огpeзка, г/п. | Беc фракции, г/п. | Минералы, % | | | | | | | | | | Индексы выветривания | | | | |
|---------|-------------------|-------------------|-------------|--------------|----------|--------------|--------|-----------|---------|------------------|---------|---------|----------------------|---------|-----|------|-------|
| | | | Гипоморфные | Абтроморфные | Ме-Пепеа | Бодлер-Норбр | Крепки | Амфиболит | Циркона | Липкоконгломерат | Мархент | Альтинт | Липооконгломерат | Чиахула | КЛ | ЕА | |
| 42 | до 50 | 10,26 | Г(Э+М+Н)* | 0,32 | 26,2 | | 50,8 | 6,5 | 1,3 | 5,2 | 6,5 | 0,3 | 3 | 0,2 | | - | |
| 67 | 750±80 | 10,1 | Г(Э+М+Н) | 0,28 | 71,1 | 23,7 | 2 | | 3,1 | | 0,1 | | | | 1 | 1,8 | -0,70 |
| 48 | ≈900 | 9 | Г(Э+М+Н) | 0,22 | 11,8 | 30 | 11 | | | | | | | | 1 | | |
| 60 | ≈1300 | 6,1 | Г(Э+М+Н) | 0,18 | 3,3 | 5 | | 70,6 | 10 | 2,7 | 1 | 0,36 | 3,1 | 0,4 | | 5,3 | -0,80 |
| 63 | 950±90 | 4,1 | Г(Э+М+Н) | 0,057 | 9,4 | | 36,3 | 22,3 | 9,4 | 6,6 | 5 | 11,5 | | | | | |
| 62 | 4050±80 | 1,53 | Г(Э+М+Н) | 0,016 | 50,1 | | 82,1 | 7 | | | 3,6 | 0,1 | | | 1 | 14,3 | -0,92 |
| 66 | ≈900 | 10,2 | Г(Э+М+Н) | 0,44 | 5,3 | 8,7 | | 52 | 23 | 2,7 | 1,6 | 2,2 | 4,4 | | | 8,4 | -0,88 |
| 59 | 1100±10 | 4 | Г(Э+М+Н) | 0,07 | 7,4 | 2,9 | | 55 | 23 | 2,1 | 7,8 | 1,7 | | | | | |
| 64 | ≈700 | 9,8 | Г(Э+М+Н) | 0,31 | 12,6 | 0,1 | | 76,6 | 0,1 | 5 | 0,4 | 0,6 | 1,8 | | 2,7 | 6,2 | -0,82 |
| | | | | | | | | | | | | | | 5 | | | |

* – сумма магнитной, электромагнитной и немагнитной фракций

Расчет индексов выветривания ожидаемо показал, что в ходе эволюции аллювиальных почв в зональные почвы, первичные минералы разрушаются. В автоморфных почвах в первые 700 лет изменения незначительны, что вероятно связано с неразвитостью гумусово-аккумулятивного горизонта и, как следствие, слабым влиянием органических кислот и микроорганизмов на минералы. В дальнейшем выветривание первичных минералов значительно ускоряется и к 1500 годам большая их часть оказывается разрушена. Отсутствие различий в минералогическом составе между почвой возрастом в 1300 лет и возрастом в 4000 лет указывает, что по достижению определённого порога выветривания разрушение минералов замедляется или останавливается. В гидроморфных почвах скорость разрушения минералов на начальных этапах более высокая, что обусловлено деструктивным влиянием воды и развитием глеевого процесса. В результате в гидроморфной почве возрастом в 1100 лет степень выветривания более высокая, чем в автоморфной почве возрастом в 4000 лет.

Оценивая используемые индексы, в более выгодном положении находится индекс выветривания, разработанный А.А. Роде. Наличие у индекса ограничительного интервала позволяет оценить, какая степень минеральной массы аллювия уцелела от исходного количества после выветривания. Индекс выветривания, предложенный Алексеевым В.Е., показывает только интенсивность разрушения первичных минералов и не дает возможности понять, сколько первичных минералов разрушено, а сколько осталось.

Таким образом, использование состава первичных минералов в качестве индикатора возраста аллювиальных почв затруднительно. Почвообразующие факторы, такие как интенсивность развития гумусового горизонта и характер водного режима способны ускорять или замедлять разрушения первичных минералов. Также, в климатических условиях господствующих в пределах среднего течения р. Амур, временной период, в течение которого под влиянием почвообразующих процессов разрушается до 90% минеральной массы аллювия, ограничивается возрастом в 1500 лет в автоморфных почвах и 1000 лет в гидроморфных почвах.

Литература

1. Крупнов В.А. Петрографический и минералогический состав аллювиальных луговых темноцветных почв дельты реки Волги // Вестник РУДН. 2010 №1. С. 39-45.
2. Ишкова И.В., Русакова Е.С., Толпешта И.И., Соколова, Т.А. Почвы склона и поймы ручья в центрально-лесном заповеднике: некоторые химические свойства и состав глинистых минералов // Вестник МГУ. Серия.17. Почвоведение. 2010. №3. С. 3-9.
3. Соколова Т.А., Толпешта И.И., Русакова Е.С., Максимова Ю.Г. Глинистые минералы в почвах пойм ручьев в ненарушенных ландшафтах южной тайги (на примере почв ЦЛГПБЗ) // Вестник МГУ. Серия.17. Почвоведение. 2013. №4. С. 11-20.
4. Ковда. В.А. Основы учения о почва. Книга 1. – М.: Наука, 1973. – 448 с.
5. Никольская В.В., Григорян Д.П., Насулич Л.Ф. Зейско-Буреинская равнина. – М.: Изд-во. АН СССР, 1958. – 134с.
6. Алексеев В.Е. Способ оценки минералогического состояния силикатной части черноземов // Почвоведение. 2012. №2. С. 189-199.
7. Роде А.А. К вопросу о степени подзолистости // Трактат Почвенного института им. В.В. Докучаева. 1936. Т. 13. С. 113-162.
8. Рухина Е.В. Литология ледниковых отложений. - Л.: Недра, 1973. – 176 с.

ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ПРИРОДНО-ГОРНОТЕХНИЧЕСКИХ СИСТЕМ (на примере месторождений юга Дальнего Востока)

Ю.А. Озарян, ozaryanigd@gmail.com

Институт горного дела ДВО РАН, г.Хабаровск

Экономическое развитие Дальневосточного региона в первую очередь основано на горнодобывающей промышленности, что порождает увеличение объемов добычи и потребления минерального сырья. Результатом этого становится интенсификация техногенной нагрузки на уникальные сложноструктурные Дальневосточные экосистемы. В Хабаровском крае расположено шесть государственных природных заповедников, в которых сконцентрированы тысячи редких видов флоры и фауны. Важно учесть и то, что большинство горнодобывающих предприятий юга Дальнего Востока расположено в бассейне р. Амур, которая является богатейшей лососевой рекой. Кроме этого, рядом с горными предприятиями, как правило, расположены населенные пункты, поэтому эксплуатация месторождений сопровождается снижением качества среды обитания населения.

Процесс техногенного разрушения литосферы при получении необходимых полезных ископаемых не только изменяет состояние прилежащих участков, но и порождает разветвленную систему разнообразных воздействий на абиоту и биоту экосистем природно-территориальных комплексов, в пределах которых располагаются добывающие предприятия. Величина и качество этих воздействий определяются типом геотехнологии, применяемой при добыче полезного ископаемого, а последствия – особенностями строения нарушенной при этом экосистемы. Поэтому при изучении всего комплекса этих вопросов целесообразно дифференцированно рассматривать техногенные факторы, как свойство той или иной геотехнологии и воздействие этих факторов как реакцию конкретной биологической системы, попавшей под влияние.

Рассматривая типовую структуру техногенных факторов горного производства, необходимо учесть также реально существующую стадийность развития горнодобывающего предприятия и характер распределения во времени и пространстве добываемого из литосферы материала.

На стадии вскрытия месторождения формируется основная инфраструктура поверхностного комплекса предприятия. На каждый промышленный объект выделяется земельный отвод, величина которого представляет собой часть площади экосистемы, на которой биота подлежит полному уничтожению. Функциональная структура этих площадей вполне однотипна для всех горных предприятий, а размер – возрастает, не прямо, но пропорционально годовой добыче горной массы [1].

Нами предложена классификация рассматриваемых факторов риска (рис. 1).

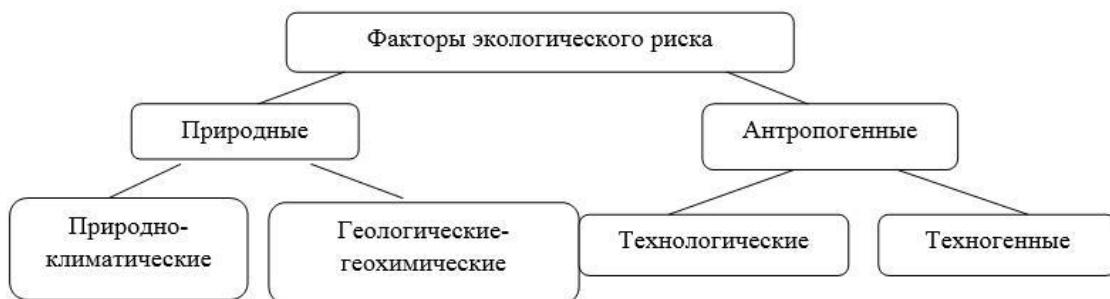


Рис.1. Классификация факторов экологического риска

К группе природных факторов относятся природно-климатические (энергия водообмена, рельеф, температурный режим, потенциал самоочищения почв, повторяемость ветров и другие) и геологические (связанные с химическим составом пород). Под антропогенными факторами мы подразумеваем технологические (т.е. связанные с технологией эксплуатации месторождения, например, способ его отработки, наличие дробильно-сортировочного участка и др.) и техногенные, связанные с ответной реакцией биоты на воздействие. К таким факторам относятся: увеличение концентрации поллютантов в компонентах природной среды, изменение состава и свойств растительных и животных сообществ. На основе классификации факторов проведен факторный анализ, и определен в процентном соотношении общий вклад каждой группы в воздействие на компоненты окружающей среды для рудных, угольных и месторождений строительных материалов. Установлено, что для рудных месторождений доминирующими являются геологические факторы, определяющие геохимический спектр месторождения [2] и техногенные, значение которых определяется откликом компонентов биосферы. Технология освоения месторождения является доминирующим фактором риска для месторождений строительных материалов и угольных, добыча на которых осуществляется открытым способом. На основе полученных данных, построена гистограмма рейтинга факторов риска для месторождений различных групп минерального сырья (рис. 2).

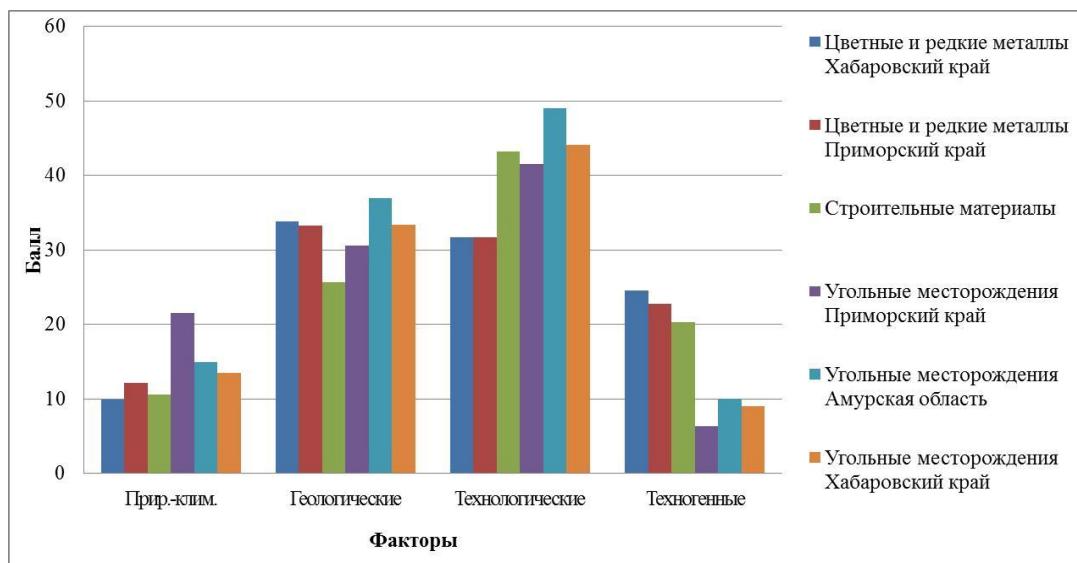


Рис. 2 Гистограмма рейтинга факторов экологического риска

Законодательством Российской Федерации установлено, что восстановление нарушенных в процессе освоения месторождений минерального сырья экосистем это обязанность природопользователя. Любой, созданный природой организм уникален и рационально структурирован. Кроме обеспечения жизнедеятельности заложены функции к восстановлению, особенные для каждого объекта и случая. С целью минимизации трудовых и временных затрат целесообразно изучение и внедрение в процесс реабилитации механизмов естественного восстановления биоты в зоне техногенного поражения.

Характерная для сурового Дальневосточного климата минимальная ширина биологических экотонов приводит к тому, что даже незначительное локальное изменение конфигурации их границ в результате действия техногенных факторов, сопровождается существенным изменением состояния биологических систем в масштабах всей зоны, приобретая региональное значение [3].

В природно-технической системе структура и интенсивность процессов восстановления растительности регулируются видовым разнообразием и устойчивостью синузии фитоценоза сопредельной экосистемы. Устойчивость вторичных растительных сообществ на техногенном

субстрате вскрышных и вмещающих пород определяется продолжительностью хранения горнорудных отходов, их позицией по отношению к ненарушенным экосистемам, а также параметрами отвала. Лимитирующими факторами восстановления и развития почвенно-растительного покрова являются гранулометрический состав, минералогический состав пород и крутизна склонов.

Другой особенностью естественной биоты на исследуемых территориях является неоднозначность изменения компонентных геосистем, в том числе и природно-технических систем освоения недр, когда расширение импактного очага поражения биоты происходит с большими скоростями и на больших расстояниях, чем развитие зон непосредственных техногенных воздействий.

В экосистемах, с более мягкими природно-климатическими условиями (Приморский край), развитие деградативных процессов происходит значительно медленнее и определяется влиянием не столько техногенных факторов горного производства, сколько факторов антропогенных, связанных с рекреационными и хозяйственными нагрузками при создании селитебных зон в районе горного предприятия. В лесных биосистемах это выражается в преобладающем снижении абсолютных и относительных показателей плотности популяций видов-эдификаторов, а в степных и лесостепных экосистемах – в постепенном изменении ценотической значимости различных видов растений.

По нашему мнению основными **критериями**, определяющими качество и скорость процесса естественного восстановления фитоценозов являются:

1. Пригодность субстрата для произрастания растительности;
2. Наличие в непосредственной близости первичного фитоценоза с высоким уровнем организации богатым видовым составом (источник семян и их переносчиков);
3. Ландшафт, на котором расположен объект (в том числе и рельеф);
4. Климатические параметры территории;
5. Гидрогеологический режим.

Техногенный ландшафт постепенно трансформируется в естественный, природный. Процесс невозможен без фитоценозов разного уровня организации. Длительность периода необходимого для такой трансформации для каждого техногенного ландшафта определяется с одной стороны – спецификой свойств и режимов каркасной основы заложенной на техногенной фазе и, с другой – особенностями биоклиматической обстановки данной местности.

Несмотря на вышесказанное, рациональное комплексное использование минерального сырья и своевременный экологический мониторинг позволят минимизировать техногенное воздействие и обеспечить экологическую безопасность горного производства.

Литература:

1. Бубнова М.Б. Геоэкологическая оценка региональных природно-горнотехнических систем на юге Дальнего Востока / Бубнова М.Б., Озарян Ю.А. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых – 2012. – № 5. – С. 189-196.
2. Саксин, Б. Г. Прогнозная оценка регионального геохимического воздействия на окружающую природную среду добывающих предприятий цветной металлургии в условиях Востока России/ Б. Г. Саксин; Институт горного дела ДВО РАН. - Хабаровск: ИГД ДВО РАН, 2012. – 190 с.
3. Трубецкой К.Н., Галченко Ю.П. Геоэкология освоения недр Земли и экогеотехнологии разработки месторождений. - 2015. – 360 с. - ISBN 978-5-93728-123-4.

НАЛЕДИ И ИХ РОЛЬ В РАЗВИТИИ ГЕОСИСТЕМ ЧУКОТКИ И ПРИМОРЬЯ

Г.П. Скрыльник, skrylnik@tig.dvo.ru

Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, г.Владивосток

Введение. Наледи и наледеобразование в своей особой специфике, как явления и процесс малого оледенения, отличаются постоянной актуальностью и неповторимостью новизны. Наледным образованиям Чукотки и Приморья, как климатически обусловленным, свойственны региональные черты: 1) в зональном и высотно-поясном плане - частота появления, размеры и длительность существования возрастают с юга на север и, соответственно, снизу-вверх; 2) в провинциальном плане – происходит соответствующая смена модификаций [1].

Среди них выделяются – многолетние (огромные, перелетывающие) и сезонные (ежегодно стаивающие). Мощность льда в многолетних наледях может достигать 4 м, а мощность в сезонных – в среднем 1-1,5 м. Наледи сильно охлаждают окружающие ландшафты [1, 2, 3, 4].

Встречающиеся наледи, по наблюдениям автора [1, 2] и других исследователей 5, 6,], на Чукотке и в Приморье представлены всеми генетическими типами. Среди них на равнинных пространствах преобладают речные наледи, а в горных районах – наледи склоновые (поверхностные и грунтовые) и долинные (ключевые, ручьевые и речные).

Цели и задачи: вскрыть их природу в 2-х диаметрально противоположных по своей системной организации своеобразных районах – на Чукотке и в Приморье.

Методы исследования – сравнительно-географический, геофизический, математический, информационный.

Результаты и их обсуждение. Тематические материалы рассматриваются под углом социальных заказов по вовлечению указанных территорий в хозяйственный оборот с соблюдением устойчивого их развития. В развитии и формировании геосистем громадная роль принадлежит льду, часто выступающему системообразующим. Наледи по своей природе, образующие скопления собственно наледного льда (продукта замерзания подземных вод под напором в грунтах – явлений грунтовых наледей; после выхода их на поверхность – наземных, склоновых и долинных наледей), а с другой стороны – речного и озерного льдов (как результат замерзания речных и озерных вод). При своей природной общности возникновения эти ледяные образования имеют и много отличий, как морфологических, так и по своему морфогенетическому воздействию на геосистемы [4].

Особенности взаимодействий наледного и озерного льда с внешней средой были вскрыты нами в ходе анализа материалов экспедиционных и стационарных исследований во многих районах Тихоокеанской России [2, 4]. Наиболее ярким показателем такого взаимодействия может служить неодинаковая длительность существования равных по объему ледяных образований, в конечном счете находящихся в обратной зависимости от скорости их таяния.

ЧУКОТКА. На территории Тихоокеанской России наледи наиболее характерны для Чукотки. Они чаще всего приводят к перестройке речного русла и возникновению «наледных полян» – расширению долины с малым уклоном, широким и плоским дном, с поверхности сложенного галечниками[3].

«Ранимость» северных ландшафтов превышает во много раз таковую в других более южных районах, вследствие низких энергетических уровней их состояния. Кроме того, при взаимосвязанности и взаимообусловленности всех ландшафтобразующих факторов, в условиях Северо-Востока России ведущим является вечная мерзлота, которая часто (а в южных районах – особенно) характеризуется крайней динамичностью. Эта особенность обусловлена

тем, что лед, как породообразующий минерал, в существующем спектре температур может легко переходить из одного агрегатного состояния в другое [2, 3, 4].

Такие изменения могут привести и приводят к катастрофическим последствиям. Поэтому человек, осваивая особенно территории развития вечной мерзлоты, должен предвидеть результаты своего вмешательства и сообразовывать хозяйственную деятельность со спецификой данной природной среды (в частности, с динамикой наледных образований).

На севере Чукотки ежегодно формируется много гигантских наледей-тарынов, которые питаются за счёт подрусловых вод сквозных и не сквозных таликов. В соседних районах возникает большое число сезонных наледей. В целом, примерно все 50% наледей в течение лета не стаиваются полностью и остаются на следующий год.

Множество речных наледей, образующихся из-за промерзания рек зимой, стаивают относительно быстро в июне (рис. 1).



Рис. 1. Наледь на р. Хани (толщина пластов «ярусного» льда – до 2-х м).

Фото с сайта: www.russian-travels.ru/foto2/priroda/g_8.

Число ледяных полей на единицу площади по мере повышения абсолютных высот местности увеличивается; когда отмечается чётко выраженная тенденция роста средней мощности ледяных массивов от 1,5 м на приморских равнинах до 3,0 м высоко в горах.

Весеннее таяние собственно наледных льдов на низкотемпературных и глубоко промерзающих с осени почво-грунтах протекает преимущественно сверху, а снизу практически исключено. Таяние озерных льдов снизу, наряду с быстрым разрушением сверху, объясняется в основном весенным накоплением под ними «радиационного тепла», обусловленного интенсивным проникновением через относительно прозрачный лед прямой солнечной радиации и последующим нагреванием «подледной» воды. Это явление начинается еще при отрицательных температурах воздуха и известно как своеобразный «парниковый эффект» [4].

Весенне-летнее разрушение собственно наледей и озерных льдов происходит в целом похоже (первых обычно только сверху, а вторых – преимущественно сверху) и в одинаковых условиях поступления радиационного и адвективного тепла. Несмотря на это, существуют громадные отличия в продолжительности существования указанных природных льдов. Эта картина повторяется также и в пределах Приморья [2].

ПРИМОРЬЕ. Равнинные пространства располагаются большей частью южнее редкоостровного развития вечной мерзлоты. Отдельные ее острова, маломощные (до 3-5 м), «высокотемпературные» (среднегодовые температуры около 0°C , $-0,5^{\circ}\text{C}$), отмечаются в гольцах хр. Сихотэ-Алиня и встречаются внизу теневых склонов среднегорья и в глубоких распадках низкогорья (рис. 2). Наледи часто формируются в пределах островной вечной мерзлоты (при смыкании с ней деятельного слоя или глубоком залегании) и реже за пределами ее развития. Речные и ключевые наледи (до 3,0 м) – чаще вытянуты по руслу реки или ручья, а склоновые

(обычно мощностью 1,0-1,5 м) – по уклону склона (рис. 2). Иногда они имеют форму каскадов.



Рис. 2. Склоновая наледь (склон северной экспозиции в распадке верховий р. Поворотная).
Апрель 1981 г. (фото автора).

Их формирование приурочено ко второй половине октября - ноября и заканчивается обычно в середине марта до наступления устойчивых оттепелей, когда они начинают ставить. При этом, наледи иногда можно встретить даже в июне-августе.

В целом, системообразующее воздействие наледей на геосистемы в ряде случаев является главенствующим

В развитии наледных образований большая роль принадлежит снежному покрову как самостоятельному средообразующему фактору. После выпадения мощных снегопадов в начальные периоды сезона промерзания субстратов, отепляющих последние, уменьшается вероятность наледеобоазования. Снег, выпадающий в конце зимы, удлиняет период сохранности наледи (до начала июня), а отсутствие его в это время – сокращает их сохранность до середины мая. После засушливого лета уменьшается количество и мощность возникающих наледей, а после дождливого – резко увеличивается.

В речных долинах Приморья, в пределах водопадных систем, формируются крупные висячие наледи (Беневские водопады в бас. р. Киевки, водопады в бассейне р. Шкотовки и др.). Подобные образования значительных размеров наблюдались нами и в верховьях р. Налдынды (хр. Ям-Алинь).

Возникают и необычные сезонные наледи, как результат своеобразных трансформаций снежной толщи. В зимнее-весенное время, в условиях обычных континентальных обстановок (повышенной радиации при резко пониженненной облачности) на склонах преимущественно южной экспозиции снег в дневные часы подтаивает и образующаяся вода замерзает ночью, формируя наледные « пятна ». Особенно активно такое наледеобразование – на юге Приморья.

Различия в условиях образования наледей, сроках сохранности и их типах кратко освещены выше и детально в публикациях [2, 3, 5, 6.].

При этом в Приморье разрушение наледей на островах вечной мерзлоты сходно с Чукоткой – обычно сверху, а при ее отсутствии – незначительно и снизу. Разрушение озерных льдов в обоих регионах похоже – оно происходит в большей степени сверху, и в меньшей – снизу.

Большое влияние на наледи и ее характер оказывает антропогенный пресс, в результате которого наледи появляются и на тех участках, где их прежде не было [1, 2].

Выводы. В условиях направленного похолодания на всей территории рассмотренных регионов, подтверждаемого материалами исследований автора [7], допускаемого другими исследователями [8] и однозначно согласовывающегося с глобальными выводами международных экспертов – а именно, что в настоящее время начался очередной цикл похолодания на Земле [9], интенсификация процессов наледеобразования постоянно возрастает.

Наледи воздействуют на внешнюю среду значительно мощнее, чем озерный лед. Они, в силу многих причин (из-за многослойного строения, тают прерывисто и, следовательно, значительно медленнее) охлаждают окружающие природные комплексы более длительное время. Этому способствуют и большие запасы холода вечной мерзлоты, сохраняющиеся под многими из них.

Специфика развития геосистем (структуры, организации, динамики, экзогенного рельефообразования, фитогенеза, общей устойчивости и т.д.) в условиях посезонной смены океанических и континентальных черт климата Тихоокеанской России во многом создается различиями в продолжительности существования наледных и озерных льдов.

Разрушение наледей на Дальнем Востоке происходит по-разному: 1) на Чукотке – только сверху; 2) в Приморье – и сверху, и снизу. Таяние озерных льдов везде происходит одинаково – и сверху, и снизу.

В условиях антропогенного пресса (из-за прокладки дорог, вырубки леса на больших площадях, строительства мостов через ручьи и реки, регулировки стока рек, создания промышленных предприятий и поселков) изменение природных геосистем наледными процессами происходит достаточно быстро.

Масштабы негативных воздействий из-за появления и интенсификации естественных и антропогенных наледных процессов, в условиях рационального природопользования и для целей устойчивого развития территории, необходимо по возможности исключать или минимизировать.

Литература

1. Короткий А.М. / А.М. Короткий, В.В. Коробов, Г.П. Скрыльник Аномальные природные процессы и их влияние на состояние геосистем юга российского Дальнего Востока. – Владивосток: Дальнаука, 2011. – 265 с.
 2. Короткий А.М. / А.М. Короткий, В.В. Коробов, Г.П. Скрыльник Наледи в речных бассейнах Приморья и их влияние на ландшафты // География и природные процессы, 2010, № 4. С. 107-116.
 3. Алексеев В.Р. Влияние наледей на развитие русловой сети (наледный руслогенез) // Лёд и Снег. 2013. № 4 (124). С. 95-106.
 4. Иванец Б.С., Скрыльник Г.П. Роль наледного льда в организации природных комплексов // География и палеогеография климоморфогенеза. – Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1976. – 57-66.
 5. Бровко П.Ф. Зональность береговых процессов дальневосточных морей // Геодинамические процессы и природные катастрофы в Дальневосточном регионе (науч. конф.: тез. докл., 26-30 сент. 2011 г. – Южно-Сахалинск : изд-во ИМГиГ ДВО РАН, 2011. – С. 142-143.
 6. Цвид А.А. Наледи в Приморском крае и борьба с ними. Магадан, 1957. 87 с.
 7. Скрыльник Г.П. Основные черты климата национального парка «Бикин» // Общество. Среда. Развитие. 2018. №1. С. 135-143.
 8. Ловелиус Н.В., Ретеюм А.Ю. Циклы солнечной активности в Арктике // Общество. Среда. Развитие. 2018. 31. С. 128-130.
- Глобальная служба атмосферы (ГСА) – Global Atmosphere Watch Programme // Интернет источник: <https://public.wmo.int/.../programmes/global-atmosphere-watch programme>

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА РУСЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ РЕКИ ЗЕЯ (НИЖНЕЕ ТЕЧЕНИЕ), СВЯЗЬ С ПРОЦЕССАМИ ВЫВЕТРИВАНИЯ В ОБЛАСТИ ВОДОСБОРА

О.А. Сорокина, sorokina@igmn.ru

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск

Химический состав русловых отложений характеризует не только особенности состава основных пород в области размыва, но и степень, и характер выветривания в области водосбора.

В данной работе представлены результаты исследования химического состава русловых отложений реки Зея. Целью исследования является выявление основных тенденций изменения геохимических особенностей русловых отложений как отражения процессов выветривания исходных пород в пределах водосбора.

Данные о химическом составе пород, содержании и соотношении в них элементов широко используются для расшифровки генезиса осадочных образований, в том числе речных отложений, наследуя их состав. Выветривание пород на водосборах существенным образом меняет состав слагающих эти породы компонентов. При этом происходит вынос из пород наиболее растворимых элементов. Интенсивность процессов преобразования исходных пород в областях размыва сноса могут быть оценены количественно по величине специфических индексов (WIP [6], CIA [5], CIW [3], PIA [1], V [9] и др.) и модулей, рассчитываемых на основании данных о химическом составе осадков. Поскольку выветривание коренных пород, как правило, приводит к удалению основных катионов, для иллюстрации процессов выветривания также часто используются диаграммы А-СН-К.

Величины химических индексов, отражающих степень выветривания пород, в речных отложениях исследованного района варьируют в достаточно широком диапазоне, но, при этом проявляют отчетливые тренды в пределах участка среднего течения реки Зея.

Результаты, полученные при расчетах индексов, представлены в таблице.

Таблица. Индексы выветривания, используемые в исследовании русловых отложений участка среднего течения реки Зея.

| Индекс | Max значение для «свежих» пород | Min значение для выветрелых пород | Значения для участка реки |
|---|---------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|
| WIP=100Ч(2Na ₂ O/0.35+MgO/0.9+2K ₂ O/0.25+CaO/0.7) | >100 | 0 | 39-65 |
| CIA=100Ч(Al ₂ O ₃ /(Al ₂ O ₃ +CaO+Na ₂ O+K ₂ O)) | <50 | 100 | 49-65 |
| CIW = 100ЧAl ₂ O ₃ /(Al ₂ O ₃ + CaO + Na ₂ O)) | <50 | 100 | 53-73 |
| PIA=100Ч((Al ₂ O ₃ -K ₂ O)/(Al ₂ O ₃ +CaO+Na ₂ O-K ₂ O)) | <50 | 100 | 48-69 |
| V= (Al ₂ O ₃ +K ₂ O)/(MgO+CaO+Na ₂ O) | - | - | 0.98-1.98 |

Примечание. Индексы рассчитываются по молекулярным количествам оксидов.

Изменение индексов выветривания образуют тренды, свидетельствующие об увеличении процессов выветривания вниз по течению реки.

Для иллюстрации степени и направленности выветривания пород часто используется диаграмма А-СН-К [1, 5] (рис.).

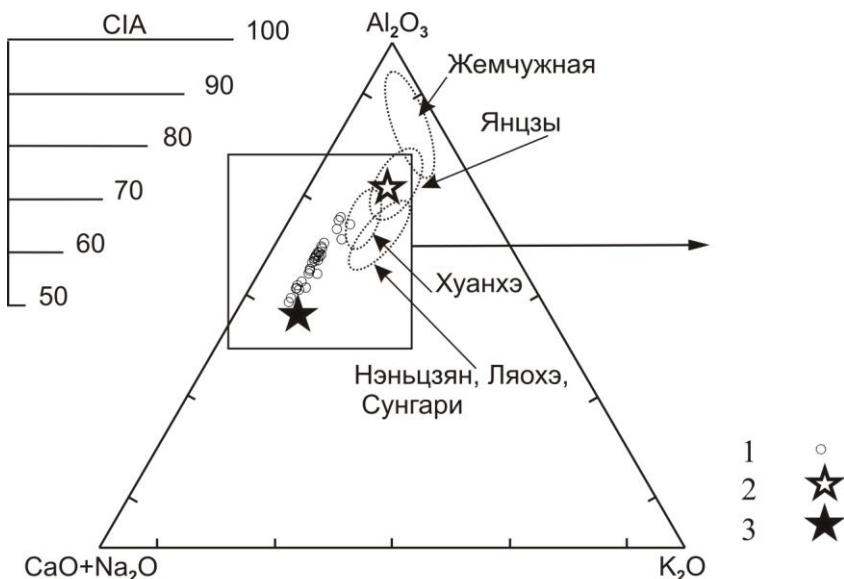


Рис. Диаграммы A-CN-K [1,5] для составов русловых отложений на участке реки Зея (среднее течение) (1) в сравнении с эталонами: 2 –PAAS [7]; 3 – UCC по [7]. Пунктирными линиями показаны составы русловых отложений рек Китая.

Анализ этой диаграммы указывает на то, что фигуративные точки составов русловых отложений участка реки образуют отчетливый тренд, в направлении угла А (Al_2O_3), параллельно стороне А-CN ($\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$). Этот тренд отвечает основным закономерностям преобразований пород от среднего состава верхней континентальной коры (UCC, Upper continental crust) [7] в направление к сланцам (PAAS, Post-Archean Average Australian Shale) [7]. В тоже время составы русловых отложений участка реки Зея отличаются существенной потерей K_2O , что свидетельствует о значительной степени химического выветривания первичных пород.

Следует также отметить, что полученные результаты позволяют сравнить геохимические особенности исследованных русловых отложений реки Зея и рек юго-восточной Азии. Как показывает обзор литературных данных [2, 4, 8], русловым отложениям региона свойственен широкий диапазон значений химических индексов, характеризующих степень выветривания исходных пород в области размыва. Эта особенность наглядно проявленна на диаграмме A-CN-K, где figurативные точки их составов образуют единый тренд, в направлении угла А (Al_2O_3), параллельно стороне А-CN ($\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$). Наиболее истощенными в отношении CaO и Na_2O являются составы русловых отложений рек Жемчужная и Янцзы юго-восточного Китая. Это указывает на то, что источниками этих отложений является материал, весьма глубоко переработанный процессами химического выветривания. В частности, значения CIA в них нередко достигают 80-85, что больше, чем у PAAS. Русловые отложения реки Хуанхэ (восточный Китай), а также рек Ялу, Нэньцзян, Ляохэ, Сунгари (северо-восточный Китай) характеризуются существенно меньшими значениями индексов выветривания, чем у рек Жемчужная и Янцзы, и приближающимися к таковым у среднего течения реки Зея.

Таким образом, русловые отложения сравниваемого сегмента Азии характеризуются закономерным увеличением значений химических индексов, характеризующих степень выветривания исходных пород в области размыва, в южном направлении

Литература

1. Fedo C. M., Nesbitt H.W., Young G.M. Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosoils, with implications for paleoweathering conditions and provenance // Geology. 1995. V. 23. P. 921-924.
2. Gaillardet J., Dupré B., Allégre C.J., Negrel P. Chemical and physical denudation in the Amazone River Basin // Chemical Geology. 1997. V. 142. P. 141-173.

3. Harnois L. The CIW index: a new chemical index of weathering // *Sedimentary Geology*. 1988. V. 55. № 3-4. P. 319-322.
4. Li C., Yang S. Is chemical index alteration (CIA) a reliable proxy for chemical weathering in global drainage basins? // *American Journal of Science*. 2010. V. 310. P. 111-127.
5. Nessbit H.W., Young G.M. Early Proterozoic climates and plate motion inferred from major element chemistry of lutites // *Nature*. 1982. V. 299. P. 715-717.
6. Parker A. An index of weathering for silicate rocks // *Geological Magazine*. 1970. V. 107. P. 501-504.
7. Taylor S.R., McLennan S.M. The continental crust: its composition and evolution. Oxford: Blackwell Scientific Publications. 1985. 312 p.
8. Viers J., Duprй B., Gaillardet J. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database // *Science of the total environment*. 2009. V. 407. P. 853-868.
9. Vogt T. Sulitjemafeltets geologi og petrografi // *norges Geologiske Undersokelse*. 1927. V. 121. P. 1-560.

УДК 550.4

ЗОНЫ НАРУШЕНИЯ ЕСТЕСТВЕННОГО ГАЗОГЕОХИМИЧЕСКОГО ФОНА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПРИРОДНЫХ ФАКТОРОВ НА О.САХАЛИН ПО ДАННЫМ ИЗМЕРЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ, УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА, ГЕЛИЯ И ВОДОРОДА

Н.С. Сырбу, syrbu@poi.dvo.ru

Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильчева ДВО РАН, г. Владивосток

При геологической съемке и поисковых работах гелий и водород являются признанными индикаторами полезных ископаемых, глубинных разломов, сейсмической активности и наличия восходящего глубинного флюида. Аномальные концентрации этих газов также служат маркерами метаморфических процессов. Гелиеметрические исследования применяются для трассирования глубинных разломов земной коры и картирования проницаемых зон. В работе отражены первые результаты применения газогеохимической съемки в морских осадках и воде для выявления особенностей распределения гелия и водорода и их взаимосвязи с сейсмической активностью некоторых геологических структур в юго-западной части Охотского моря и северной части Японского.

Сахалин находится в составе Азиатско-Тихоокеанской зоны перехода от континента к океану и представляет собой область интенсивной сейсмо-тектонической активности [8]. Остров контролируется трансформной границей литосферных плит, которая выражается в системе глубинных разломов секущих его в продольном направлении. По разломам осуществляется газо-флюидный перенос, интенсивность которого регулируется также сейсмической активностью. Особое внимание в работе уделено выявлению фоновых и аномальных газогеохимических полей гелия и водорода, их взаимосвязи с геологическим строением исследуемых районов.

Основные данные получены по результатам ряда сухопутных экспедиций на о. Сахалин, а также морских исследований в рамках международного российско-корейско-японского проекта САХАЛИН (SSGH – Sakhalin slope gas hydrates) и международной российско-китайской экспедиции на НИС «Академик М.А. Лаврентьев». Анализ газов из воды и донных осадков проводился Сырбу Н.С. непосредственно на борту судна.

При определении фоновых концентраций газов в донных отложениях применялись методы, регламентированные действующими нормативными указаниями установления фоновых концентраций веществ (газов) и имеющиеся методические вероятностно-статистические опубликованные источники [6;3]. Активная вертикальная разгрузка флюидов в

пределах региона обнаруживается в виде скоплений углеводородов, грязевых вулканов и термальных источников. Скопления углеводородов приурочены к разломным зонам различной проницаемости, что доказывает вертикальную миграцию флюидов по флюидопроводящим системам. Основными путями миграции служат проницаемые зоны разрывных нарушений и узлы пересечений разрывов.

Газогеохимические особенности о. Сахалин отражают различия в геологическом строении северо-восточной и юго-западной частей острова. Основные нефтегазопроявления расположены в пределах Северо-Сахалинского прогиба и приурочены к кайнозойским отложениям (средний и верхний миоцен, плиоцен) накопленных в морских условиях. Расположение месторождений углеводородов в районе Сахалинской складчатой системы контролируется субмеридиональными разломами сдвигового типа, которые служат основными каналами для миграции газов и флюидов. Современная активная миграция вдоль разломов подтверждается многочисленными нефтегазопроявлениями, минеральными источниками и газовыми аномалиями. Во время сейсмо-тектонической активности происходит увеличение миграции флюидов и потоков газа.

Киринский лицензионный участок расположен на северо-восточном шельфе о. Сахалин и находится в пределах Киринского блока проекта «Сахалин-3». Блок примыкает к северной части острова Сахалин, в районе Лунского залива. Концентрация гелия в пробах газа в воде и пузырях близка к его концентрации в воздухе. Содержание водорода в свободном газе превышает его фоновое значение на 2 порядка (13-15 ppm), что говорит о том, что в районе скважины проходит тектонически активный разлом, по которому мигрирует поток газа. Разлом не имеет глубокого заложения, так как подтока гелия и углекислого газа почти нет [7].

На Дагинском и Лунском месторождениях термальных вод, контролируемых Восточно-Сахалинской системой разломов, выявлено почти полное отсутствие водорода в свободном газе при концентрациях гелия (до 12 ppm).

Южная и юго-западная часть острова сложены преимущественно континентальными терригенными отложениями нижнемелового, верхнемелового и палеоген-неогенового возраста. В этой части острова к зонам разломов приурочены разновозрастные интрузии. Повышенная сейсмичность, а также наличие в этом районе активных грязевых вулканов и минеральных источников свидетельствует об активности разломов [4].

В районе южного Сахалина были опробованы Синегорское и Волчанское месторождения мышьяковистых углекислых вод. В газе месторождений наблюдается высокое содержание гелия - до 105 ppm. Синегорское месторождение прилежит к пересечению разломов, где разведочной наклонной скважиной на глубине 25 и 41 м были вскрыты дайки диабазов [1]. Волчанское месторождение приурочено к зоне разрывного нарушения, сложено передробленными осадочными породами аракайской свиты верхнего палеогена. Формирование месторождения обусловлено поступлением по разлому глубинных флюидов, обогащенных углекислым газом, бором, йодом.

Для грязевых вулканов о. Сахалин в результате многолетних наблюдений установлен средний химический состав свободных газов (табл.).

Совпадают по компонентному составу газы Пугачевского вулкана и с газами нефтяных месторождений Северного Сахалина [5]. Особенности геологического развития области образования грязевых вулканов вполне определенно указывают на большую вероятность нахождения в осадочных отложениях в области Пугачевского вулкана залежей углеводородов [2].

Рассматриваемые природные объекты на острове Сахалин, контролируются линейными структурами – глубинными разломами, вдоль которых закономерно изменяются концентрации природных газов. Вероятно, газы на различных участках одного разлома будут иметь схожий генезис. По своему генезису шельф Хоккайдо-Сахалинской складчатой области является непосредственным продолжением суши. Об этом свидетельствует тот факт, что почти все грядово-горные элементы рельефа суши имеют отчетливо выраженные морфологические продолжения в виде подводных поднятий в пределах шельфа.

Таблица – Химический состав свободных газов грязевых вулканов Сахалина

| Объект | Год отбора проб | CO ₂ , % | O ₂ +Ar, % | N ₂ , % | CH ₄ , % | C ₂ H ₆ , ppm | C ₃ H ₈ , ppm | i-C ₄ H ₁₀ , ppm | n-C ₄ H ₁₀ , ppm | He, ppm | H ₂ , ppm |
|----------------------------------|-----------------|---------------------|-----------------------|--------------------|---------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|--|-----------|----------------------|
| Южно-Сахалинский грязевой вулкан | 2001 | 69.2-83.9 | 0.2-7.4 | 2-5.2 | 12.4-28.4 | 1.6-371 | 7.5-426 | 6.9-90.5 | 0.6-108.7 | - | - |
| | 2005 | 58.6-86.7 | 0.1-0.9 | 1.2-6.9 | 11.8-33.3 | 0.16-2855 | 0.04-581 | 0.005-128 | 0.005-125 | - | - |
| | 2007 | 68.3-78.8 | 0.1-3.2 | 1.1-3.3 | 12.7-35.6 | 0.07-0.2 | 0.02-0.05 | 0.005-0.01 | 0.006-0.01 | 11.8-40.9 | 6.3-15 |
| | 2009 | 67.3-84.1 | 0.2-1.2 | 1.5-4.6 | 13.3-29.8 | 0.1-0.25 | 0.03-0.1 | 0.005-0.1 | 0.005-0.1 | - | - |
| | 2011 | 68.4-92.5 | 0.1-0.3 | 1.24-2 | 6.6-29.5 | 0.06-0.27 | 0.01-0.058 | 0.003-0.01 | 0.005-0.01 | 16.8-43.7 | 0.2-1.6 |
| | 2013 | 72.2-87 | 0.15-4.8 | 1.4-17.5 | 10-23.5 | 0.12-0.24 | 0.02-0.05 | 0.0007-0.009 | 0.0009-0.002 | 12-31.7 | 0.4-5.7 |
| Пугачевский грязевой вулкан | 2001 | 8.6 | 18.4 | 60.4 | 12.6 | 92.8 | не определено | не определено | не определено | - | - |
| | 2005 | 6.4-27 | 2.7-21.8 | не измерялось | 63-83 | 0.5-5.6 | 0.3-0.9 | не определено | не определено | - | - |
| | 2009 | 18.8 | 5.3 | 12.6 | 63.3 | 0.02-0.03 | не определено | не определено | не определено | - | - |

Примечание. Анализы выполнили – к.г.-м.н Мальцева Е.В., Верещагина О.Ф., д.г.-м.н. Шакиров Р.Б., к.г.-м.н Сырбу Н.С. (лаб. газогеохимии ТОИ ДВО РАН)

Условия, определяющие газогеохимическую специализацию окраинных акваторий и их обрамления, вероятно, определяются геодинамическим режимом территории. Земная кора разбита тектоническими разломами, а по формируемым ими проницаемым зонам мигрируют глубинные газы, в том числе гелий и водород – важные индикаторы геологических процессов. Гелий, как правило, концентрируется в углеводородных флюидах, циркулирующих в зоне разломов. Поэтому тектонические нарушения, особенно глубинные разломы, фиксируются аномалиями гелия в поверхностных осадках и водах. Это справедливо даже в тех случаях, когда разломы перекрыты мощным чехлом осадочных отложений. В наиболее проницаемых зонах – каналах быстрой вертикальной миграции эндогенных газов – свободные водород и гелий (кроме корового радиогенного гелия, состоящего в основном из изотопа ⁴He и продуцируемого радиоактивным распадом урана и тория) мигрируют в виде газовых струй или в растворе с ювенильными водами. Из глубинных разломов максимально проницаемыми и наиболее перспективными на водород и гелий будут активизированные в неотектонический этап и особенно новейшие, ограничивающие зоны интенсивного современного тектонического прогибания (впадины типа трогов или грабенов) с сокращенной мощностью земной коры.

Распределение гелия и водорода в донных отложениях и воде в западной части Охотского моря изучалось в 2012-2014 гг. в рамках международного проекта SSGH (Газовые гидраты сахалинского склона, нач. – д.г.-м.н. Обжиров А.И.).

Важные результаты были получены при изучении водной толщи в местах скоплений газогидратов. Выявлена закономерность – в придонном слое воды на участках с газогидратами резко возрастает концентрации He, превышая фон в 2-3 раза (фон He в воде Татарского пролива – 120 нл/л, H₂ – 24 нл/л; в Курильской котловине фон He в воде – 49 нл/л, H₂ – 26 нл/л).

Установлено, что природный газ в газогидратоносном осадке является гелиеносным, обнаруженные аномалии гелия свидетельствуют о наличии притока глубинных газов на юго-восточном склоне о. Сахалин (северо-западный борт Курильской котловины). Эти данные хорошо коррелируют с содержанием гелия в грязевых вулканах и минеральных источниках южной части о. Сахалин.

Глубинный гелий, вероятнее всего, мигрирует вместе с природным газом (метаном) через отложения. В данном районе в осадочной толще мощностью 1-3 км происходит интенсивное образование углеводородных газов, а аномалии гелия свидетельствуют о наличии еще более глубоких газовых источников. Глубинный гелий вовлекается в газовый метановый

поток и поднимается к поверхности морского дна. Аномалии гелия в осадках с газовыми гидратами доказывают миграционное (термогенное) происхождение природных газов (метана и его газообразных гомологов), которые кристаллизуются как гидраты метана в поверхностных осадках данного района Охотского моря и формируют аномальные газогеохимические поля во вмещающих осадках и толще вод.

Повышенное содержание водорода указывает на то, что разломы в районе исследований сейсмически активны. Совпадение аномалий гелия, метана и водорода свидетельствует об активности геологической структуры, в пределах которой происходит перенос термогенных и глубинных газов.

При наличии интенсивного восходящего потока природного газа создаются благоприятные условия для развития микробных процессов, и изотопное соотношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ термогенного метана маскируется добавлением значительной доли микробного газа из верхних горизонтов осадка. В таких случаях попутные измерения гелия и водорода необходимы для распознания природы газового потока.

Исследование выполнено в рамках гранта РФФИ по научному Проекту № 16-35-00013 «Изучение формирования газогеохимических полей в районе Сахалинского сегмента Хоккайдо-Сахалинской складчатой системы и их использование как индикаторов геологических процессов, трассирования зон разломов и газового геохимического картирования».

Литература

1. Аверьев В.В. Углекислые мышьяковистые Синегорские воды на Южном Сахалине // Геология. 1975. Т. XXXII (3). С. 143-149.
2. Веселов О.В., Волгин П.Ф., Лютая Л.М. Строение осадочного чехла Пугачевского грязевулканического района (о. Сахалин) по данным геофизического моделирования // Тихоокеанская геология. 2012. Т.31. №6. С. 4-15.
3. Дэвис Д.С. Статистический анализ данных в геологии: Пер. с англ. В.А. Голубевой. Книга 1. – М.: Недра, 1990. - 120 с.
4. Рождественский В.С. Роль сдвигов в формировании структуры Сахалина, месторождений углеводородов и рудоносных зон // Геодинамика тектоносферы зоны сочленения Тихого Океана с Евразией. Геология и геодинамика Сихотэ-Алинской и Хоккайдо-Сахалинской Складчатых областей. 1997. Т. 1. С. 80-109.
5. Сирый И.М. Нефтегазоносность восточных склонов Западно-Сахалинских гор. М.: Наука, 1968. - С. 8-14.
6. Смирнов Н.В., Большев Л.Н. Таблицы математической статистики. М.: Наука, 1983. - 416 с.
7. Сырбу Н.С. Газогеохимические поля и их источники на о. Сахалин и в западной части Охотского с моря.: дис. ... канд. геол.-мин. наук: 25.00.28: защищена 12.10.2015: утв. 21.03.2016. — Владивосток, 2015. 140.
8. Харахинов В.В. Нефтегазовая геология Сахалинского региона. М.: Научный мир, 2010. 276 с.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ВОЗМОЖНЫХ РЕШЕНИЙ ПО РАЗРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИИ МАЛООБЪЁМНОГО КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ЗОЛОТА ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

Е.И. Шамрай, А.А. Юдаков, Т.В. Ксеник, О.Н Цыбульская, М.А. Медков, С.Ю. Братская,
С.И. Иванников, fyajkfqn@mail.ru

Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток

Аннотация. В статье приведён сравнительный анализ нескольких методов гидрометаллургического извлечения золота из техногенных отходов золотодобычи. Отмечено экологическое преимущество методов тиокарбамида и аммиачно-тиосульфатного выщелачивания золота из техногенных отходов перед традиционно используемым цианидным методом. Проведено обоснование технологической себестоимости переработки тонны сырья методами тиокарбамида и аммиачно-тиосульфатного выщелачивания из техногенных золотосодержащих отходов, показана экономическая целесообразность применения данных технологий.

Ключевые слова: техногенные отходы; тонкодисперсное золото; концентрирование; гидрометаллургия; электролитическое извлечение; тиокарбамидное выщелачивание; аммиачно-тиосульфатное выщелачивание; экономический расчёт.

На сегодняшний день золотодобывающая отрасль Российской Федерации страдает от ряда проблем, затрудняющих дальнейшее развитие: низкий рост производства и добычи; недостаток инвестиций в коренные месторождения; низкий уровень геологоразведки; сокращение доли компаний, добывающих крупные объемы золота (5 из 25); высокая доля иностранного участия в добыче золота (30%) [1]. Одной из проблем предприятий золотодобывающей промышленности, требующей немедленного решения, является увеличение объемов экономически эффективного извлечения золота из традиционных и нетрадиционных типов месторождений при минимальных затратах на сырье, заработную плату и финансовые средства [2]. Вариантом решения возникших проблем является наращивание золотодобычи, как из бедных россыпных месторождений, так и техногенных отходов прошлых лет, содержащих преимущественно мелкодисперсное золото, плохо извлекаемое традиционными способами и аппаратами [3].

Техногенные отходы золотодобычи обладают определенным преимуществом перед новыми россыпными месторождениями, поскольку такие объекты расположены, как правило, вблизи инфраструктуры оставшейся со времён освоения месторождения. Поскольку при отработке месторождений золота гравитационными методами, извлекаются, преимущественно крупные фракции золота, то в техногенных отходах будут присутствовать преимущественно частицы размером от десятков микрон до микрона, плотно ассоциированные с минеральными компонентами различной природы [4, 5], что делает такое сырьё близким к бедным упорным рудам.

Поскольку степень извлечения золота гравитационными технологиями обратно пропорциональна размеру золотин [6], то для эффективного извлечения золота из техногенных отходов, представленного в основном мелкими классами крупности, целесообразно использовать методы гидрометаллургического извлечения.

Традиционным методом гидрометаллургии на сегодняшний день является цианидное выщелачивание. За последние 20 лет около 92% всего произведенного в мире золота получено с использованием цианидов [7]. Несмотря на то, что извлечение тонкого золота цианидами является достаточно дешевым и эффективным методом обработки, процесс имеет существенный недостаток – цианиды ядовиты, экологически опасны, при цианидном

выщелачивании требуются специальные меры защиты и не решенная проблема обезвреживания цианидных стоков. Работы, проводимые с использованием цианидов, контролируются управлением защиты окружающей среды.

Экологически безопасными альтернативами цианидному выщелачиванию, способными эффективно работать с упорными к цианированию рудами сложного состава, являются методы тиокарбамидного и аммиачно-тиосульфатного выщелачивания [8, 9]. Проведённые ранее исследования показали возможность эффективного извлечения золота из техногенных отходов золотодобычи различного состава данными методами гидрометаллургии [10]. В ходе проведённых исследований был получен оптимизированный состав раствора аммиачно-тиосульфатного выщелачивания – 0,1 моль/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 0,2 моль/л NH_3 ; 0,015 моль/л CuSO_4 ; pH 10,4; отношение T:Ж=1:2,5. Эффективность извлечения золота из модельных систем за 2 часа контакта с аммиачно-тиосульфатным раствором превысила 90% уже при соотношении T:Ж 1:1. Применение данных условий выщелачивания к реальным образцам золотоносных силикатных и алюмосиликатных проб обеспечило высокую эффективность извлечения золота (78-97%). Так же был определён оптимизированный состав раствора тиокарбамидного выщелачивания: 0,65 моль/л $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$; 0,1 моль/л H_2SO_4 ; 0,09 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, соотношение T:Ж – 1:2. При контакте данного раствора с пробой в течение 2 часов, эффективность извлечения золота в раствор составила 72,5%.

Для сравнительного анализа предлагаемых технологий извлечения мелкого, тонкодисперсного золота и наночастиц золота, находящихся в связанном состоянии с различными минеральными комплексами была проведена предварительная экономическая оценка использования методов тиокарбамидного и аммиачно-тиосульфатного выщелачивания. Начальные данные для расчетов и полученные результаты, приведены в таблице 1.

Себестоимость переработки одной тонны золотосодержащих техногенных отходов тиокарбидным и аммиачно-тиосульфатным методами выщелачивания рассчитывалась прямым способом по статьям эксплуатационных затрат. Затраты на материалы и реагенты рассчитаны исходя из нормы расхода на 1т перерабатываемого техногенного сырья. Содержание золота в техногенных отходах, после проведения предварительного концентрирования на [11], оценивалась 100 г/т. Стоимость техногенных золотосодержащих отходов, как исходного перерабатываемого сырья, не принималась в расчет, так же как и транспортные расходы на подъем и доставку сырья на место переработки не учитывались, так как в расчете принимается обработка сырья в месте его нахождения. Затраты на электроэнергию определялись исходя из ее расхода на предлагаемые методы выщелачивания и ставки платы для промышленных предприятий. Амортизационные отчисления по оборудованию определялись на основании "Единых норм амортизационных отчислений на полное восстановление основных фондов" и их балансовой стоимости. Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования, включающие затраты на текущий и капитальный ремонт, не учитывались. Заработная плата определялась исходя из списочной численности рабочих, часовой тарифной ставки и количества затрачиваемых часов при выполнении данной операции. Заработная плата прочего цехового персонала, ИТР и служащих, единый социальный налог в расчетах не учитывались.

Заключение

Сравнительный анализ показывает экологические преимущества методов тиокарбамидного и аммиачно-тиосульфатного выщелачивания тонкого золота из техногенных отходов перед традиционно используемым цианидным методом.

Проведённая предварительная оценка использования экологически безопасных методов тиокарбамидного и аммиачно-тиосульфатного выщелачивания показала, что:

- расходы на получение 1 г золота с применением метода аммиачно-тиосульфатного выщелачивания составляют - 557,06 руб/г.;
- расходы на получение 1 г золота с применением метода тиокарбамидного выщелачивания составляют - 629,91 руб/г.

Таблица 1 – Обоснование технологической себестоимости переработки тонны сырья методами тиокарбамидного и аммиачно-тиосульфатного выщелачивания из технологенных золотосодержащих отходов

| Основные статьи, учитывающие материальные затраты | Расчет | Перерасчет на тонну сырья, руб./т | | Примечание |
|---|---|-----------------------------------|--|---|
| | | Тиокарбамидная технология | Аммиачно- тиосульфатная технология | |
| 1. Стоимость сырья на источнике (месторождении) | - | 0,00 | 0,00 | Для собственника принимается нулевой В расчете обработка сырья в месте его нахождения |
| 2. Транспортные расходы на подъем доставку сырья на место переработки (эксплуатация подъемно- транспортного оборудования) | Годовые расходы на эксплуатацию подъемно- транспортного оборудования составляют 10% от их балансовой стоимости | 0,00 | 0,00 | В расчете принимается выщелачивания |
| 3. Стоимость основных материалов, непосредственно участвующих в технологическом процессе (расходы на реагенты) | $CM = \bar{M} * M_{\text{норм}} * \frac{1}{K_{\text{шл.жн}}} * (1 + \frac{H_{\text{шл.р}}}{100})$ где \bar{M} – цена за 1 кг материала (реагента) $M_{\text{норм}}$ – масса материала (реагента) на тонну сырья $K_{\text{шл.жн}}$ – коэффициент использования материала (~0,89) $H_{\text{шл.р}}$ – норма транспортно-заготовительных расходов (2%) | 26033,71 | 32863,46 | Учитывается стоимость хим. реагентов необходимых для проведения выщелачивания |
| 4. Вспомогательные или расходные материалы | 0,5% от основных материалов | 130,17 | 164,32 | |
| 5. Электроэнергия технологическая | $C_3 = T_3 * P_{\text{усл}} * B_{\text{усл}} * K_o / K_{\text{ПД}} * K_{\text{шл}}$ где T_3 – тариф на 1кВт/ч электроэнергии $P_{\text{усл}}$ – установленочная мощность, кВт $B_{\text{усл}}$ – время работы на переработку тонны сырья, час. K_o – коэффициент одновременной работы (0,7); $K_{\text{ПД}}=0,9$; $K_{\text{шл}}$ – коэффициент потерь в сети (0,95). | 5756,58 | 5756,58 | Учитывается работа 2 насосов для перекачки пульпы, электромешалки и электролизёра |
| 6. Амортизация оборудования | Рассчитывается на основе стоимости оборудования и годовых норм амортизации $A = S_{\text{БО}} * N_a / 100$ | 237,5 | 237,5 | |
| 7. Расходы на содержание и ремонт оборудования | Принимается в процентах от балансовой стоимости оборудования | 200,00 | 200,00 | 8% от балансовой стоимости |
| 8. Затраты на оплату труда за проведение технологического цикла основных производственных рабочих | Вычисляются расценки для каждой технологической операции: $P = \bar{Z} * t / 60$ где \bar{P} – расценка на данной операции t – время проведения операции, мин. \bar{Z} – часовая тарифная ставка рабочего. | 12948,00 | 12948,00 | Испытания обслуживались одним рабочим в течение 12 часов |
| 9. Затраты на получение товарного продукта (лавка-аффинаж) | Стоймость - 5 руб./т по данным экспертной оценки | 362,50 | 472,50 | |
| ИТОГО: Расходы на переработку 1т сырья | | 45668,45 | 52642,36 | |
| Расходы на получение 1 грамма золота в ангионит составил: 72,5% для тиокарбамидного раствора; 94,5% для аммиачно-тиосульфатного раствора при исходном содержании 100 г/т) | 629,91 | 557,06 | | |

Что при учётной ставке (цене) на золото Центрального банка России на 15.08.2018 г. составляет 2565,32 руб./г., делает рентабельным извлечение золота из ряда техногенных объектов методами тиокарбамидного и аммиачно-тиосульфатного выщелачивания.

Таким образом, сравнительная оценка возможных решений по получению трудно извлекаемых классов золота предлагаемыми методами подтверждает их экономическую и экологическую целесообразность.

Благодарности

Работа была поддержана в рамках Комплексной программы фундаментальных исследований Дальневосточного отделения РАН "ДАЛЬНИЙ ВОСТОК", проект 18-3-029 «Исследование и разработка материалов и процессов для экологически безопасных технологий получения благородных металлов из техногенных объектов (раздел 1).

Литература

1. Горчакова Д.С. Состояние Российской золотодобывающей отрасли // Экономический журнал, 2012. - №25. - с.89-96.
2. Краденых И.А. Проблемно-ориентированный анализ эффективности деятельности предприятий золотодобывающей промышленности Дальнего Востока / И.А. Краденых, А.В. Барчуков // Записки Горного Института, 2015. – том.211. – с.43-52.
3. Кравчик Б.К. Геологическое строение техногенных россыпей и его влияние на выбор технологии переработки / Б.К. Кравчик, В.Г. Пятаков // Золотодобыча, 2010. - №135. – с.14-19.
4. Ван-Ван-Е А.П. Состояние и развитие ресурсного потенциала золотодобывающей отрасли ДВО / А.П. Ван-Ван-Е, В.С. Литвинцев, Г.В. Секисов // ГИАБ “Дальний Восток-2”, 2009. – с. 32–36.
5. Медков М.А. Переработка техногенного золотосодержащего сырья / М.А. Медков, Г.Ф. Крысенко, Д.Г. Эпов, А.А. Юдаков // Вестник ДВО РАН, 2010. - №5 . – с.75–79.
6. Валиев Н.Г. Научно-методические и технологические основы гидро-механизированной подготовки золотосодержащих пород для извлечения мелкого золота: дис. ... д-ра техн. наук: 25.00.22. // Екатеринбург. - 2002.
7. Кривцов А.И. Справочник "Кучное выщелачивание золота, зарубежный опыт и перспективы развития", 2013. - 254 с.
8. Zhang X.M. A review of ammoniacal thiosulfate leaching of gold: An update useful for further research in Non-cyanide gold lixiviants / X.M. Zhang, G. Senanayake // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2016. – Т. 37. – №. 6. – С. 385-411.
9. Сорбционное извлечение золота из растворов и пульп. Химизм процесса, селективность, технология: монография / О.Н. Кононова, А.Г. Холмогоров, Ю.С. Кононов. – Красноярск : Сиб. федер. ун-т. 2011. – 200 с.
10. Комплексный подход к извлечению золота из техногенных объектов золотодобычи Дальнего Востока России / С.И. Иванников, Д.Г. Эпов, Г.Ф. Крысенко, М.А. Медков, С.Ю. Братская, А.А. Юдаков // Вестник ОНЗ РАН, 2013. - Т.5.
11. Патент РФ на полезную модель №101942, 2010. Центробежного обогатительно-классифицирующий аппарат // Патент России № 101942. 2010. Бюл. № 13. / Шамрай Е.И., Шамрай М.Е.

НИТРАТНЫЙ АЗОТ В ВОДЕ МАЛЫХ ТАЕЖНЫХ РЕК ПРИАМУРЬЯ

В.П. Шестеркин, Н.М. Шестеркина, shesterkin@ivep.as.khb.ru

ФГБУН Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, Хабаровск

Нитратный азот – важнейший компонент гидросферы, который определяет продуктивность водных объектов и лимитирует качество их вод (концентрация в воде рыбохозяйственных водоемов не должна превышать 9,0 мг N/дм³). В последние годы большие преобразования в таежных районах Приамурья (появление значительных площадей гарей, разработка полезных ископаемых, увеличение сети дорог, появление поселков и др.) не могли не оказать влияния на сток нитратного азота.

Изучение содержания нитратного азота в воде малых таежных рек Приамурья проводили в период открытого русла в 1999–2018 годах. Пробы воды отбирали с поверхности. Содержание нитратного азота определяли в ЦКП «Межрегиональный центр экологического мониторинга гидроузлов» при ИВЭП ДВО РАН в отфильтрованных через мембранные фильтры (0,45 мкм) пробах воды фотометрически с реагентом Грисса после восстановления на кадмииевом редукторе.

Малые реки таежных районов Приамурья при незначительных гидрографических характеристиках наиболее сильно уязвимы от хозяйственной деятельности человека. Среди антропогенных факторов по масштабам воздействия на сток нитратного азота доминируют лесные пожары. В Хабаровском крае они периодически, раз в 22 года, достигают катастрофических размеров (1954, 1976 и 1998 гг.). Наиболее крупные пожары были в 1998 г., когда огнем было пройдено 2,4 млн. га тайги.

Лесные пожары обуславливают значительные преобразования таежных экосистем. При верховых пожарах происходит обугливание стволов деревьев и сгорание мелких кустарников, при низовых пожарах растительный покров выгорает до подстилающих пород. Поэтому первые вызывают появление гарей с большим количеством обугленной древесины, вторые – зольных веществ.

Верховые пожары, как свидетельствуют исследования в бассейне р. Анюй, правобережном притоке Амура в 1999–2018 гг., где в 1998–2000 гг. появились гары на площади 190 000 га, обусловили повышение концентрации нитратного азота в воде таежных рек. Наибольшие их концентрации отмечались в 2002–2003 гг., наименьшие – в многоводные 2009–2011 годы (рис.).

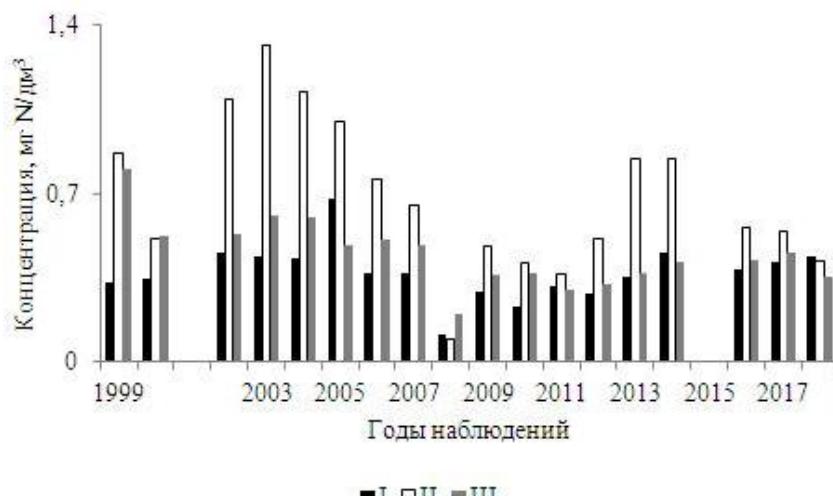


Рис. Содержание нитратного азота в воде малых рек бассейна Анюя в 1999–2018 гг.: водосборы не были охвачены огнем (I), пройдены верховыми (II) и низовыми (III) пожарами

Содержание нитратного азота изменялось в пределах 0,36–1,32 мг N/дм³, среднемноголетнее значение за весь период мониторинга составило 0,76 мг N/дм³. Повышенное содержание этого вещества в течение длительного периода могло быть обусловлено атмосферным переносом соединений азота из охваченных пожарами районов Приамурья и последующей их сорбцией обугленной древесиной. Об атмосферном переносе свидетельствует многолетняя динамика содержания нитратного азота в воде р. Куптурку. В период с 1999 по 2002 гг. среднегодовое его содержание не превышало 0,53 мг N/дм³, а после пожара в 2003 г., имеющего высокую интенсивность (горел усыхающий ельник, площадь гари составила 500 га) возросла в 1,7 раза, максимальное значение достигло 0,98 мг N/дм³ [4].

Кривые сезонного распределения содержания нитратного азота в водах таежных рек имеют схожий характер. В многолетнем аспекте выделяется первый пост пожарный год, когда наибольшая концентрация (1,3 мг N/дм³) наблюдалась в сентябре, а наименьшая – в ноябре. В 2001–2006 гг. ситуация изменилась – наибольшее содержание стало отмечаться в ноябре. В последние годы наибольшие концентрации нитратного азота отмечаются весной [2].

Низовые пожары обуславливают повышенные концентрации нитратного азота преимущественно в первый пост пирогенный год (рис.). В дальнейшем его содержание постепенно стабилизировалось. Среднегодовое содержание в 2000–2007 гг. изменялось в пределах 0,48–0,61 мг N/дм³, в 2009–2011 гг. – 0,33–0,37 мг N/дм³, в 2012–2014 гг. – 0,32–0,52 мг N/дм³ [4], в 2017–2018 гг. – 0,35–0,45 мг N/дм³.

Природные пожары также влияют на содержание нитратного азота в воде рек, водосборы которых не были пройдены огнем. В воде горно-таежных рек бассейна р. Анюй его концентрации изменились в пределах 0,23–0,68 мг N/дм³ (рис.), среднемноголетнее значение составило 0,39 мг N/дм³. В воде р. Пунчи, дренирующей Мухенское месторождение углекислых минеральных вод, в период с сентября по октябрь 1998 г. наблюдалось резкое увеличение концентраций с 0,02 до 0,38 мг N/дм³ [6]. Повышенные концентрации нитратного азота (до 0,50 мг N/дм³) были отмечены в воде рек Ко, Ахбио бассейна р. Хор осенью 2003 г., когда в Хабаровском крае пожарами было охвачено 275 тыс. га. В воде руч. Таланджа в верхнем течении р. Урми в сентябре 2015 г. его содержание, вероятно из-за пожаров в Верхнебуреинском и Солнечном районах Хабаровского края в 2014–2015 гг., достигало 0,78 мг N/дм³ [5]. Часто повышенные концентрации нитратов обнаруживаются в весеннем стоке таежных рек за счет аккумуляции снежным покровом минеральных форм азота из загрязненной лесными пожарами и хозяйственной деятельности атмосферы. Об этом свидетельствуют повышенные концентрации нитратного азота в снежном покрове южных районов Приамурья в 2003 г. (0,98–1,16 мг N/дм³) [7], в бассейне р. Бурея в 2013 г., в районе падения отделяющихся частей ракет-носителей, планируемых к запуску с космодрома «Восточный» (0,29–0,50 мг N/дм³) [1]. Значительное количество этого вещества отмечалось также в снежном покрове государственного заповедника «Большехехцирский» в декабре 2017 г. (0,72–1,08 мг N/дм³). Поэтому весной 2018 г. в воде малых рек этого заповедника содержание нитратного азота было соизмеримо с содержанием в водах некоторых малых рек г. Хабаровск (0,61–0,92 мг N/дм³).

Большое количество нитратного азота поступает в речную сеть при разработке месторождений полезных ископаемых (использование аммиачной селитры при взрывных работах в карьерах и цианида натрия при переработке содержащих золото руд). В воде руч. Олений, дренирующего золоторудное месторождение «Многовершинное» максимальное содержание нитратного азота достигало 3,7 мг N/дм³, в воде хвостохранилища – 0,95 мг N/дм³ [3]. Более высокое содержание этого вещества отмечалось в воде ручьев, дренирующих район добычи брусита на Кульдурском месторождении (до 2,5–4,5 мг N/дм³). За пределами этого района содержание нитратного азота в воде малых рек не превышало 0,24 мг N/дм³.

Максимальные концентрации нитратного азота в водных объектах Приамурья отмечаются в воде рек, дренирующих районы добычи полезных ископаемых вследствие использования аммиачной селитры при взрывных работах, повышенные концентрации – поступления окислов азота из атмосферы, загрязненной лесными пожарами и хозяйственной деятельности.

Литература

1. Дмитриев О.Ю., Пузанов А.В., Самброс В.В., Балыкин С.Н., Алексеев И.А., Шестеркин В.П., Савеленок А.Н. Экологическая оценка состояния окружающей природной среды в районах падения ОЧ РН, планируемых к запуску с космодрома «ВОСТОЧНЫЙ» // Космодром «Восточный» - будущее космической отрасли России: Материалы II Всероссийской научно-практической конференции. 26–27 ноября 2013 г., [сб. докл.]. Благовещенск: БГПУ. 2013. С. 192–201.
2. Форина Ю.А., Шестеркин В.П., Шестеркина Н.М., Таловская В.С. Гидрохимия вод малых рек западного склона Сихотэ-Алиня // Биогеохимические и геоэкологические параметры наземных и водных экосистем. Хабаровск: ИВЭП ДВО РАН, 2011. С. 125–135.
3. Шевцов В.М., Караванов К.П., Махинов А.Н., Кулаков В.В., Мордовин А.Н. Шамов В.В., Шестеркин В.П. Водные ресурсы горнорудных районов и их преобразование (Юг Дальнего Востока). Хабаровск: Изд-во ХГТУ. 1998. – 159 с.
4. Шестеркин В.П., Шестеркина Н.М. Влияние катастрофических лесных пожаров на химический состав воды рек бассейна р. Анюй (Северный Сихотэ-Алинь) // Вестник СВНИЦ ДВО РАН, 2016. № 3. С. 47–54.
5. Шестеркин В.П., Шестеркина Н.М. Нитраты в водных объектах Нижнего Приамурья // Органическое вещество и биогенные элементы во внутренних водоемах и морских водах: Труды VI всероссийского симпозиума с международным участием. 28 августа–1 сентября 2017 г., [сб. докл.]. Барнаул: ИВЭП СО РАН. 2017. С. 281–285.
6. Шестеркин В.П., Шамов В.В., Шестеркина Н.М. Особенности химического состава речных вод Пунчинского участка Мухенского месторождения минеральных вод // Геохимические и эколого-биогеохимические исследования в Приамурье. Владивосток: Дальнаука, 2000. С. 180–185.
7. Шестеркин В.П., Шестеркина Н.М., Форина Ю.А. Особенности формирования химического состава снежного покрова южных районов Приамурья // Фундаментальные проблемы изучения и использования воды и водных ресурсов: Материалы научной конференции. 20–24 сентября 2005 г., Иркутск [сб. докл.]. Иркутск: Изд-во ИГ СО РАН. 2005. С. 155–157.

УДК 556.114.6

ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПАВОДКОВ НА РЕКЕ АМУР В 2013-2018 ГОДАХ

В.П. Шестеркин, shesterkin@ivep.as.khb.ru

ФГБУН Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, Хабаровск

Спецификой природы бассейна Амура являются наводнения, охватывающие огромные пространства и имеющие частую повторяемость (чаще, чем один раз в 2 года на среднем и в нижнем Амуре и в 2–3 года на верхнем Амуре). В бассейне Амура наводнения делятся на обычные, при которых вода выходит на пойму и затапливает луга, сильные – когда вода, выходит из высоких берегов и затапливает поля, и очень сильные, влекущие за собой затопление населенных пунктов. Первые у Хабаровска отмечаются при уровне 400 см, вторые – 500 см, а последние – 590 см. Сильные и очень сильные наводнения формируются в районах, которые характеризуются повышенным количеством осадков: 1. Горный узел хребтов Большого Хингана, Ильхури-Алиня и Яблонового (нижнее течение рек Аргунь и Шилка, верховья рек Гилюя и Нонни); 2. Район стыка горных хребтов Станового, Джагды и Джугдыра (рек Зея и Нора); 3. Сочленение хребтов Ям-Алиня, Дуссе-Алиня и Буреинского (рек Бурея, Селемджа и Амгунь); 4. Маньжуро-Сихотэ-Алиньский горный узел (рек Сунгари и Уссури) [1]. Зарегулирование р. Зея в 1975 г. и р. Бурея в 2008 г. привело к снижению влияния бассейнов этих водотоков на паводковый режим Амура, что не могло не повлиять на химический состав его вод.

Изучение химического состава вод р. Амур у г. Хабаровск во время паводков осуществляли в июле-сентябре 2017–2018 гг. на 6 равномерно распределенных по ширине реки

станциях. Пробы воды отбирали с поверхности. В воде определяли содержание главных ионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Cl^- и SO_4^{2-}), аммонийного и нитратного азота, минерального фосфора, перманганатной окисляемости. Аналитические работы осуществляли по принятым в гидрохимических исследованиях методикам в Межрегиональном центре экологического мониторинга гидроузлов при ИВЭП ДВО РАН.

Анализ материалов Росгидромета за 1951–1972 гг. позволил рассмотреть химический состав воды р. Амур у г. Хабаровск в зависимости от очага формирования паводков. Было установлено, что наибольшая минерализация воды наблюдается на гребне паводков (до 75 мг/дм³), которые формировались в бассейне р. Сунгари, а минимальная – рр. Зея и Бурея (до 40,9 мг/дм³). Промежуточные значения были характерны для паводков, образование которых происходило в бассейнах рек Шилка и Аргунь [2].

В 2013–2018 гг. водный режим Амура характеризовался паводками, которые на отдельных участках являлись историческими: в 2013 г. на нижнем и в 2018 г. верхнем Амуре. В 2014 и 2016 гг. у Хабаровска уровни воды не превышали 400 см, в 2015 и 2017 гг. – 280 см.

Историческое наводнение в 2013 г. на нижнем Амуре сформировалось в результате насыщения влагой почв поздней весной и интенсивных ливневых дождей на верхнем и среднем Амуре. Особенностью наводнения являлось последовательное участие и наложение паводков на реках Зеи, Сунгари и Уссури при смещении вниз по течению основной волны амурского паводка. Расходы воды рр. Зея и Бурея ниже ГЭС во второй половине августа суммарно в среднем составляли 7138 м³/с. Уровни воды на нижнем Амуре превысили исторические максимумы за период наблюдений, глубина затопления поймы на ряде участков достигала 390–612 см, ширина разлива – 30–50 км. Максимальный уровень воды у г. Хабаровск 4 сентября составил 808 см (рис. 1), на 166 см превысив максимум 1897 г. Расход воды на пике паводка достигал 46 000 м³/с.

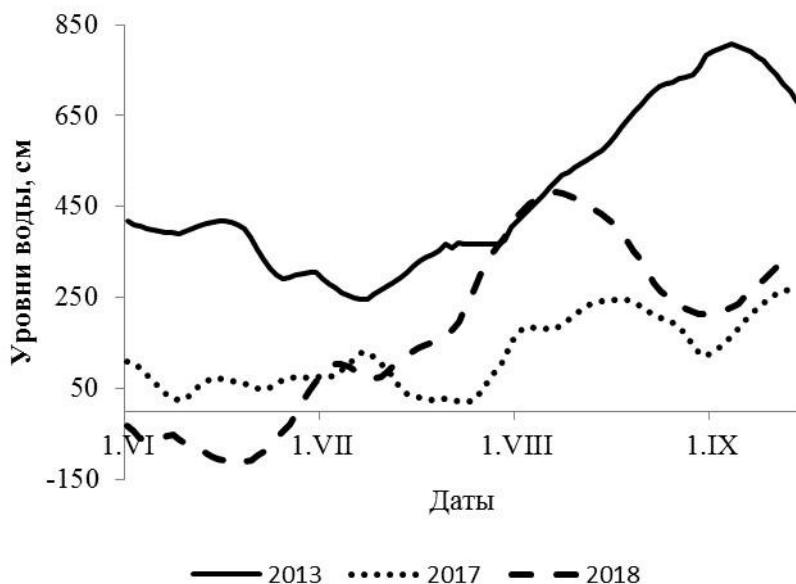


Рис. 1. Изменение уровней воды р. Амур у г. Хабаровск в июне–сентябре 2013, 2017, 2018 гг.

Наводнение в 2018 г. на верхнем Амуре, вызванное ливневыми осадками в июле (в г. Чита выпало 334 мм при норме 104 мм) вызвало затопление поселений в Шилкинском, Карымском и Нерчинском районах Забайкальского края, эвакуацию порядка 2000 человек, разрушение и повреждение мостовых сооружений. По данным Забайкальского УГМС уровень воды в р. Чита составил 405 см, являлся максимальным с начала наблюдений (1936 г.). На нижнем Амуре, в отличие от исторического наводнения 2013 г., роль остальных притоков Амура в этот паводок была минимальной. Расходы воды р. Бурея ниже ГЭС в начале августа 2018 г. не превышали 3300 м³/с. Отличался паводок 2018 г. и крайне резким подъемом и спадом воды (рис. 1). В районе Хабаровска максимальный уровень воды (483 см) наблюдался 7 августа.

В 2013 г. на подъеме паводка при уровне воды 506 см доминирование стока верхнего Амура и р. Сунгари обусловило увеличение минерализации (максимальное значение составило 86,2 мг/дм³, среднее – 67,9 мг/дм³) и концентрации нитратного азота (2,17 и 1,24 мг/дм³ соответственно) на середине Амура у Хабаровска [4]. Содержание аммонийного азота и фосфатов не превышало 0,10 и 0,09 мг/дм³ соответственно. В левобережной части реки повышенные концентрации органического вещества (до 15,7 мг О/дм³) были обусловлены влиянием рр. Зея и Бурея, в правобережной части – р. Уссури.

На гребне исторического наводнения концентрации основных ионов (рис. 2) и нитратного азота в правобережной части и середине Амура оставались повышенными (табл.). Максимальное значение минерализации в это время было выше, чем в предыдущие наводнения.

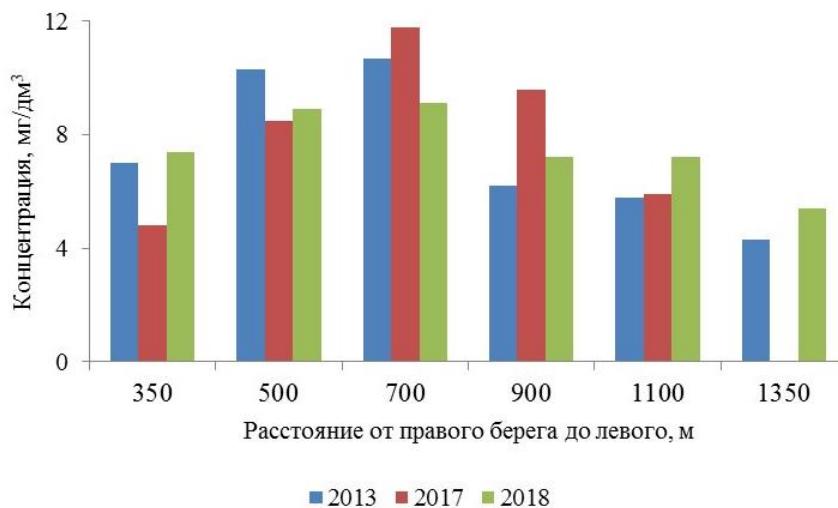


Рис. 2. Распределение сульфатного иона по ширине р. Амур у г.Хабаровск на гребне паводков в 2013, 2017, 2018 гг.

Таблица – Пределы колебаний и средняя концентрация показателей химического состава воды на гребне паводков р. Амур у г. Хабаровск в 2013, 2017, 2018 гг.

| Показатели | Уровень воды, см/дата | | |
|---|-----------------------|----------------------|----------------------|
| | 808/04.09.2013 | 244/11.08.2017 | 483/07.08.2018 |
| pH | 7,30–7,57 7,45 | 7,02–7,37 7,25 | 7,11–7,32 7,18 |
| Na ⁺ , мг/дм ³ | 2,4–6,0 4,2 | 2,3–3,6 3,0 | 3,8–6,3 5,4 |
| K ⁺ , мг/дм ³ | 1,1–1,5 1,5 | 0,7–1,5 1,1 | – |
| Ca ²⁺ , мг/дм ³ | 8,4–11,7 9,5 | 9,4–12,0 10,1 | 9,9–12,0 10,8 |
| Mg ²⁺ , мг/дм ³ | 2,4–3,2 2,7 | 2,1–5,2 4,6 | 2,5–3,3 2,9 |
| HCO ₃ ⁻ , мг/дм ³ | 37–46 40 | 33–40 36 | 43–51 45 |
| Cl ⁻ , мг/дм ³ | 0,8–3,8 2,1 | 2,3–5,2 3,6 | 2,3–4,5 3,2 |
| SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³ | 4,5–10,7 7,4 | 4,8–11,8 8,1 | 7,2–9,1 7,9 |
| NO ₃ ⁻ , мг/дм ³ | 0,18–2,04 1,06 | 0,97–4,23 2,60 | 0,70–1,70 1,15 |
| NH ₄ ⁺ , мг/дм ³ | 0,08–0,13 0,10 | 0,07–0,30 0,14 | < 0,05 |
| HPO ₄ ²⁻ , мг/дм ³ | 0,030–0,057 0,036 | 0,047–0,097 0,071 | 0,043–0,067 0,054 |
| Перманганатная окисляемость, мг О/дм ³ | 12,1–17,0 14,9 | 9,9–15,7 13,2 | 10,3–14,5 12,9 |
| Минерализация, мг/дм ³ | 57–85 69 | 57–85 70 | 68–86 76 |

В то же время, по сравнению с паводками 1998, 2002 и 2009 гг., содержание нитратного азота было ниже [5]. Подобные значения концентраций растворенных веществ свидетельствует об усилении влияния р. Сунгари на ионный сток Амура, который обусловлен активизацией хозяйственной деятельности в этой наиболее освоенной части его бассейна.

Одновременное же сложение максимумов паводковых волн всего бассейна Амура обусловило у Хабаровска высокий сток растворенных веществ. На гребне паводка сток ионов и органического вещества достигал 274 и 126 тыс. т/сут, нитратного и аммонийного азота – соответственно 956 и 319 т N/сут [4].

На спаде паводка минерализация воды и содержание нитратного азота резко возросли, достигнув на середине Амура при уровне 506 см максимальных за весь период наводнения значений (до 113,9 и 2,4 мг/дм³ соответственно). Снизилась цветность и содержание аммонийного азота, причем содержание минерального фосфора до предела обнаружения.

Повышение минерализации вод Амура у Хабаровска (с 80,7 до 149,0 мг/дм³) отмечалось и в 1998 г. на спаде сформированного в бассейне р. Сунгари паводка [3]. Такие особенности химического состава вод Амура были обусловлены поступлением солей с затопленных сельхозугодий и урбанизированных территорий Китая и России.

В августе 2017 г. сформированный в бассейне р. Сунгари паводок вынес в Амур большое количество растворенных (табл.) и взвешенных веществ. В районе г. Хабаровск на гребне паводка в это время вода характеризовалась более высоким, чем в 2013 г., содержанием ионов щелочно-земельных металлов, сульфатных (рис. 2) и хлоридных ионов, нитратного азота и минерального фосфора, что свидетельствовало о значительном выносе этих веществ с сельскохозяйственных угодий. Более низкими, по сравнению с 2013 г., были значения перманганатной окисляемости и цветности воды (37–60°).

Сформированный на верхнем Амуре в 2018 г. паводок, в отличие от паводков в августе 1956 и 1958 гг. (максимальные уровни воды у г. Хабаровск составляли 567 и 589 см), выделяется наибольшим содержанием растворенных веществ [2], в первую очередь гидрокарбонатов натрия и кальция (табл.). Характеризуется этот паводок и более высоким, чем в 2013 г., содержанием хлоридного и сульфатного ионов, низкой концентрацией минеральных форм азота и фосфора, органического вещества. В распределении концентраций большинства растворенных веществ по ширине Амура также наблюдаются незначительные отличия (рис. 2). Такие различия в солевом составе вод Амура в паводковый период могут быть обусловлены природно-климатическими особенностями Забайкалья (наличие сосновых остепененных лесов с типчаковыми и разнотравными степями по южным склонам и крупнозлаковыми степями в степных котловинах) и снижением влияния на ионный сток Амура ультрапресных вод рек Зея и Бурея вследствие зарегулирования.

Как свидетельствуют исследования на верхнем Амуре в августе 2016 г., воды малых рек нижнего течения р. Ингода – основного притока р. Шилка, характеризуются повышенным содержанием основных ионов и очень низкой концентрацией биогенных и органических веществ [6]. Минерализация воды этих рек варьирует от 205 до 258 мг/дм³, в составе анионов отмечается значительное доминирование гидрокарбонатного иона (до 88%-экв), на втором месте находится сульфатный ион (до 22%-экв).

Поэтому на спаде паводка 2018 г., также как на спаде паводка 2013 г., содержание основных ионов на середине реки достигает максимальных значений. Так содержание сульфатного иона при уровне 212 см в этой части Амура достигало 10,7 мг/дм³, т.е. было выше, чем на гребне паводка, в 1,2 раза.

Таким образом, паводковый режим нижнего Амура в последние годы характеризуется повышением минерализации вод и более низким содержанием биогенных и органических веществ, а также снижением различий в содержании растворенных веществ в воде Амура у г. Хабаровск по ширине реки вследствие уменьшения влияния зарегулированных рек Зея и Бурея.

Литература

- Бойкова К.Г. Наводнения на реках Амурского бассейна // Вопросы географии Дальнего Востока. Сборник пятый. Хабаровск: Кн. Изд-во, 1963. С. 192–259.
- Шестеркин В.П., Шестеркина Н.М. Максимальный ионный сток Среднего Амура // Биогеохимические и геоэкологические исследования наземных и пресноводных экосистем. Владивосток: Дальнаука, 2002. С. 105–115.
- Шестеркин В.П., Шестеркина Н.М. Особенности качества воды р. Сунгари // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2009. № 1. С. 50–53.
- Шестеркин В.П. Изменение химического состава вод Амура в период исторического наводнения в 2013 году // Водные ресурсы. 2016. Т. 43. № 3. С. 287–296
- Шестеркин В.П. Особенности химического состава воды р. Амур в дождевые паводки // Современные проблемы гидрохимии и формирования качества вод. Материалы научной конференции (с международным участием), 27-28 мая 2010 г., Азов [сб. докл.] Ростов-на-Дону: ГХИ. 2010. С. 176–179.
- Шестеркина Н.М., Шестеркин В.П. Гидрохимия рек нижней части бассейна р. Ингода // Региональные проблемы. Т. 20. № 4. 2017. С. 61–67.

УДК 57

ECOSYSTEM FUNCTION OF CHARCOAL IN POST-FIRE FORESTS IN FAR EAST RUSSIA

K. Makoto, makoto.baobab@gmail.com

Teshio Experimental Forest of Hokkaido University, Horonobe, Japan

Fire is a major factor causing disturbance in boreal forests and affects ecosystem functioning such as carbon fixation along with tree growth and soil nutrient dynamics. However, to our knowledge, little is known about the charcoal ecosystem functions in Russian Far East. Here our group conducted a series of study to check the importance of charcoal in the post-fire forests of Far East Russia.

Based on the field work in northern part of Amur region, we found the positive correlation between charcoal contents in soil and soil phosphorous availability and also between charcoal contents in soil with seedling numbers. These results indicate that charcoal increases the availability of phosphorous in soil and this amelioration of soil nutrient availability support the regeneration of seedling regenerated after a surface fire. To check the causal relationship, we have conducted the laboratory experiments to grow the gmelin larch seedling with or without charcoal. Our study demonstrated that charcoal addition to the soil increase the phosphorous availability in soil and increase the growth of larch seedlings. Especially when the larch seedlings were grown with ectomycorrhizal fungi, the positive influence of charcoal was large. Furthermore, larch seedlings were most positively influenced by the charcoal when the charcoal exist not on the surface of soil but inside of the soil profile. On the other hand, charcoal produced at the lower temperature (350°C) had more positive influence on the growth of larch seedlings than those produced at higher temperature (700°C), which indicates that charcoal produced by weak fire had more positive effect on the seedling growth than that produced by severe fire. To investigating weather such causal relationship is signify even in the field, we have additionally conducted a field-manipulation experiment including the surface fire followed by the charcoal removal treatment in a larch-birch forest of northern Japan (where is similar vegetation with our research site Amur region). Experimental fire increased the phosphorous availability in soil. On the other hand, the increased phosphorous have been observed for a while only when the charcoal remained. This result indicates that charcoal effect on the phosphorous availability

even in the field where many other environmental factors than charcoal also influence the phosphorous availability in soil.

Together, our studies demonstrate that charcoal has important ecosystem function in the post-fire forest of Russian Far East. Furthermore it is also proved that charcoal ecosystem functions are so diverse depending on the context such as fire severity, relationship between the symbiotic relationship with soil microorganism and trees.

References

1. Makoto, K. et al. (2012) Contribution of charcoal to short-term nutrient dynamics after surface fire in the humus layer of a dwarf bamboo-dominated forest. *Biology and Fertility of Soils*. 48: 569-577.
2. Makoto, K. et al. (2011) Effects of fire-derived charcoal on soil properties and seedling regeneration in a recently burned *Larix gmelinii/Pinus sylvestris* forest. *Journal of Soils and Sediments*. 11:1317-1322.
3. Makoto, K. et al. (2011) The growth of *Larix gmelinii* seedlings as affected by charcoal produced at two different temperatures. *Biology and Fertility of Soils*. 47: 467-472.
4. Makoto, K. et al. (2010) Buried charcoal layer and ectomycorrhizae cooperatively promote the growth of *Larix gmelinii* seedlings. *Plant and Soil*. 327: 143-152.

УДК 57

PERMAFROST AFFECTS BOREAL FOREST ECOSYSTEM STRUCTURE

Y. Matsuura, orijoy@ffpri.affrc.go.jp

Forestry and Forest Products Research Institute (FFPRI) Japan, Tsukuba 305-8687

Boreal forest ecosystem research was conducted in circumpolar region, including Eastern and Central Siberia, Interior Alaska, Northwest Territories, Canada, and Finland-Estonia region. The research area includes four types of permafrost, i.e. continuous, discontinuous, sporadic, and permafrost-free (seasonally frozen) soils. The dominant conifers among surveyed sites are region-specific. Evergreen conifers (*Picea* and *Pinus*) are dominant species, except in Eastern and Central Siberia. The deciduous conifer larch (*Larix gmelinii* and *L. cajanderi*), is the dominant in Eastern and Central Siberia underlaid with continuous permafrost.

The permafrost larch forest ecosystem shows unique features in terms of stand structure (Osawa et al. 2010). The forest stand biomass allocation ratio between above-ground and below-ground was nearly 1 to 1 in the continuous permafrost region of Siberia (Matsuura et al. 2005, Kajimoto et al. 2006). The thick forest floor composed of moss-lichen complex in the sparse coniferous forest floor plays a significant role in determining the depth of permafrost thaw (20 to 120 cm) during the growing season. Organic layer thickness determines the patterns of biomass accumulation (Noguchi et al. 2012). Upland black spruce stands on north-facing slopes with discontinuous permafrost following forest fires exhibit a critical relationship between permafrost thaw depth (active layer depth) and biomass accumulation. In regenerated black spruce stands of the same age cohort, greater depth of thaw during the growing season results in greater biomass accumulation. Similar positive patterns of active layer depth and biomass accumulation were observed in Siberia and Interior Alaska (Figure 1 & 2).

Soil organic carbon (SOC) storage regime varies much among sites. The soil parent materials greatly affects soil carbon storage. Although most of the boreal forests in circumpolar region was glaciated during the Pleistocene era, eastern and central Siberia, and central Interior Alaska were not glaciated.

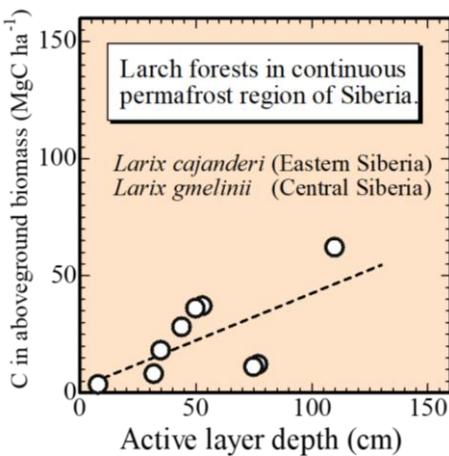


Figure 1. The relationship between active layer depth and carbon accumulation in aboveground biomass in permafrost region of Siberia.

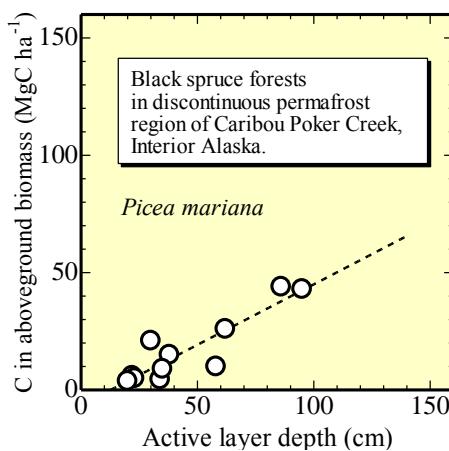


Figure 2. The relationship between active layer depth and carbon accumulation in aboveground biomass in Interior Alaska.

Such differences in geological history lead to a variety of SOC accumulation regimes in boreal forest soils. Soils in regions that were not glaciated during the Pleistocene, such as soils of the continuous permafrost region in Siberia, have greater SOC accumulation, while soils that developed following glacier retreat have less SOC (Figure 3, Matsuura, unpubl.). The relationship between biomass accumulation and the environmental conditions that regulate belowground process may be one of the key ecological factors under changing climate conditions in the future.

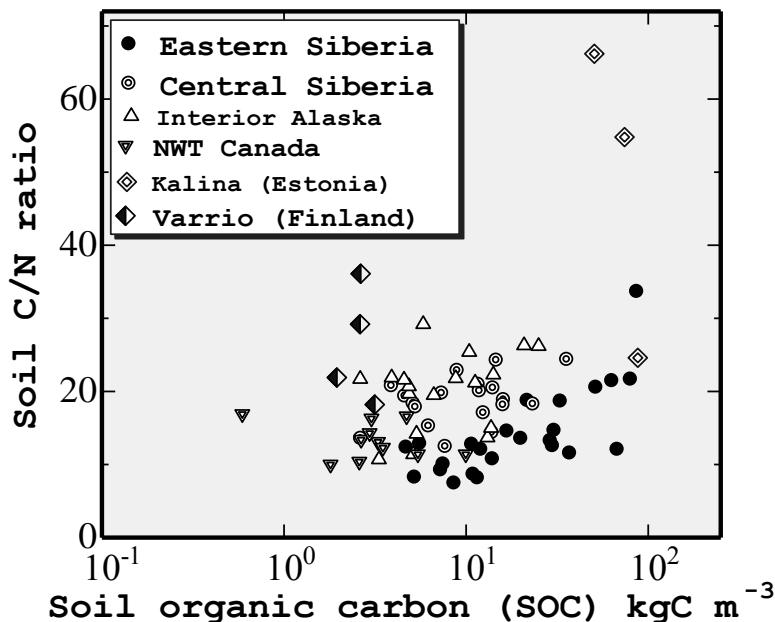


Figure 3. The relationship between SOC storage and C/N ratio of soils among circumpolar forest ecosystems.
Note that SOC X-axis is log-scale.

References

1. Kajimoto, T. et al. 2006. Size – mass allometry and biomass allocation of two larch species growing in the continuous permafrost region in Siberia. Forest Ecology and Management 222:314-325.
2. Matsuura, Y. et al. 2005. Carbon storage in larch ecosystems in continuous permafrost region of Siberia. Phyton (Austria) 45:51-54.
3. Noguchi, K. et al. 2012. High belowground biomass allocation in an upland black spruce (*Picea mariana*) stand in interior Alaska. Polar Science 6:133-141.
4. Osawa, A. et al. (eds.). 2010. Permafrost Ecosystems: Siberian Larch Forests, Ecological Studies, Vol. 209, Springer, 502 pp.

УДК 57

GRAND-BASED RAINFALL MEASUREMENTS IN THE MOUNTAINOUS NON-ELECTRIC SOURCE AREA IN 2017: A STEP TOWARDS VERIFICATION OF RAINFALL VARIATIONS IN THE TUKURINGRA MOUNTAINS, AMUR OBLAST, RUSSIA

K. Sugiura¹, sugiura@sus.u-toyama.ac.jp, R. Majima¹, N. Wada¹, T. Seino²,
S.V. Bryanin³, V.V. Lisovsky⁴

¹ University of Toyama, Japan

² University of Tsukuba, Japan

³ Institute of Geology and Nature Management, Far East Branch of Russian Academy of Science,
Blagoveschensk, Amur region, Russia

⁴ Zeysky Nature Reserve Bureau, Amur region, Russia

Introduction

The Tukuringra mountains is located in Amur Oblast, Russia. The neighborhood whole area is covered by mostly taiga and is located in the southern and eastern limits of taiga. On the other hands, an arid area spreads through the inland of the same latitude. This latitude has a characteristic transition zone for vegetation. Therefore, the Tukuringra mountains is characteristically rich in freshwater resources. This area includes the nature reserve, that is the Zeysky Nature Reserve which has few modifications by the development due to limited human activities and has the clear vertical distribution of changing vegetation along the altitude. In the last few years, several ground-based precipitation observations have been devoted to the study of this area for extracting characteristics of precipitation (Sugiura, 2014; Sugiura et al., 2014; Sugiura et al., 2016a; Sugiura et al., 2016b). What seems to be lacking, however, is to apply similar technique in a different climatic zone and to push forward precipitation analysis in the Tukuringra mountains deeply more such as for investigating the relationship between altitude and precipitation in Tukuringra mountains through ground-based observation.

Thus, we carried out rainfall observation in the Akaishi Mountains of central Japan, based on the similar technique in the Tukuringra mountains. The purpose of this study is to introduce a rainfall measurement method on a mountain scale and to investigate the relationship between the altitude and the amount of the rainfall in the Akaishi Mountains through ground-based observation.

Methods

Four observation sites were selected on the west slope of the Akaishi Mountains such as IFR1, IFR2, IFR3 and IFR4. A tipping bucket rain gauge and a traditional standard rain gauge were installed at IFR1, IFR2, IFR3 and IFR4 on Jun 2, 2017. The close public weather station was Ikawa AMeDAS

station (AMeDAS: Automated Meteorological Data Acquisition System) operated by the Japan Meteorological Agency. The location information of the observation sites is shown in Table 1.

To measure the total amount of the rainfall throughout the year, we made a traditional standard rain gauge (TSRG) composed of a water-storage part with a drinking water PET bottle and a water-receiving part with a 45-mm, 60° conical funnel. This gauge was the same type installed in the Tukuringra mountains (Sugiura, 2014). A tipping bucket rain gauge (TBRG) was made in Davis Instruments (Rain collector 2) with 0.2 mm resolution. In this study, the rainfall data from Jun 2, 2017 to August 1, 2017 were analyzed.

Table 1 – Location information of observation sites

| Site | Latitude | Longitude | Altitude |
|-----------------------------|------------|-------------|----------|
| IFR1 | 35°18'34"N | 138°16'44"E | 1772 m |
| IFR2 | 35°18'08"N | 138°16'61"E | 1598 m |
| IFR3 | 35°17'68"N | 138°15'74"E | 1386 m |
| IFR4 | 35°19'90"N | 138°13'60"E | 1175 m |
| Ikawa AMeDAS station | 35°13'00"N | 138°13'18"E | 755 m |

Results and discussion

First, Fig. 1 shows the relationship between the altitude and the amount of rainfall obtained in the Akaishi Mountains of central Japan. The amounts of the rainfall by the TBRG and the TSRG were increasing with altitude, except for IFR1 which was the highest site. Meanwhile, the Ikawa AMeDAS site caught a large amount of rainfall. This Ikawa AMeDAS site opened out in the sky. The sky of the other sites was interfered by a canopy of the trees more or less (Fig. 2). Therefore, we introduced a correction method of canopy openness. Results of canopy openness of 90 degrees zenith angle using hemispherical photographs at IFR1, IFR2, IFR3 and IFR4 were 39, 72, 48, 62 %, respectively. Though the value of a zenith angle to correct the amount of rainfall is controversial, 90 degrees in this study was applied as a first approximation. Based on this result, the amounts of rainfall at IFR1, IFR2, IFR3 and IFR4 were corrected. Figure 3 shows the relationship between the altitude and the corrected amount of rainfall in the Akaishi Mountains of central Japan. It is well known that the amount of the rainfall is increasing with altitude. Our observation result agrees with this tendency.

Secondly, the maximum amount of the raw rainfall difference between the TBRG and the TSRG is 39 mm at IFR1, as shown in Fig. 1. Figure 4 shows the ratio R of the raw rainfall difference between TBRG (P_{TBRG}) and TSRG (P_{TSRG}) for TBRG. The ratio R is obtained by the following equation:

The maximum difference was 117% of IFR1 and the minimum difference was 94 % of IFR4. These results suggest that TSRG can measure rainfall with a difference of ± 39 mm or $\pm 17\%$. In addition, Fig. 4 shows that the difference is increasing with altitude. It is thought that one of the reasons for this is the fact that the catch characteristics of TSRG having a smaller water receiving part is lower than that of TBRG due to wind-induced loss. Future research will provide additional insights on interannual variation and spatial patterns.

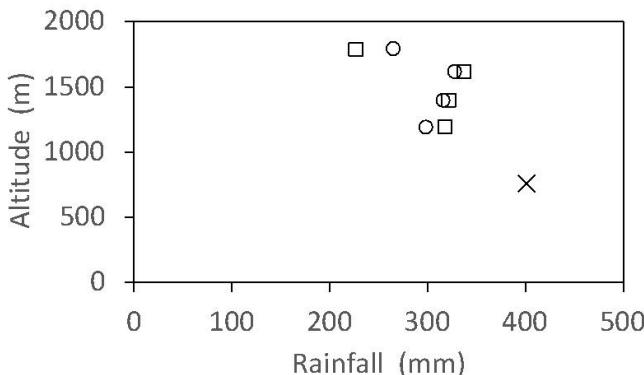


Figure 1. Relationship between the altitude and the amount of the rainfall in the Akaishi Mountains of central Japan. ○: Tipping bucket rain gauge (TBRG), □: Traditional standard rain gauge (TSRG), ×: Ikawa AMeDAS.



Figure 2. Hemispherical photographs at IFR1, IFR2, IFR3 and IFR4.

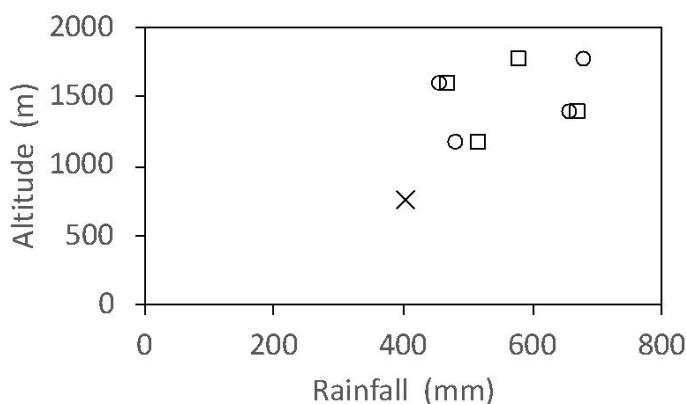


Figure 3. Relationship between the altitude and the corrected amount of rainfall in the Akaishi Mountains of central Japan. ○: Tipping bucket rain gauge (TBRG), □: Traditional standard rain gauge (TSRG), ×: Ikawa AMeDAS.

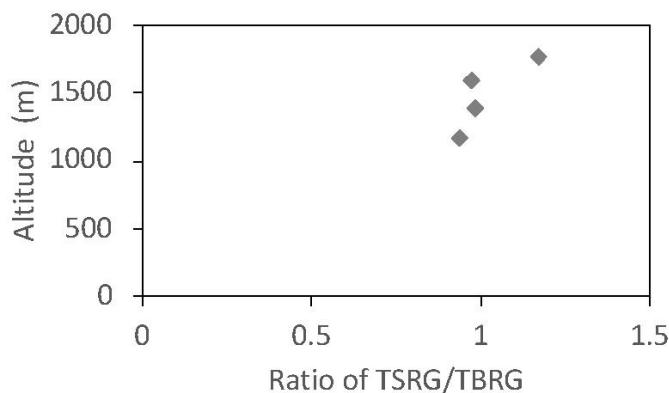


Figure 4. Ratio of the rainfall difference between the tipping bucket rain gauge (TBRG) and the traditional standard rain gauge (TSRG) for TBRG.

Acknowledgements

We thank Mr. Yoshikazu Endoh and Mr. Yusuke Ueji of Ikawa Forest Station, Mountain Science Center, University of Tsukuba for carrying out *field surveys* in connection with the *study*. This research was supported in part by a grant from the NIHU Transdisciplinary Area Studies Project for Northeast Asia.

References

1. K. Sugiura, 2014, Application of simple rain and snow measurement methods to Tukuringra mountains, Amur region, far east Russia. IGNM Conference, 9.
2. K. Sugiura, N. Wada, K. Sazawa, S.V. Bryanin, V.V. Lisovsk, 2014, Ground-based simple precipitation observation along the altitude of the slope of Tukuringra mountains, Far East Russia. The Fifth Symposium on Polar Science, OMp13.
3. K. Sugiura, S. Takahashi, T. Kameda, H. Enomoto, Y. Kononov and M. Ananicheva, 2016a, Spatial characteristics of rainfall at sparsely distributed station network over the high-latitude mountainous regions in eastern Siberia. International Journal of Earth & Environmental Sciences, 1: 104, <http://dx.doi.org/10.15344/ijees/2016/104>.
4. K. Sugiura, N. Wada, K. Sazawa, S.V. Bryanin, V.V. Lisovsk, 2016b, Rainfall observations along the altitude of the slope of the Tukuringra mountains, Far East Russia. The Seventh Symposium on Polar Science, OMp13.

EVALUATION OF PHOTOGRAMMETRIC ACCURACY BY UAV FOR ESTIMATION ON TREE BIOMASS IN A CONIFEROUS FOREST: A CASE STUDY ON A PLANTED FOREST OF LARCH IN JAPAN

T. D. Tran¹, T. Seino², S. Kusumoto³, N. Wada⁴, wada@sci.u-toyama.ac.jp

¹ Graduate School of Science and Engineering for Education, University of Toyama, Toyama, Japan

² Ikawa Forest Station, Mountain Science Center, University of Tsukuba, Shizuoka, Japan

³ Graduate School of Science and Engineering for Research, University of Toyama, Toyama, Japan

⁴ Center for Far Eastern Studies, University of Toyama, Toyama, Japan

Climate change and global warming have been becoming a serious problem all over the world. Forests are indispensable for our life because they provide various ecosystem services to human society [1]. Among them, the role of forests in carbon sequestration is particularly important to prevent global warming and to suppress climate change. Russian boreal forests have a vast area and serve as one of the important reservoirs of the atmosphere sink of CO₂ on the earth [2,3]. However, due to illegal logging and forest fires, it has been concerned that ecosystem functions and ecosystem services would be declined [4,5]. In order to manage and conserve ecosystems of the Russian boreal forests, it is necessary to quickly grasp the amount of forest biomass. A general approach to evaluate forest biomass is a ground survey by human. However, there are some problems; time-consuming, costly, and hard to investigate in a wide area. Remote sensing using satellite images can improve these points to grasp a wide range of forest biomass. However, several problems are still remaining with the viewpoint of image resolution and limitation on the area without cloud. Remote sensing using an unmanned aerial vehicle (UAV) as a platform will be able to compensate for these drawbacks, and it's possible to evaluate the amount of forest biomass conveniently, quickly, and less costly [6-8]. The aim of this study is to test a method for estimation on forest biomass from photogrammetry using UAV. In this study, we carried out a field survey in a planted forest of larch in Japan, assuming Russian boreal forests.

Structure from motion (SfM) is one of the photogrammetric techniques for estimating three-dimensional structures from two-dimensional image sequences [9]. Therefore, we are able to obtain a 3D structural model of a forest applying SfM. A 3D model derived from images of a larch forest captured in summer would simulate the forest canopy. Another 3D model from images captured in winter would simulate the forest floor because larch trees shed needles in winter. Therefore, if using phenologically different images of the same larch forest, heights of the trees could be estimated through the SfM technique from the differences of elevation between canopy surface and forest floor. In this study, we evaluate the accuracy of this analyzing method for estimation on tree biomass in a larch forest.

We carried out this study in a planted forest of Japanese larch, *Larix kaempferi* (Lamb.) Carrière, in Yatsugatake Forest Station, Mountain Science Center, University of Tsukuba, located in Nagano prefecture, central Japan (35°56'36.4"N, 138°28'11.7"E, 1345 m a.s.l.). Japanese larch was planted in a 40 m × 135 m area in this study site (Fig. 1). Needles of Japanese larch usually emerge in early May, and shed in middle November, in this study site. Aerial photos were taken in 24th April of 2018 before needle emergence, and in 25th June of 2018 when all canopies of Japanese larch had well-developed needles. We used a UAV, Phantom 4 Pro (DJI Co. Ltd., China), to capture images of the larch forest. To minimize human errors, the UAV was piloted automatically using by an application (GS Pro, DJI Co. Ltd., China). The flight plan was composed of five lines having ten waypoints at 100 m in height with 5 m/s speed. The total flight distance was ca. 850 m horizontally during the 4 minutes flight, and 45 images were recorded in one flight (Fig. 1). We set 6 ground control points (GCP), having 45 cm × 60 cm plastic plates colored by white and red, before the flight (Fig. 1). The position of all GCPs was measured by a GNSS data collector (Geo 7x GNSS, Trimble Inc., USA). The

recorded positioning data was corrected by the post-processing which used the reference station data, up to the accuracy of several tens centimeters. In this study plot, we selected 31 larch trees along the flight line, and measured tree height and diameter at breast height (DBH) for each tree. Tree height was measured by an ultrasound instrument, Vertex IV (Haglofs Inc., Sweden), and DBH was by a steel measuring blade. We called here tree height as H_{GS} , and DBH as D_{GS} , measured directly by a ground survey.

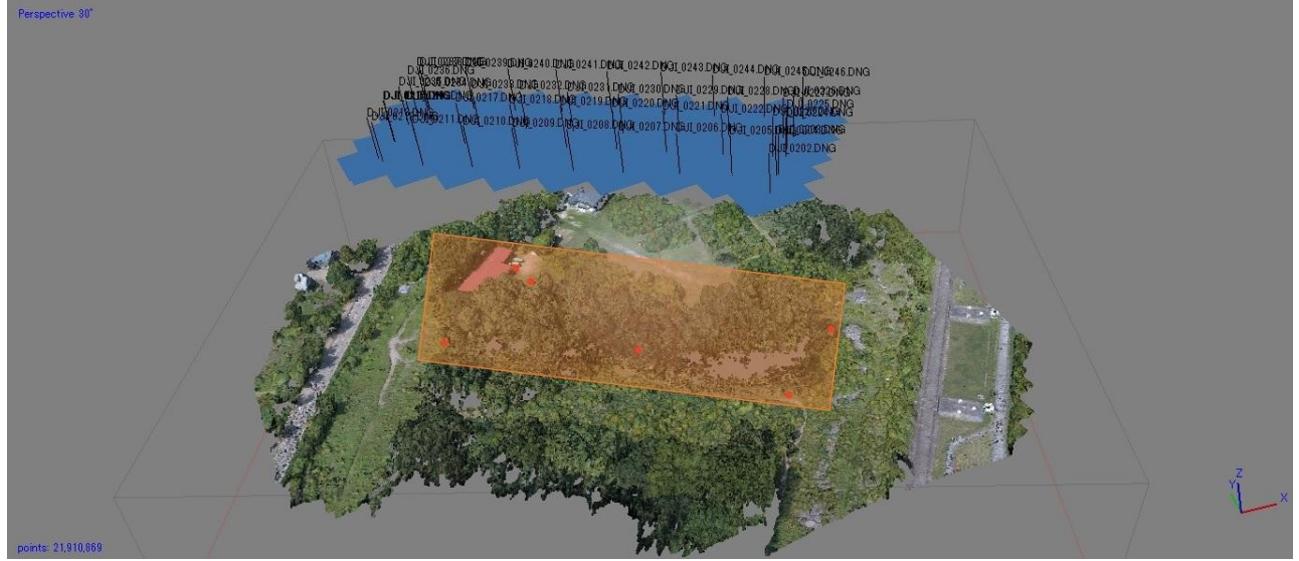


Figure 1. Dense point cloud of this study site. Red points show GCPs, and a rectangle covered by orange area shows the study area ($40\text{ m} \times 135\text{ m}$). Blue squares with black lines show positions of images captured by UAV.

To analyze images captured by UAV, we used a SfM software, Agisoft Photoscan Pro v.1.43 (Agisoft LCC, Russia). Forty-five photos were used in each season to generate dense point cloud, Digital Elevation Model (DEM) and combine orthomosaic images as shown in Figure 2. Before outputting dense cloud points, distortions were suppressed by giving the GCPs on the picture. We then obtained Digital Terrain Model (DTM) from images in April, and Digital Surface Model (DSM) from those in June. After that, using QGIS [10], tree height was calculated by Digital Canopy Height Model (DCHM), which was subtraction of DSM and DTM. Thus, we obtained an estimated tree height (called as H_{UAV}) through this UAV photogrammetry.



Figure 2. Orthomosaic images from aerial photos captured by UAV in April (left) and in June (right).

Tree biomass, as stem dry weight, was estimated by using a following formula [11],

$$W = 3.62 (D^2 H)^{0.738} \quad (1)$$

where W is weight of the stem, D is DBH, and H is height of the tree. H and D should have an allometric relation as,

$$1/H = 1/aD^b + 1/H^* \quad (2)$$

where H^* is maximum tree height, and a and b are constant values, respectively. This formula (2) has been transformed as follows.

$$D = \text{root of } b \{ (HH^*)/[a(H^* - H)] \} \quad (3)$$

We calculated constants of a , b , and H^* , using by H_{GS} and D_{GS} . Next, we estimated a value of D (called as D_{UAV}) using by formula (3) and a value of H_{UAV} . Then we calculated W using only by a value of UAV photogrammetry (hereafter called as W_{UAV}). Furthermore, we confirmed the accuracy of this UAV photogrammetry, by analyzing the relationship between H_{GS} and H_{UAV} , as a following formula.

$$H_{GS} = \alpha H_{UAV} + \beta \quad (4)$$

We corrected H_{UAV} by using this formula (4), and then calculated again W'_{UAV} . We also calculated W using only by data from a ground survey, and then W_{GS} was obtained. To evaluate the accuracy of UAV photogrammetry, we finally compared W_{UAV} and W'_{UAV} against W_{GS} .

We measured thirty-one larch trees in a ground survey. However, image analysis was able to estimate H_{UAV} of twenty-eight trees. Three trees were slightly small and were located under large trees. We found a significantly high correlation between H_{GS} and H_{UAV} ($R^2 = 0.935$, $p < 0.001$; see Fig. 3). The slope (α) and interception (β) of this regression were 1.02 and 0.899, respectively. H_{UAV} was 1.25 m shorter than H_{GS} when the average values were compared. This result would be partially due to failure of canopy penetration by SfM in the needle-shed season, resulting in a higher value of the forest floor of the DTM [12]. We also obtained a , b , and H^* values as 14543.3, 3.444, and 23.7, respectively, for the relationship between H_{GS} and D_{GS} ($R^2 = 0.678$, $p < 0.001$).

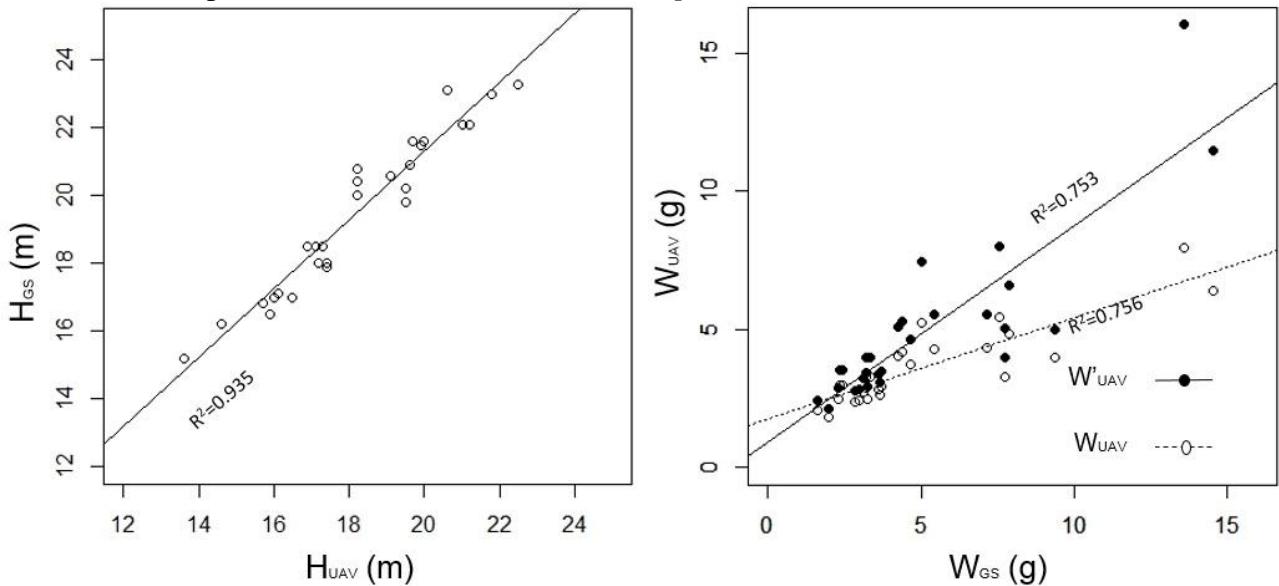


Figure 3. Relationships between H_{UAV} and H_{GS} (left) and between W_{GS} and W_{UAV} or W'_{UAV} (right).

We found a high correlation between W_{UAV} and W_{GS} as shown in Fig. 3 ($R^2 = 0.756$, $p < 0.001$). However, W_{UAV} was underestimated as compared with W_{GS} , mostly because UAV photogrammetry tended to estimate tree height ca. 1 m shorter than ground-based measurement as the mentioned above. When a value of H_{UAV} was corrected using by the formula (4), W'_{UAV} was calculated as almost the same value of W_{GS} ($R^2 = 0.753$, $p < 0.001$; see Fig. 3). Thus, these results suggest that UAV photogrammetry could be available for larch forests to estimate the forest biomass with a high accuracy when research on directly measuring the size (height and DBH) was combined. We carried out this study where topographic variation of the forest floor was low, having almost flat terrain. The plot size was not enough to be large for evaluation in a wide area. Further studies are necessary to evaluate the accuracy and the availability of UAV photogrammetry for estimation on forest biomass.

References

1. Millennium Ecosystem Assessment. *Ecosystems and Human Well-Being: Synthesis* // Washington DC: Island Press. 2005.
2. Bradshaw Ian, C.J.A.; Warkentinb, G. *Global estimates of boreal forest carbon stocks and flux* // Global and Planetary Change. 2015. 128. P. 24–30. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2015.02.004>.
3. Shuman, J.K; Shugart, H.H; Krainkina, O.N. *Assessment of carbon stores in tree biomass for two management scenarios in Russia*. Environ. Res. Lett. 2013.8. P. 045019 (9pp). doi:10.1088/1748-9326/8/4/045019
4. Newell, J.P; Simeone, J. *Russia's forests in a global economy: how consumption drives environmental change* // Eurasian Geography and Economics. 2014. 55:1. P. 37-70. <https://doi.org/10.1080/15387216.2014.926254>.
5. Loboda, T.V; Zhang, Z; O'Neal, K.J; Sun, G; Csizsar, I.A; Shugart, H.H; Sherman, N.J. *Reconstructing disturbance history using satellite-based assessment of the distribution of land cover in the Russian Far East* // Remote Sensing of Environment. 2012. 118. P. 241–248. <https://doi.org/10.1016/j.rse.2011.11.022>.
6. Lisein, J; Pierrot-Deseilligny, M; Bonnet, S; Lejeune, P. *A Photogrammetric Workflow for the Creation of a Forest Canopy Height Model from Small Unmanned Aerial System Imagery* // Forests. 2013. 4(4). P. 922-944. <https://doi.org/10.3390/f4040922>.
7. Sandino, J; Gonzalez, F; Mengersen, K; Gaston, K.J. *UAVs and Machine Learning Revolutionising Invasive Grass and Vegetation Surveys in Remote Arid Lands* // Sensors (Basel). 2018. 18(2). P.605. doi:10.3390/s18020605
8. Getzin, S; Nuske, R.S; Wiegand, K. *Using Unmanned Aerial Vehicles (UAV) to Quantify Spatial Gap Patterns in Forests* // Remote Sens. 2014. 6(8). P. 6988-7004. <https://doi.org/10.3390/rs6086988>.
9. Wallace, L; Lucieer, A; Malenovský, Z; Turner, D; Vopěnka, P. *Assessment of Forest Structure Using Two UAV Techniques: A Comparison of Airborne Laser Scanning and Structure from Motion (SfM) Point Clouds*. Forests. 2016.7(3). P. 62. doi:10.3390/f7030062.
10. QGIS Development Team. QGIS Geographic Information System. Open Source Geospatial Foundation Project. 2017. <http://qgis.osgeo.org>
11. Kajimoto, T; Matsuura, Y; Sofronov, M.A; Volokitina, A.V; Mori, S; Osawa, A; Abaimov, A.P. *Above- and belowground biomass and primary productivity of a Larix gmelinii stand near Tura, central Siberia* // Tree Physiol. 1999. 19(12). P. 815-822.
12. Mlambo, R; Woodhouse, I.H; Gerard, F; Anderson, K. *Structure from Motion (SfM) Photogrammetry with Drone Data: A Low Cost Method for Monitoring Greenhouse Gas Emissions from Forests in Developing Countries* // Forests. 2017.8(3). P. 68. <https://doi.org/10.3390/f8030068>.

THERMAL CONDITION ON THE LEADING SHOOT OF SIBERIAN DWARF PINE IN TUKURINGRA MOUNTAINS, RUSSIAN FAR EAST: A COMPARISON BETWEEN ALPINE AND FOREST HABITATS

N. Wada¹, wada@sci.u-toyama.ac.jp, S.V. Bryanin², K. Sugiura³, V.V. Lisovsky⁴

¹Center for Far Eastern Studies, University of Toyama, Toyama, Japan

²Institute of Geology and Nature Management, FEB RAS, Blagoveshchensk, Russia

³Graduate School of Science and Engineering for Research, University of Toyama, Toyama, Japan

³ Zeysky Nature Reserve Bureau, Zeya, Russia

The Siberian dwarf pine, *Pinus pumila* (Pall.) Regel, is one of the representative species in maritime-boreal zone of Russian Far East [1]. The center of its horizontal distribution is found from 60°N to 67°N, within the mountainous terrain of northeasternmost Asia that includes Magadan, Koryakia and Kamchatka [1]. As a vertical vegetation belt, dwarf-pine also occurs over all of boreal and north-temperate eastern Asia, including Hokkaido and central Japan, eastern Siberia, central and southern Kamchatka [1]. In the mountainous region, dwarf pine occurs dominantly in the alpine life zone above the timberline, but it's also found in the forest zone below the alpine one. The growth form of this species shows a shrub-like dwarf tree in the alpine zone, usually less than 2 m in canopy height, but it does a somewhat upright tree shape, over 2 m in height, in the forest zone [2, 3]. The difference of altitude and growth form between habitats seems to derive a large variation of thermal condition on leading shoot of Siberian dwarf pine, resulting in a great impact on the shoot growth. However, few studies so far examine thermal condition of *Pinus pumila* on the individual shoot level. The objective of this study is to demonstrate the thermal condition on the leading shoot of *P. pumila* and compare it between alpine and forest ecosystems for well understanding an ecological significant of the growth-form variation in the different environment.

Study sites were located in the Zeysky Nature Reserve, Amur oblast, Russian Far East (Fig. 1). We selected two mountains in the Tukuringra mountain range: Mt. Erakingra (1,440 m a.s.l.; 54.1°N 126.9°E) and Mt. Topunai (1,140 m a.s.l.; 53.9°N 127.1°E). In Mt. Erakingra, alpine site was located at 1,380 m a.s.l., where *Pinus pumila* was patchily distributed surrounding alpine tundra species such as *Arctous alpina* (L.) Niedenzu and *Vaccinium uliginosum* L. (Fig.1A), and forest site was located at 850 m a.s.l., where *P. pumila* had grown under the canopies of *Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr. and *Populus tremula* L. (Fig. 1B). The average canopy height of *P. pumila* was 1.60 m in the alpine site ($n = 15$), and 2.33 m in the forest site ($n = 5$). In Mt. Topunai, alpine site was located at 1,136 m a.s.l., where *P. pumila* was predominantly distributed with *Vaccinium vitis-idaea* L. and *Empetrum nigrum* L. (Fig. 1C), and forest site was located at 1,014 m a.s.l., where *P. pumila* had grown under the canopies of *Picea jezoensis* (Siebold & Zucc.) Carr. and *L. gmelinii* (Fig. 1D). The average canopy height of *P. pumila* was 2.30 m in the alpine site ($n = 15$), and 2.38 m in the forest site ($n = 5$).

In the summer of 2015, we selected several patches of the Siberian dwarf pine individually in each study site. And then we installed a small temperature logger (TidbiT v2, Onset computer Co., USA) with a white boot-cover (BOOT-TIDBIT-WH, Onset computer Co., USA) on the leading shoot (stem), at ca. 30 cm to 50 cm from the apical shoot, for each individual. Initially we installed 15 data loggers on the 15 leading shoots in each site, except for the forest site in Mt. Erakingra where 10 loggers were installed on the 10 leading shoots. However, some data loggers were accidentally lost probably due to disturbance by wild bears. Therefore, the final number of loggers for data analysis was as follows; 15 in the alpine site and 7 in the forest site of Mt. Erakingra, and 11 in the alpine site and 15 in the forest site of Mt. Topunai. We recorded ambient temperature around each leading shoot at one-hour interval, and used the data recorded from 15th July in 2015 to 14th July in 2016. To evaluate thermal condition on each leading shoot, we calculated growing degree days (GDD) and freezing degree days (FDD) as the following formulae,

$$GDD = \sum (T_i - T_{bG}), T_i > T_{bG}$$

$$FDD = \sum (T_i - T_{bF}), T_i < T_{bF}$$

where T_i is the daily mean ambient temperature in °C of the i -th day, and T_{bG} and T_{bF} are base (threshold) temperatures for growth (GDD) and freezing (FDD), respectively. We used a value of 5°C for T_{bG} and 0°C for T_{bF} in this study. GDD was calculated only by using T_i above the T_{bG} , and FDD was done only using T_i below the T_{bF} . We also calculated Kira's warmth index (WI) and coldness index (CI) as the following formulae,

$$WI = \sum (T_j - 5), T_j > 5$$

$$CI = \sum (5 - T_j), T_j < 5$$

where T_j is the monthly mean ambient temperature in °C of the j -th month, and 5°C is a threshold temperature for both WI and CI [4]. We compared Kira's thermal indices obtained in this study with already published values, estimated by using data recorded by the nearest meteorological observatory, for the same vegetation dominated by Siberian dwarf pine [5].

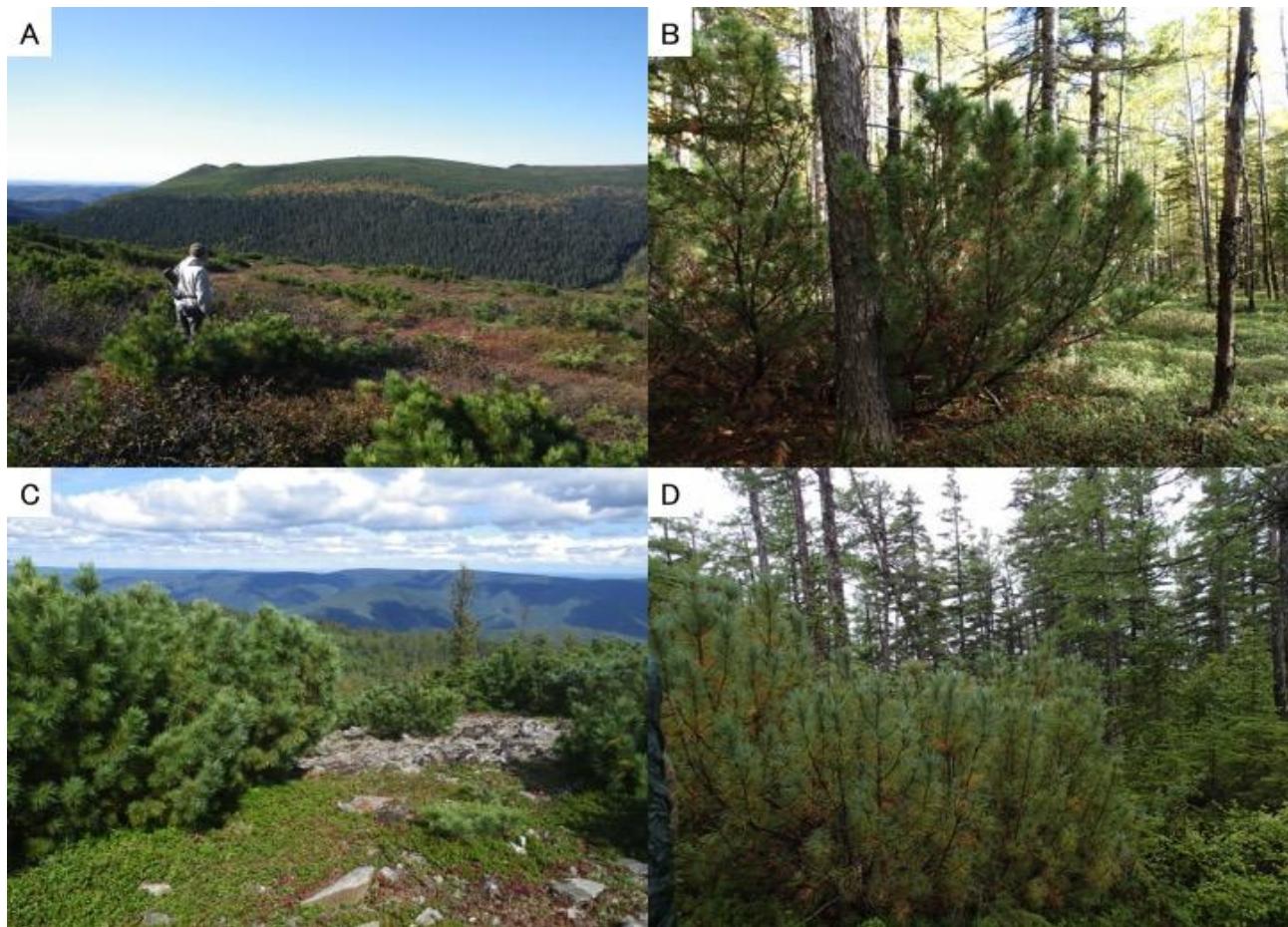


Figure 1. Landscapes of the study sites. A, alpine site of Mt. Erakingra; B, forest site of Mt. Erakingra; C, alpine site of Mt. Topunai; D, forest site of Mt. Topunai.

Figure 2 shows the annual means of daily average temperatures (A), minimum (B) and maximum temperatures (C) during the observing period. All thermal values had a strong correlation with altitude. Annual mean and minimum temperatures decreased with increasing altitude, and alpine sites showed lower temperatures than forest sites. Contrary, however, maximum temperature increased with altitude, and alpine sites showed higher temperatures than forest sites. This suggests that thermal condition on the leading shoot of Siberian dwarf pine would be mostly controlled by the elevation-dependent atmospheric physics, but diurnal temperature would be affected by abundance and/or seasonal dynamics of canopy foliage above and surrounding the shoot of *P. pumila*.

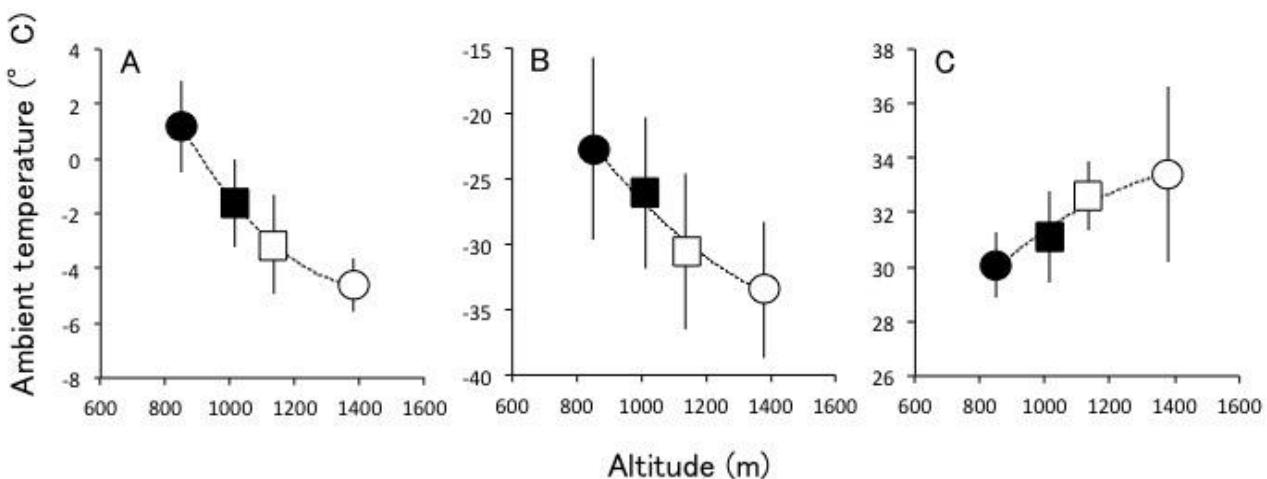


Figure 2. A, annual mean value of daily average temperature; B, minimum temperature during the observing period; C, maximum temperature during the observing period. Mean values (symbols) are shown with standard deviations (vertical lines). Circle and square symbols show data from Mt. Erakingra and Mt. Topunai, respectively. Open and solid symbols show data from alpine and forest sites, respectively. Broken lines show quadratic regression curves between altitudes and temperatures ($n = 4$). $R^2 > 0.96$ for all regression curves.

We further analyzed date of minimum and maximum temperatures in all sites (Fig. 3). In alpine sites, minimum temperatures were observed mostly in late January, and in only three cases (in Mt. Topunai) they were found before January; October, November, and December. Contrary, however, they were mostly observed from late October to late December in forest sites. This suggests that leading shoots of *P. pumila*, in part, would be exposed under the coldest temperature in the beginning of winter season in forest sites. Maximum temperatures were observed in earlier summer season in forest sites than in alpine sites, suggesting canopy foliage would suppress high temperature in mid-summer season.

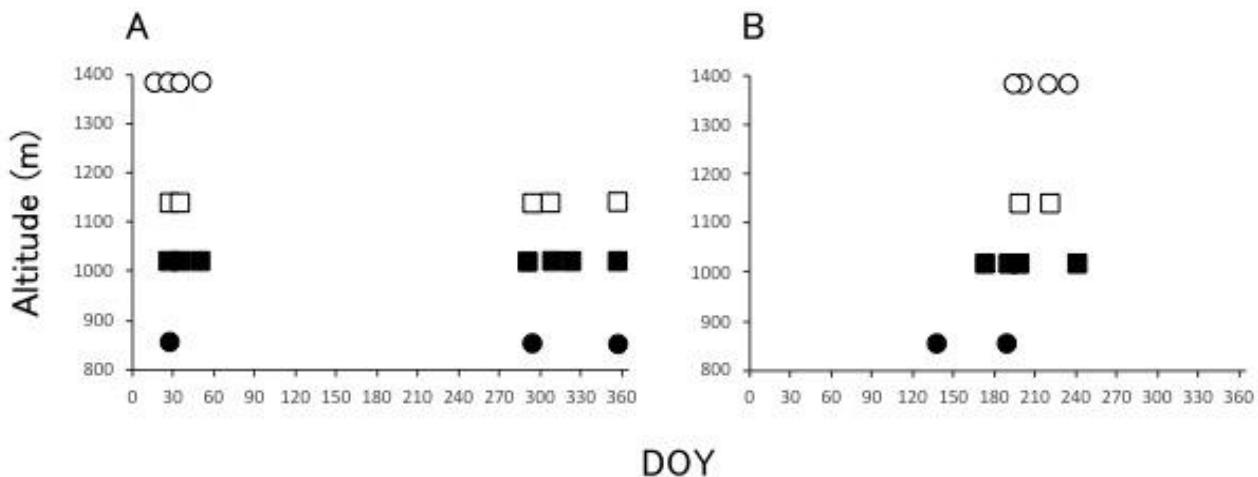


Figure 3. Date (DOY, day of the year) of minimum (A) and maximum temperatures (B) in alpine sites (open symbols) and forest sites (solid symbols). Circle and square symbols show data from Mt. Erakingra and Mt. Topunai, respectively.

Kira's warmth index (WI) and coldness index (CI) were shown in Figure 4. WI varied from 25.2°C month in alpine site of Mt. Erakingra to 48.3°C month in forest site of Mt. Erakingra. Within-site variations were very small, and most variations occurred among sites along the altitude. In contrast, CI showed large within-site variations, varying from 73.8°C month in forest site of Mt. Erakingra to 155.5°C month in alpine site of Mt. Erakingra. CI also varied along the altitude.

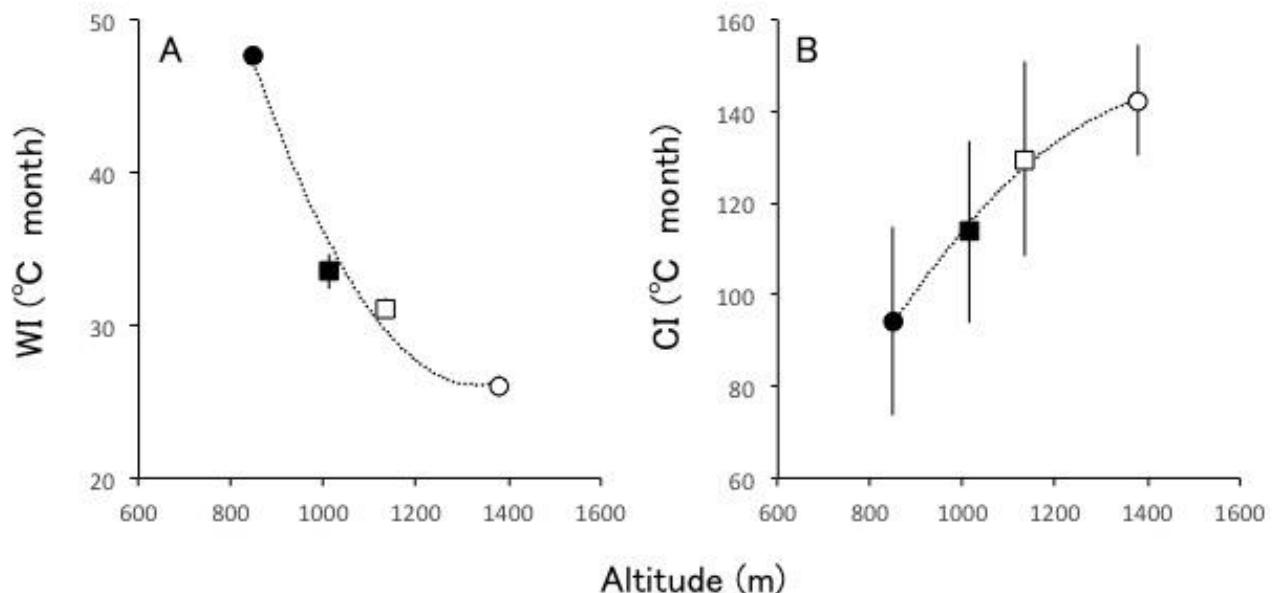


Figure 4. Relationships between altitudes and Kira's thermal indices in alpine sites (open symbols) and forest sites (solid symbols). A, warmth index; B, coldness index. Mean values are shown with standard deviations (vertical lines). Circle and square symbols show data from Mt. Erakingra and Mt. Topunai, respectively. Broken lines show quadratic regression curves between altitudes and thermal indices ($n = 4$). $R^2 > 0.98$ for all regression curves.

According to a study of Nakamura et al. [5], WI in a plant community dominated by Siberian dwarf pine ranges from 20 to 30°C month, and CI does from 150 to 160°C month. WI in alpine site of Mt. Erakingra appears only to belong within this range. Annual shoot growth of *P. pumila* showed higher values in forest sites as well as in Mt. Topunai than in alpine sites and in Mt. Erakingra (unpublished data). Such a difference of the growth would be partially explained by thermal condition of the leading shoots as shown in Fig. 2 to Fig. 4. Thus, monitoring on thermal condition of the leading shoot would be useful to evaluate growth of Siberian dwarf pine, and further studies are helpful to predict variation in growth under climate change.

References

5. Krestov P. Forest vegetation of easternmost Russia (Russian Far East) // Forest vegetation in northeast Asia. Kolbek J. Srute M. Box E.O. (Eds.). 2003. P. 93-180.
6. Okitsu S. Distribution and growth of *Pinus pumila* Regel along the *Larix gmelinii* (Rupr.) Rupr. timberline ecotone of Mt. Dal'nyaya Ploska, central Kamchatka // Proc. NIPR Symp. Polar Biol. 1998. 11. P. 159-168.
7. Okuda M. Sumida A. Ishii H. Vetrova V.P. Hara T. Establishment and growth pattern of *Pinus pumila* under a forest canopy in central Kamchatka // Ecol. Res. 2008. 23. P. 831-840.
8. Kira T. On the altitudinal arrangement of climatic zones in Japan // Kanchi-Nouguaku. 1948. 2. P. 143-173 (in Japanese).
9. Nakamura Y. Krestov P.V. Omelko A.M. Bioclimate and zonal vegetation in Northeast Asia: first approximation to an integrated study // Phytocoenologia. 2007. 37. P. 443-470.

МЕТОДИКИ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ, ЭКОНОМИКА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

УДК 621.311.22

КОМБИНИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ С ПОПУТНЫМ ИЗВЛЕЧЕНИЕМ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ.

О. А. Агеев¹, vip.ageev2014@mail.ru, В.Н. Борисов¹, В.В. Кичанова²

¹ Амурский Научный Центр ДВО РАН, г. Благовещенск

² ИГИП ДВО РАН, г. Благовещенск

Лидирующее место в России по объему выброса вредных веществ в атмосферу занимают предприятия теплоэнергетики (30 %). Это – более шести миллионов тонн пыли, вредных соединений углерода, азота, серы и почти всех элементов таблицы Менделеева, включая и радиоактивные (уран, торий и др.). Среди вредных компонентов дымовых газов особое место занимает группа полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), обладающих высокой канцерогенной и мутагенной активностью, что способствует образованию фотохимического смога в городах (рис. 1). ПАУ образуются в результате неполного сгорания топлива, вследствие недостатка воздуха или неблагоприятных тепловых и аэродинамических условий в топках и камерах сгорания. Продукты неполного сгорания состоят в основном из монооксида углерода (угарного газа), водорода и различных углеводородов. Кроме этого, в процессе сжигания угля получается целый ряд химических соединений, существенную их часть составляют оксиды азота и серы. Загрязнение воздуха ТЭЦ опасно для здоровья жителей города и приводит к заболеваниям дыхательной и сердечнососудистой систем организма.



Рис. 1. Благовещенская ТЭЦ (фото Багаевой Ю.О. 24.08.2018г.) .

Система очистки дымовых газов и золошлакоудаление Благовещенской ТЭЦ. Для очистки дымовых газов от частиц на БТЭЦ установлены электрофильтры типа ЭГБМ 2–64–12–6–4, производства фирмы ООО «ФингоСервис», со степенью очистки 98,6 %. Удаление золы из под электрофильтров осуществляется пневмогидравлическим способом. Сухая зола по золоспускным трубам поступает в золосмывные аппараты, где перемешивается с водой.

Образовавшаяся золоводяная пульпа по пульповоду поступает в приемную ёмкость багерной насосной станции, где смешивается со шлаками и по системе гидрошлакозолоудаления в виде пульпы транспортируется в золоотвал [1]. Зола и шлак при гидротранспорте и на золошлакоотвале взаимодействуют с водой и углекислотой воздуха. В них происходят процессы, сходные с диагенезом и литификацией. В результате такого подхода происходит вторичное загрязнение воздуха, воды и почвы. Образовавшиеся золоотвалы – источник опасности для растительного и животного мира близлежащих к золоотвалам районов. Вместе с тем, зола и шлаки, получаемые при сжигании бурых углей, представляют собой ценное сырьё, которое можно эффективно использовать для производства различной продукции.

Экспериментальная утилизация золы уноса Благовещенской ТЭЦ. В 2017 году группа комплексного использования минерального сырья и инновационных разработок приступила к выполнению научно-исследовательских работ по разработке технологии утилизации продуктов сгорания углей (ПСУ). В рамках выполнения этих работ была отобрана зола уноса из электрофильтров Благовещенской ТЭЦ. В результате магнитного и гравитационного обогащения из золы уноса выделили:

- немагнитный концентрат, содержащий большую группу редкоземельных элементов (РЗЭ), редких металлов (РМ) и частицы самородного золота (рис. 2);
- магнитную фракцию, состоящую из соединений железа в форме магнетита и парамагнитных соединений тяжелых металлов, что является сырьем для металлургической промышленности;
- легкую фракцию (хвосты стола), представляющую собой алюмосиликатные формы кремния, которую можно использовать в качестве сырья для цементов и бескликерных вяжущих бетонах (тяжелых, легких, ячеистых), пористых заполнителей, силикатных, керамических, теплоизоляционных и других строительных материалов [2].

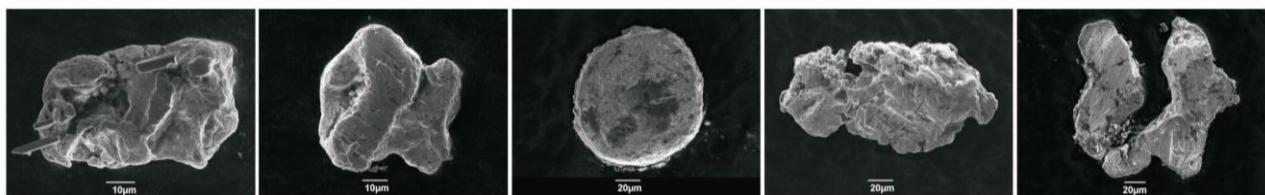


Рис. 2. Частицы золота выделенные из золы уноса Благовещенской ТЭЦ (электрофильтр).

Утилизация дымовых газов по технологии, разработанной в АмурНЦ. АмурНЦ ДВО РАН в 2017г. спроектировал и изготовил экспериментально-технологический комплекс (ЭТК) «Амур», предназначенного для изучения процесса переноса и распределения золота и других ценных элементов в топочные шлаки, золы уноса, дымы и техногенную воду и позволяющий получать разделенные продукты сгорания углей в виде топочного шлака и продуктов очистки дымовых газов. Продукты очистки дымовых газов подразделяются на продукты сухой (грубой) очистки дымовых газов (зола уноса) и продукты мокрой (тонкой очистки) дымовых газов (фильтровальный шлам). Сбор и анализ всех компонентов производится индивидуально [3].

В 2018 для снижения выбросов вредных веществ в атмосферу, образующихся при сжигании угля, разработан метод регулируемого сжигания топлива в режиме кипящего слоя с вторичным смесеобразованием несгоревших летучих соединений углерода с воздухом в камере дожига. Камера дожига снабжена газовой горелкой (рабочий газ пропан) обеспечивающей температурный режим в камере дожига не менее 610 градусов. При достижении устойчивого горения летучего топлива и температуры более 610 градусов горелка отключается. Данная конструкция двухступенчатого сжигания топлива способствует полному сжиганию летучих соединений углерода и серы [4].

Разработанная в Амур НЦ и внедренная в ЭТК «Амур» технология многоступенчатой очистки дымовых газов и техногенной воды от вредных и токсичных примесей решает важную экологическую задачу очистки выбросов от сжигания угля (рис. 3), а технология раздельного сбора продуктов сгорания углей позволяет разработать технологию утилизации.

Принцип работы системы очистки дымовых газов: легкие и мелкие частицы, находящиеся в топочной камере во взвешенном состоянии за счет принудительного движения воздушно-газовой смеси, создаваемого дымососом, уносятся из топки в золоуловитель с камерой дожига летучих соединений углерода. Двухсекционный золоуловитель предназначен для грубой очистки дыма от твердых частиц размером до 20 мкм.



Рис. 3. Дымовые газы: а) до очистки; б) после очистки.

Принцип работы системы очистки дымовых газов: легкие и мелкие частицы, находящиеся в топочной камере во взвешенном состоянии за счет принудительного движения воздушно-газовой смеси, создаваемого дымососом уносятся из топки в золоуловитель с камерой дожига летучих соединений углерода. Двухсекционный золоуловитель предназначен для грубой очистки дыма от твердых частиц размером до 20 мкм.

Принцип действия золоуловителя – сухое гравитационное обогащение, основанное на различии скоростей движения частиц, имеющих разную плотность или крупность в потоке газа. В первой секции золоуловителя происходит значительное замедление скорости потока газа, что облегчает осаждение **тяжелой фракции золы уноса**, во второй секции происходит осаждение **легкой фракции золы уноса**. Зола уноса накапливается в бункере золоуловителя и периодически удаляется.

Очищенный от пыли, размером более 20 мкм, газовый поток, а также летучие продукты сгорания топлива, состоящие из горячих газов, содержащих окислы углерода, азота, серы, и водяного пара, выводятся из золоуловителя дымососом в скруббер. Основные функции скруббера – глубокая очистка дымовых газов от посторонних примесей и понижение температуры дымовых газов. Принцип действия мокрой очистки основан на интенсивном дроблении орошающей жидкости запыленным газовым потоком, движущимся с большой скоростью. В результате такого взаимодействия частицы пыли при ударе проникают в жидкость, крупные капли жидкости вместе с захваченными частицами пыли поступают в поддон для техногенной воды скруббера и в виде шлама непрерывно выводятся в фильтровальный блок для очистки. Мелкие капли воды, унесенные потоком газа, поступают в центробежный влагоуловитель, где под действием центробежной силы оседают на стенках циклона и стекают в поддон скруббера.

Основное требование, предъявляемое к системе орошения – надежность ее работы. В качестве жидкости в системе используется оборотная вода или щелочной раствор (хемосорбция). Распыляемые капли должны быть достаточно крупными, чтобы не быть унесенными газовым потоком. Площадь поверхности капель должна быть достаточной для улавливания всей пыли. Для реализации этих требований в системе орошения используется спринклерный ороситель.

Очищенные газы транспортируются в атмосферу, а жидкая среда с взвесями попадает в фильтровальный блок. Фильтровальный блок отличается простотой конструкции, компактностью и способностью качественно очищать жидкость от взвешенных частиц (рис. 4) и ионов тяжелых металлов.

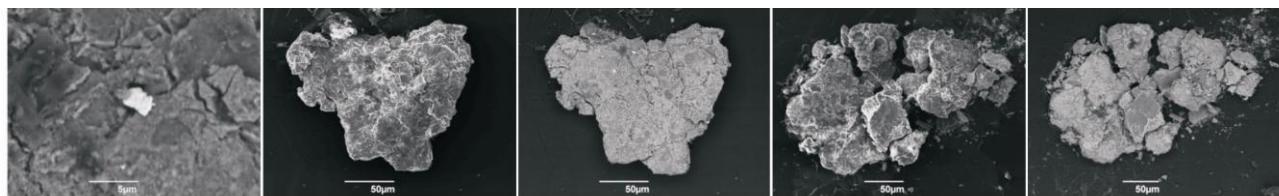


Рис. 4. Продукты мокрой очистки дымовых газов с микрочастицами золота (белая фаза).

Для извлечения ионного и мелкого золота из продуктов мокрой очистки дымовых газов необходимо применение современных методов гидрометаллургии. В частности разработанный в Институте химии ДВО РАН метод тиосульфатного и тиокарбонатного выщелачивания [5].

Литература

1. Протокол совместного заседания Научно-технической коллегии НП «НТС ЕЭС» и Научного совета РАН по проблемам надёжности и безопасности больших систем энергетики по теме «Проект строительства 2-й очереди Благовещенской ТЭЦ», 7.11.2013 г., №8/13, г. Москва
2. Агеев О.А., Трухин В.И., Голубева Т.Н. Комплексный подход к решению вопроса перевода золошлаковых отходов в категорию золошлаковых материалов (на примере экспериментальной переработки золы уноса) // Комплексное использование потенциала каменных и бурых углей и создание комбинированных экологически безопасных технологий их освоения: Всерос. конф. с междунар. участием: сб. докладов. Благовещенск: АмурНЦ ДВО РАН, 2017. С 14-19
3. Агеев О.А., Сорокин А.П., Борисов В.Н. Зубенко И.А., Трухин В.И. Экспериментально-технологический комплекс «Амур» для получения разделенных продуктов сгорания углей // Комплексное использование потенциала каменных и бурых углей и создание комбинированных экологически безопасных технологий их освоения: Всерос. конф. с междунар. участием: сб. докладов. Благовещенск: АмурНЦ ДВО РАН, 2017. С.117-121
4. Агеев О.А., Сорокин А.П. Новые технологии фракционирования продуктов сгорания бурых углей // Материалы XXIII Международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». Екатеринбург, 2018, С. 294 - 298
5. Агеев О.А., Медков М.А., Юдаков А.А. Перспективы золотодобычи из техногенных объектов месторождения Нагима // Цветные металлы, 2015 №3 (867). С. 81-83.

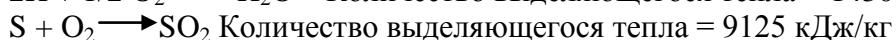
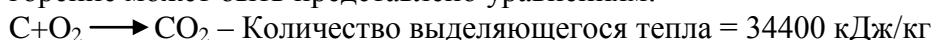
УДК 621.311.22

ТЕХНОЛОГИЯ СУХОГО ГРАВИТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ ЗОЛЫ УНОСА С ВТОРИЧНЫМ СЖИГАНИЕМ ЛЕТУЧИХ ЭЛЕМЕНТОВ ТОПЛИВА

О. А. Агеев, vip.ageev2014@mail.ru, В.Н. Борисов, В.В. Абрамов

Амурский научный центр ДВО РАН, г. Благовещенск

Горючими элементами в угольном топливе являются углерод, водород и летучая горючая сера. При идеальных условиях (полного перемешивания топлива с кислородом) их горение может быть представлено уравнениям:



Углерод – основной носитель теплоты, в бурых углях его содержится 50–75. Водорода содержится – 4–8 %, серы 0,2 – 3 %. Азот и кислород (17–34 %), содержащиеся в топливе, являются негорючими элементами. В состав угольного топлива также входят влага и минеральные примеси (зола), которые снижают его теплотворную способность.

В реальных условиях, вследствие недостатка воздуха в топках или иных неблагоприятных условиях (температуры, аэродинамики и др.), образуются продукты неполного сгорания исходного топлива – CO, H₂, CH₄ и другие газы (химический недожог), и их догорание за пределами топочной камеры становится невозможным из-за недостаточно высокой для этого температуры и нехватки кислорода. Механический недожог имеет место при сжигании твердого топлива вследствие провала частичек топлива через зазоры колосниковой решётки (потери со шлаком) и уноса несгоревших частиц топлива потоком газов вместе с летучей золой (потери с золой уноса). Механический недожог представляет собой частично обгоревшие коксовые частицы, из которых летучие вещества успели выделиться вследствие нахождения этих частиц некоторое время в зоне высоких температур.

Основным препятствием на пути расширения сфер использования золы уноса для получения высококачественных продуктов является наличие в них значительного количества механического недожога. Содержание угля в золе уноса составляет от 1 % до 15 %, а в некоторых случаях – и до 25 %. Выделение недожога из золы – одна из самых сложных задач. Эту задачу можно решить технологическими приемами, но это изначально усложняет переработку золы уноса, увеличивает ее стоимость и затраты труда. Проведенные эксперименты в АмурНЦ ДВО РАН показали, что незначительные затраты по изменению технологии сжигания угля могут не только полностью исключить эту операцию из переработки золы уноса, но и повысить эффективность использования недожога в качестве топлива.

Камера дожига летучих элементов топлива конструкции группы КИМС АмурНЦ ДВО РАН.

Изготовленный и испытанный в 2017 году экспериментально-технологический комплекс «Амур» (ЭТК «АМУР»), предназначенный для раздельного получения продуктов сгорания угля (ПСУ) ещё на стадии сжигания угля и значительно упрощающий технологию утилизации ПСУ, в 2018 был дополнен технологическим оборудованием. Это позволило производить регулируемое сжигание топлива в топочной камере комплекса в режиме кипящего слоя (рис. 1) и сжигание летучих элементов топлива в камере дожига.

Сжигание летучих соединений топлива обеспечивается вторичным смесеобразованием несгоревших летучих соединений углерода с воздухом в камере дожига.



Рис. 1. Сжигание топлива в режиме кипящего слоя.

Камера дожига размещена в золоуловителе и снабжена газовой горелкой (рис. 2), обеспечивающей температурный режим в камере дожига не менее 610 °C. При достижении устойчивого горения летучего топлива и температуры более 610 °C горелка отключается. В качестве рабочего газа используется газ – пропан. Данная конструкция двухступенчатого сжигания топлива [1] способствует полному сжиганию летучих соединений углерода и серы.



Рис. 2. Золоуловитель с камерой дожига.

Технология сухого гравитационного обогащения золы уноса. В результате проведенных аналитических исследований полученных концентратов из продуктов сгорания угля Ерковецкого месторождения, методом минералогического анализа (ИГиП ДВО РАН) выделено самородное золото. В шлаке самородное золото представлено в виде частиц средних и мелких размеров $-1+0,1$ мм. В золе уноса (грубая очистка дымовых газов) золото представлено преимущественно в виде мелких и очень мелких частиц (от $-0,25$ до $+0,010$ мм). В продуктах тонкой очистки (мокрый скрубер) золото представлено в виде микрочастиц. Экспериментальным путем установлено, что при сжигании угля в высокотемпературных режимах (выше 1000°C) в кипящем слое накопление самородного золота происходит преимущественно в золе уноса крупностью от $-0,1$ до $+0,01\text{мм}$ [2]. Для разделения частиц пыли по дисперсному составу в ЭТК «Амур» разработана и внедрена многоступенчатая система очистки дымовых газов.

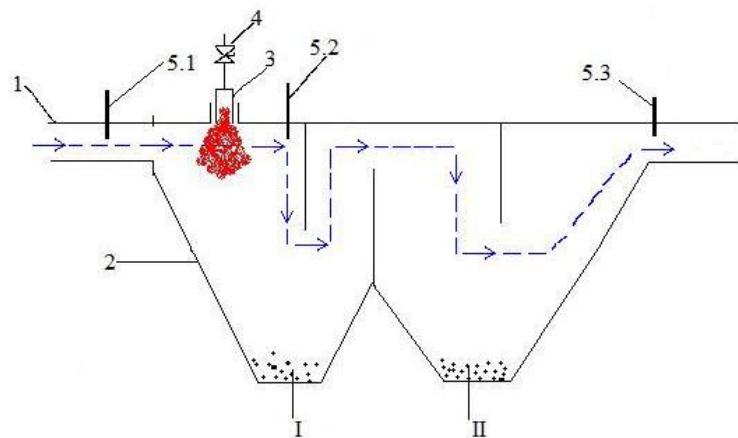


Рис. 3 Принципиальная схема золоуловителя с камерой дожига летучих элементов топлива. 1 – дымоход; 2 – золоуловитель с камерой дожига летучих элементов топлива; 3 – газовая горелка; 4 – Вентиль регулировочный; 5.1; 5.2; 5.3 – термопары; I – Тяжёлая фракция золы уноса, II – Легкая фракция золы уноса.

Принцип работы системы очистки дымовых газов: легкие и мелкие частицы, находящиеся в топочной камере во взвешенном состоянии за счет принудительного движения воздушно-газовой смеси, создаваемого дымососом, уносятся из топки в золоуловитель с камерой дожига летучих соединений углерода (рис. 3). Двухсекционный золоуловитель предназначен для грубой очистки дыма от пыли средних размеров и твердых частиц (до 20 мкм).

Принцип действия золоуловителя: сухое гравитационное обогащение, основанное на различии скоростей движения частиц, имеющих разную плотность или крупность в потоке газа. В первой секции золоуловителя происходит значительное замедление скорости потока газа, что облегчает осаждение **тяжелой фракции золы уноса**, во второй секции происходит осаждение **легкой фракции золы уноса**. Зола уноса накапливается в бункере золоуловителя и периодически удаляется.

Очищенный от пыли, размером более 20 мкм, газовый поток, а также летучие продукты сгорания топлива, состоящие из горячих газов, содержащих окислы углерода, азота, серы, и водяного пара, выводятся из золоуловителя дымососом в скруббер для дальнейшей «мокрой очистки».

Разработанная и испытанная на ЭТК «Амур» в 2018 году технология двухступенчатого сжигания топлива способствует значительному уменьшению недожогов в ПСУ.

Технология очистки дымовых газов позволяет:

- добиться оптимального распределения полезных элементов по фракциям в процессе сжигания угля;
- установить наличие и объемы ценных компонентов во фракциях;
- применить, разработанную в АмурНЦ, схему гравитационного и магнитного обогащения шлаков и золы уноса для получения концентратов.
- получать из обогащенных концентратов и хвостов обогащения сырье для производства товарной продукции.

Литература

1. Агеев О.А., Сорокин А.П. Новые технологии фракционирования продуктов сгорания бурых углей // Материалы XXIII Международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». Екатеринбург, 2018, С. 294–298
2. Сорокин АП., Агеев О.А. Самородное золото в продуктах сгорания бурых углей Ерковецкого месторождения // Материалы XXIII Международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». Екатеринбург, 2018, С. 252–256

УДК 553.96 + 662.7

ИЗГОТОВЛЕНИЯ УГОЛЬНЫХ БРИКЕТОВ ИЗ БУРЫХ УГЛЕЙ МАРКИ 1Б. (РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА)

О. А. Агеев¹, vip.ageev2014@mail.ru, Л.П.Носкова², В.В.Абрамов¹, И.Ф.Савченко²

¹ Амурский Научный Центр ДВО РАН, г. Благовещенск

² ИГИП ДВО РАН, г. Благовещенск

Плановые исследования по поиску наиболее эффективного использования бурых углей марки 1Б, включая технологии получения квалифицированного топлива, в Амурском научном центре и Институте геологии и природопользования ДВО РАН начали осуществлять с 2000г. Установлено, что наиболее перспективным направлением, стратегическим курсом кардинального решения топливно-энергетических проблем региона в будущем может стать ориентация на освоение огромных ресурсов бурого угля технологической группы 1Б. Но данные угли в настоящее время не используются ввиду их низких технологических и потребительских свойств (табл.1)

Таблица 1 – Средний состав и теплотехнические характеристики углей марки Б1 месторождений Западного Приамурья

| Месторождение | W_r | W_a | A_d | V_r | Элементный состав горючей массы, % | | | | | Теплотворность, МДж/кг | |
|---------------|-------|-------|-------|-------|------------------------------------|-----|-----|-----|------|------------------------|---------|
| | % | | | | C | H | S | N | O | Q_s^{daf} | Q_i^r |
| Сергеевское | 52 | 7,9 | 17 | 63 | 66,5 | 5,7 | 0,4 | 0,8 | 26,6 | 27,0 | 8,6 |
| Свободное | 50-53 | 8,3 | 18 | 60 | 66,7 | 5,8 | 0,2 | 0,9 | 26,4 | 27,2 | 8,8 |
| Тыгдинское | 49-57 | 8,3 | 20 | 62 | 66,4 | 5,6 | 0,4 | 1,1 | 26,5 | 26,7 | 7,5 |
| Сианчик | 53 | 8,9 | 24,1 | 62 | 66,4 | 5,7 | 0,3 | 0,8 | 26,8 | 26,7 | 7,7 |

Приведенные в таблице данные свидетельствуют о значительном содержании в горючей массе азота и кислорода, высоком выходе летучих и низкой теплоте сгорания (7,5 – 8,8 МДж/кг), что характеризует эти угли, как низкопотенциальное топливо с долей балласта 70,2 – 75,1 % и теплоценных элементов – 24,9 – 29,8 %. Для улучшения теплотехнических характеристик и получения квалифицированного топлива из таких натуральных углей необходимо путем переработки снизить долю балласта – влаги, золы, кислорода. Это возможно с выполнением ряда дополнительных технологических операций с применением соответствующих технологий [1].

В 2018 г. сотрудниками АмурНЦ ДВО РАН разработана технология углеподготовки, позволяющая выделять из измельченных углей неорганические примеси. Это значительно повысило теплотехнические характеристики топлива за счет снижения доли золы и влаги и повышения доли органического вещества. Для брикетирования угля авторами разработана технология углеподготовки (рис. 1), которая осуществляется в следующей технологической последовательности: свежедобытый бурый уголь марки 1Б Сергеевского месторождения, влажностью 48-53 % и зольностью 28 %, измельчался на щековой дробилке до -2мм. Полученная масса подавалась на опытную шлюзовую установку (ОШУ), представляющую собой слабонаклонённый желоб прямоугольного сечения, на дно которого укладываются трафареты. При движении измельченного угля по шлюзу в водном потоке минеральные и органические частицы разделяются: тяжелые минеральные концентрируются на дне шлюза между трафаретами, а легкие органические частицы потоком воды уносятся к разгрузочному концу шлюза. В результате обогащения, после обезвоживания, получили сырье для брикетирования с улучшенными теплотехническими свойствами: влажность 4,98 %, зольность 13,39 %, содержание органического вещества 81,63 %.



Рис. 1. Технологическая схема изготовления брикетов.

Формирование брикетов из полученного сырья производили без добавления связующих, так как уголь содержит битум. Для изготовления брикетов использовался гидравлический пресс. Рабочее давление прессования от 20 МПа.



Рис.2. А) угольные брикеты из очищенных углей, б) сгорание угольного топлива в брикетах

Разработанный способ изготовления брикетов из низкокалорийных бурых углей марки 1Б Сергеевского месторождения позволяет получать достаточно прочные, плотные и водостойкие брикеты (рис. 2) с улучшенными теплотехническими характеристиками.

Литература

1. Сорокин А.А. Инновационные и инвестиционные аспекты технологий комплексного использования минерально-сырьевых ресурсов Амурской области. Научно-информационный сборник статей г. Благовещенск 2012г. стр.8.

УДК 662.7

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ УГЛЕЙ В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ КРАСОК

О. А. Агеев¹, vip.ageev2014@mail.ru; Т.Н. Голубева², В.Н. Борисов¹

¹ Амурский научный центр ДВО РАН г. Благовещенск

² ООО Производственно-коммерческая компания «СМИТ», г. Благовещенск

Аннотация. Разработана технология производства порошковых красок для создания защитных покрытий металлических изделий и строительных конструкций, используя в качестве наполнителя продукты сжигания бурых углей.

Введение

Российская федерация на сегодняшний день занимает одно из последних мест в мире по утилизации золошлаковых отходов (ЗШО). В золоовалах ТЭС в России в настоящее время накоплено ЗШО порядка 1,5 млрд т, годовой выход ЗШО составляет порядка 22–23 млн т, а утилизируется и используется порядка 8–10 % (1,7–2,3 млн т,) ежегодного выхода ЗШО. При такой тенденции к 2020 году объем накопленных ЗШО превысит 1,7 млрд т. Площадь золошлакоотвалов составляет 28 тыс. га. Затраты на содержание вновь образуемых ЗШО (включающие расходы на транспортировку ЗШО от станции до золошлакоотвала,

эксплуатацию золошлакоотвала, экологические платежи, аренду земли) составляют более 500 рублей/т (годовые затраты в целом по отрасли – более 14 млрд рублей). [1]

Технология изготовления порошковых красок

Вместе с тем, зола и шлаки, получаемые при сжигании бурых углей, представляют собой ценное сырье, которое можно эффективно использовать в дорожном строительстве, производстве строительных материалов и удобрений для сельского хозяйства. Однако в настоящее время повсеместно применяемая технология сжигания углей и удаления шлака и золы не позволяют это сделать. Как правило, в процессе шлакозолоудаления топочный шлак измельчается, смешивается с золой и водой и в виде пульпы транспортируются в золоотвал. Зола и шлак при гидротранспорте и на золошлакоотвале взаимодействуют с водой и углекислотой воздуха. В них происходят процессы, сходные с диагенезом и литификацией. Они быстро поддаются выветриванию и при осушении при скорости ветра 3 м/сек начинают пылить [2]. В результате такого подхода вместо ценного сырья повсеместно получаются золошлаковые отходы не пригодные в таком виде к использованию и загрязняющие окружающую среду. Разделения продуктов горения угля (ПСУ) еще на стадии их сжигания может значительно упростить технологию их переработки и одновременно позволяет получить концентрат пригодный для извлечения из него благородных металлов и иных ценных компонентов.

Для раздельного получения продуктов сжигания углей (ПСУ) отделом КИМС АмурНЦ ДВО РАН в 2017 году был спроектирован, а производственно-коммерческой компанией «СМИТ» изготовлен, экспериментально-технологический комплекс «Амур» (ЭТК «Амур»), позволяющий получать ПСУ в виде шлака, золы уноса и продуктов мокрой очистки дымовых газов [3]. На базе его с 2017 года Амур НЦ ДВО РАН совместно с ООО «ПКП СМИТ» разрабатывает инновационные технологии изготовления порошковых красок для создания защитных покрытий металлических изделий и строительных конструкций, используя разделенные ПСУ в качестве сырья для изготовления наполнителей порошковых красок.

В предложенной технологии для приготовления порошковых красок в качестве связующих веществ применяется сухой бесцветный лак или полиэфирные (эпоксидные) смолы, в качестве наполнителя используется – мелкая фракция (- 0,040 мм) шлака или золы уноса. Нанесение краски производилось электростатическим напылением с последующей полимеризацией при температуре 150-200 °С. После полимеризации изделие остывает в естественных условиях. Расплавленное связующее вещество с наполнителем (шлаком или золой уноса) заполняет все микронеровности напыляемого изделия, что дает хорошее сцепление с обрабатываемой поверхностью. Все необходимые свойства краска получает на этапе отвердения это прочность, привлекательный внешний вид, защита от коррозии. Уже первые опыты использования шлаков и золы уноса для производства защитных покрытий для металлических изделий дали хороший результат (рис. 1).

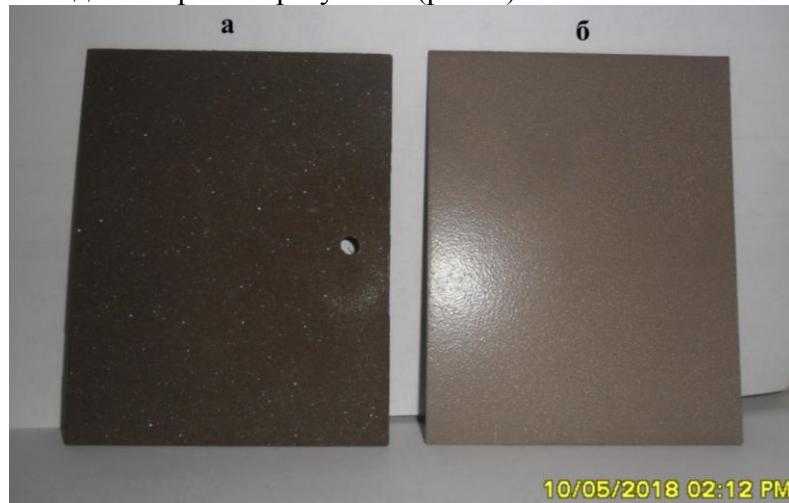


Рис. 1. Порошковое напыление на металлические изделия. Состав: связующее вещество – полиэфирные смолы (70%), наполнитель (30%) - а) топочный шлак; б) зола уноса.

В 2018 году разработана технология изготовления порошковых красок для создания защитных покрытий строительных конструкций (рис.2).



Рис.2. Порошковое напыление на керамические кирпичи. Состав: связующее вещество - бесцветный лак (50%), наполнитель (50%) - а) кварцевый песок; б) зола уноса; в) топочный шлак г) магнитная фракция.

В 2019 году планируется разработать технологию металлопокрытия деревянных изделий используя в качестве наполнителя порошковых красок металлическую фракцию шлаков и золы уноса и технологию силикатного покрытия для металлических изделий используя в качестве наполнителя выделенные из золы уноса стекловидные микротектиты.

Выводы

Полученные раздельным способом на ЭТК «Амур» продукты сгорания углей можно считать сырьем для производства конкурентной продукции многоцелевого назначения.

Разработанная технология использования ПСУ для производства порошковых красок решает важную экологическую задачу – утилизацию золошлаковых отходов.

Литература

1. Государственная программа Российской Федерации «Энергоэффективность и развитие энергетики» Утверждена постановлением Правительства РФ от 3 апреля 2013 г. №512-р.
2. Черепанов А.А. Благородные металлы в золошлаковых отходах дальневосточных ТЭЦ // Тихоокеанская геология, 2008. Том 27, №2. С. 16-28.
3. Агеев О.А., Сорокин А.П., Борисов В.Н. Зубенко И.А., Трухин В.И. Экспериментально-технологический комплекс «Амур» для получения разделенных продуктов сгорания углей // Комплексное использование потенциала каменных и бурых углей и создание комбинированных экологически безопасных технологий их освоения: Всерос. конф. с междунар. участием: сб. докладов. Благовещенск: АмурНЦ ДВО РАН, 2017. С.117-121
4. Агеев О.А., Трухин В.И., Голубева Т.Н. Комплексный подход к решению вопроса перевода золошлаковых отходов в категорию золошлаковых материалов (на примере экспериментальной переработки золы уноса) // Комплексное использование потенциала каменных и бурых углей и создание комбинированных экологически безопасных технологий их освоения: Всерос. конф. с междунар. участием: сб. докладов. Благовещенск: АмурНЦ ДВО РАН, 2017. С 14-19

НОВЫЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ КАОЛИНА

Т.Ю. Еранская, taerta@mail.ru

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск

В условиях всевозрастающей потребности промышленности России в стратегическом металле алюминии, компенсировать недостаток в бокситах возможно, включив в оборот другие источники алюминиевого сырья, например, глинистые породы с относительно высоким содержанием алюминия. К таким породам относят каолины, гнейсы, нефелины, аортозиты и другие. Самые распространенные – каолины. В них содержится от 28 до 42 % и более глинозема.

Существующие технологии по переработке каолинов на глинозем предполагают использование вредных химических технологий, высокую экологическую нагрузку на территорию, значительные энергетические и трудовые затраты, низкий выход готового продукта.

На основе экспериментальных исследований разработаны два новых инновационных метода получения гидроксида алюминия из альтернативного бокситам алюмосиликатного сырья путем интенсификации процесса его разложения под действием ультразвуковой кавитации и электроискрового разряда.

За основу самого химического процесса взята технология переработки бокситов по Байеру, где реагентом является щелочь NaOH. В производственных условиях процесс идет в огромных реакторах при повышенном давлении и температуре, выход гидроксида алюминия может доходить до 90 % от содержания алюминия в породе. В известных работах [1] при обработке каолина NaOH получено только около 20 %. Такой низкий выход связан с тем, что молекула боксита не имеет в своем составе воды, а в большинстве глинистых минералов она есть. Причем, в отличие от других глинистых минералов, содержащих гидроксильные группы, водородная связь в пакетах каолинита более прочная, без зарядов на базальных поверхностях и способности к изоморфным замещениям. Это препятствует внутриструктуральному набуханию решетки в воде и проникновению ионов и катионов реагентов в межпакетное пространство. Каолинит трудно диспергируется. Поэтому для выполнения химических взаимодействий с каолинитом необходимо создавать дополнительные условия – высокие температуры, давления, концентрации реагентов и т.п.

Такие условия создавались при работе ультразвуковой кавитационной и электроискровой установок (рис. 1).



Рис. 1. Рабочий узел ультразвуковой установки и силовая часть электроискровой установки

В процессе кавитации в жидкости при схлопывании кавитационного пузырька происходит мгновенное повышение давления и температуры до сверхвысоких значений. По пути следования электрического искрового разряда возникает полость с высокой температурой и давлением, а на ее границе кавитационные явления. Таким образом, сам принцип действия этих методов создает необходимые условия для взаимодействия каолина с реагентом.

Оба эти эффекта вызывают разложение молекулы каолинита на алюминатную и силикатную части, которые взаимодействуют с ионами щелочи и переходят в раствор по (1) [2, 3].



Далее выделение алюминатной части из раствора выполнялось путем введения раствора азотной кислоты по (2) в раствор, полученный в (1).



Алюминатная составляющая раствора взаимодействует с азотной кислотой с получением гидроксида алюминия, который выпадает в осадок, а силикатная часть остается в растворе. Результат зависит от концентрации щелочи, длительности обработки и мощности установок. Максимальный результат, полученный при кавитации составил 28,3 % от расчетного, при электроискровом разряде – 32,5%.

По окончанию экспериментов были сделаны следующие выводы:

1. Опыты по обработке каолина в щелочной среде проводились на предельных параметрах для обеих установок.

2. Продолжение работ по щелочной технологии бесперспективно, т.к. выход гидроксида алюминия недостаточен для предложения этого метода в производство.

3. Методами кавитации и электроискрового разряда, в соответствии с теорией воздействия на каолин, можно получать более высокие результаты по $Al(OH)_3$, если перейти от щелочной технологии к кислотной с предварительной подготовкой каолина.

Первые опыты по кавитации отожженного каолина в растворе азотной кислоты показали вполне удовлетворительные результаты.

Литература

1. Солодкий Н.Ф. Минерально-сыревая база Урала для керамической, огнеупорной и стекольной промышленности: справочное пособие / Н.Ф. Солодкий, А.С. Шамриков, В.М. Погребенков, под редакцией проф. Г.Н. Масленниковой. – Томск: Издательство ТПУ, 2009. – 332 с.
2. Еранская Т.Ю., Римкевич В.С. Кавитационный метод обогащения глиноземсодержащего сырья // Химическая технология. М.: Изд-во Наука и технологии. 2012. Т. 13. № 5. С. 291-296.
3. Еранская Т.Ю. Влияние электроискрового разряда на разложение каолина в щелочной среде // Austria-science. Innsbruck. Austria. 2017. №2. С. 4-9.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ ВАНГИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ АМУРСКОЙ ОБЛАСТИ

Б. Б. Калиниченко, sktez@mail.ru, Е. В. Богомазова, В. А. Демчук, С. М. Соколова

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск

К цеолитам относят обширную группу минералов, представляющих собой водные алюмосиликаты с каркасной структурой, в которой имеются каналы и полости, содержащие катионы и молекулы воды, обладающие большой свободой движения.

В природе цеолиты встречаются в виде гидротермальных, осадочных геологических образований и относятся к вторичным минералам.

Основными вторичными минералами, наиболее распространенными и представляющими наибольший практический интерес, являются высококремнистые цеолиты, такие как гейландит, клиноптилолит и морденит. Для клиноптилолита и морденита свойственна изменчивость состава в широких пределах, обусловленная особенностями формирования данного месторождения. Вариации химического состава сопровождаются изменением физико-химических свойств цеолитов, что вызывает необходимость их исследования для дальнейшего использования [1].

Среди природных цеолитов наибольший интерес представляет клиноптилолит. Благодаря высоким сорбционным свойствам и микромезопористой структуре он может использоваться как для изготовления сорбентов, так и матричных структур для различных катализаторов. Кроме того, высокая кислотостойкость клиноптилолита создает условия для модификации материала, позволяя изменять его сорбционные свойства без нарушения кристаллической структуры.

Цель работы состоит в исследовании влияния химического модифицирования на физические и структурные характеристики цеолитового сырья.

Объект исследования - цеолитовые породы месторождения Вангинское (Амурская область), в которых содержание цеолитов составляет 50-70%.

Установлено, что основным породообразующим минералом цеолитсодержащих пород этого месторождения является Ca-K клиноптилолит, характеризующийся высоким содержанием SiO_2 (> 60 %) и соотношением Al/Si, имеющим значения от 4,8 до 6,8[2].

Для получения цеолитового концентрата исходный продукт засыпали в шаровую мельницу для измельчения и после разделения по классам крупности обесшламливали водой. Из пробы отмывали шламовые частицы размером менее 0,05 мм. Оставшийся продукт высушивали при температуре 150°C и направляли на магнитную сепарацию. В последующих экспериментах использовали немагнитную фракцию, которая представляла собой цеолитовый концентрат.

Важной характеристикой цеолитов, применяемых в адсорбционных и каталитических процессах, является их адсорбционная способность и удельная поверхность. Обработка природных цеолитов минеральными кислотами – один из способов улучшения их эксплуатационных характеристик. Результаты исследований, полученные авторами работы [3], показали, что обработка природных цеолитов слабыми растворами кислот приводит к декатионированию, а воздействие более концентрированных растворов – к деалюминированию.

Для реализации процесса декатионирования выделенную фракцию цеолитового сырья размером 100 – 500 мкм обрабатывали раствором HCl с концентрацией 0,5M, 1M, 3M в течение 4 ч с последующей отмывкой дистиллированной водой. Далее гранулы отфильтровывали и сушили при температуре 150°C в течение 3 ч.

Структурные свойства природного сырья и средние размеры областей когерентного рассеяния (OKP) изучали методами рентгеновской дифракции («ДРОН-3М») и сканирующей электронной микроскопии (JSM 6390LV JEOL).

Расчет OKP, являющийся одним из существенных параметров тонкой структуры, проводили на основании уширения профиля дифракционной линии при $2\theta=22,43^\circ$ соответствующей $d(004)$, используя метод Шерера. Определено, что средний размер кристаллитов исходного образца составляет 18 нм.

Проведенный сравнительный анализ рентгенограмм показал, что содержание основных породообразующих минералов практически не меняется, что свидетельствует об устойчивости клиноптиолита к кислотам, что в свою очередь согласуется с литературными данными.

Согласно электронно-микроскопическому анализу установлено, что с увеличением концентрации кислотного раствора поверхность цеолита начинает приобретать более пористую структуру с размером зерна менее 1 мкм.

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) установлено, что с ростом концентрации раствора кислоты происходит уменьшение содержания Fe и снижается содержание катионов кальция и калия в структуре клиноптиолита. Кроме того, фиксируется небольшое уменьшение каркасного оксида алюминия, что приводит к увеличению соотношения Si/Al.

Характеристики удельной поверхности и адсорбционной способности определяли из изотерм низкотемпературной адсорбции азота по методу, предложенному Брунауэром, Эмметом и Теллером (метод БЭТ). Количество адсорбирующегося газа измеряли по уменьшению объема адсорбата. Перед измерением образцы обезгаживали при температуре 350°C в течение 5 ч и помещали в измерительную ампулу с последующим вакуумированием до давления $2 \cdot 10^{-2}$ Па.

Воздействие соляной кислоты на цеолит с повышением концентрации раствора приводит к изменению адсорбционной способности (рис. 1). При этом наибольшие изменения произошли в образце, обработанном HCl концентрацией 0,5M. С увеличением концентрации раствора адсорбционная способность уменьшается, что хорошо согласуется с результатами изменения удельной поверхности цеолитового концентрата (рис. 2).

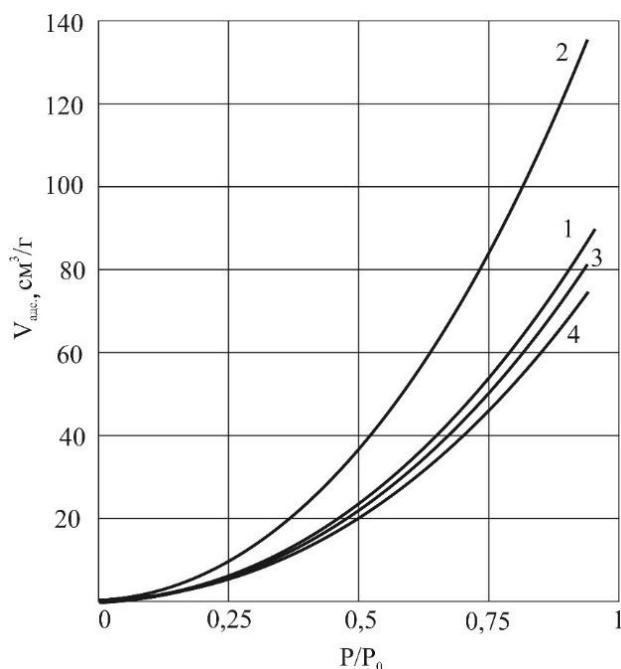


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота цеолитсодержащей породы при 77К
1 – исходный образец; 2, 3, 4 – образец после обработки соляной кислотой с концентрацией 0,5M, 1M, 3M соответственно

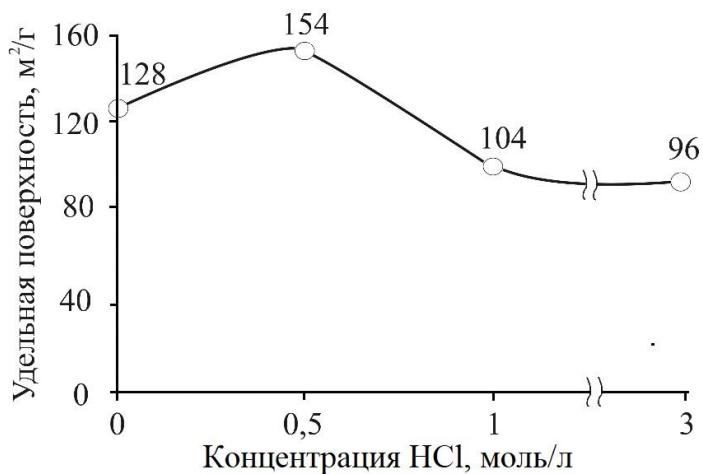


Рис. 2. Динамика удельной поверхности цеолита в зависимости от концентрации воздействующей кислоты HCl

Таким образом, проведенными экспериментальными исследованиями установлено, что обработка цеолитового сырья Вангинского месторождения раствором соляной кислоты приводит к изменению химического состава, адсорбционной способности, пористости, удельной поверхности клиноптилолита.

Показано, что использование раствора с концентрацией 0,5М способствует увеличению адсорбционных свойств.

Литература

- Сендеров Э. Э. Процессы упорядочения каркасных алюмосиликатов. - М.: Наука, 1990. - 208 с.
- Демчук В. А., Щекина Г. Б., Костюков Н. С., Калиниченко Б. Б. Термостойкость цеолитов Амурской области // Стекло и керамика. 2016. № 8. С. 40 – 42.
[Demchuk V. A., Shchekina G. B., Kostyukov N. S., Kalinichenko B. B. Thermal Stability of Amur Oblast Zeolites // Glass and Ceram. 2016. V. 73. N 7 – 8. P. 309 – 311.]
- Сапелкина Т. В., Куликова М. П., Кара-Сал Б. К. Влияние химического модифицирования на физико-химические свойства цеолитсодержащих пород // Состояние и освоение природных ресурсов Тувы и сопредельных регионов Центральной Азии. Эколого-экономические проблемы природопользования»: сб. ст. Кызыл: ТувИКОПР СОРАН, 2016. Вып. 14. С. 112 – 118.

УДК 553.43/8+504.062.2

КОМПЛЕКСНОЕ ОСВОЕНИЕ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ СЕВЕРО-БАЙКАЛЬСКОЙ ПЛАТИНОМЕТАЛЬНО-МЕДНО-НИКЕЛЕВОЙ ПРОВИНЦИИ

Кислов Е.В.¹, evg-kislov@yandex.ru, Худякова Л.И.²

¹ Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ

² Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ

Одна из важных экологических проблем – накопление отходов. Ежегодно в России образуется порядка 5 млрд. тонн отходов, из которых более 95% составляют отходы горного производства. В их числе огромное количество магнийсодержащих пород, образуемых в результате отработки месторождений меди, никеля, металлов платиновой группы, асбеста, нефрита. Их необходимо утилизировать на стадии образования, не допуская попадания в

отвалы, таким образом переходить к рациональному экологичному недропользованию. Бурятия богата такими месторождениями. Рассмотрим решение вопроса экологобезопасного природопользования на примере освоения месторождений Северо-Байкальской платинометально-медь-никелевой провинции.

Северо-Байкальская провинция находится в юго-восточной части складчатого обрамления Сибирской платформы. Здесь широко развиты ультрамафит-мафитовые массивы с ЭПГ-Cu-Ni оруденением различной геодинамической природы [1]. В рифее в осевой части Сыннырской рифтогенной структуры сформированы Йоко-Довыренский и Авкитский рифтогенные интрузивы. К рифейскому Байкало-Муйскому вулкано-плутоническому поясу относятся Чайский, Гасан-Дякитский и Нюрундуканский синколизионные, Маринкин и Среднемамаканский островодужный массивы.

При освоении этих месторождений в отвалы будет перемещаться огромное количество магнийсиликатных пород - дунитов, перидотитов, оливиновых габбро, троктолитов, пироксенитов, верлитов, серпентинитов. Это приведет к изменению рельефа и загрязнению окружающей среды на прилегающих территориях. Поэтому становится актуальной задача вовлечение таких пород в производство на стадии их образования.

Одной из основных отраслей, использующих отходы, является отрасль стройиндустрии. Целью работы было решение вопросов утилизации отвальных пород Северо-Байкальской рудной зоны в производстве строительных материалов на примере магнийсиликатных пород Йоко-Довыренского массива.

Йоко-Довыренский дунит-троктолит-габбровый массив (Байкальское месторождение) возраста ~728 млн. лет [2] в 60 км к северу от оз. Байкал. Линзовидное тело размером $26 \times 3,5$ км субсогласно залегает в карбонатно-терригенных отложениях. Краевая зона и апофизы сложены плагиолерцолитами. Выше зоны: ультрамафитовая; ритмичного чередования плагиодунитов и троктолитов; троктолитов и оливиновых габбро; массивных оливиновых габбро; оливиновых габроноритов. Габронориты секут подошву и кровлю [3].

ЭПГ-содержащее Cu-Ni оруденение приурочено к плагиолерцолитам. Вкрашенные руды в плагиоперидотитах прослеживаются согласно простирианию до 1700 м при мощности до 80 м. Массивное оруденение - жилообразные тела внутри ареалов сульфидной вкрашенности. Pd резко преобладает (до 1,50 г/т) над Pt (до 0,27 г/т). Максимальные содержания ЭПГ и Au (до 0,66 г/т) установлены в жильных рудах. В последних обнаружены сперрилит, геверсит, садберриит, мертиит I, налдретит, электрум, в маухерите отмечено 0,08-0,19 мас. % Pd [4]. Прогнозные ресурсы: Ni – 147 тыс. т, Cu – 51,01 тыс. т, Co – 9,47 тыс. т.

Горизонт малосульфидного оруденения ЭПГ приурочен к шлиро-, жилообразным телам такситовых лейкогаббро, аортозитов, габбро-пегматитов на границе расслоенной троктолит-плагиодунитовой и оливингаббровой зон. Тела при мощности до 1 м протягиваются согласно расслоенности до 10-20 м, образуя прерывистый горизонт. Концентрации Pt до 4,1, Pd 7,8 г/т, Cu 0,71, Ni 0,43, S 1,60%. Pt чаще преобладает над Pd с отношением Pt/Pd до 2,93. Au распределено крайне неоднородно с содержанием до 3,34 г/т. Обнаружено 16 минералов ЭПГ, 6 минералов Au и Ag, преобладают мончейт, потарит и тетраферроплатина; содержания Pd в пентландите до 360 г/т [5]. Другие проявления малосульфидного оруденения отмечаются выше и ниже по разрезу.

Для исследований использовали дуниты, верлиты, троктолиты, общие запасы которых в массиве оцениваются во многие миллиарды тонн. Проведена радиационно-гигиеническая оценка пород, по результатам которой установлена возможность применения их в строительстве для всех видов строительных работ. Определено, что магнийсиликатные породы относятся к 4-ому классу опасности, малоопасному для окружающей природной среды.

Для определения качества данных пород проведены испытания щебня из них на предмет пригодности для использования в производстве строительных материалов. Установлено, что по своим показателям они соответствуют требованиям ГОСТ и могут применяться для изготовления бетона. Кроме того, на северо-западном склоне гольца Довырен находится огромное количество песка, представленного рыхлой корой механического выветривания

дунитов. Установлено, что дунитовый песок относится ко II классу группы крупных песков. Он не содержит вредных компонентов, органических и засоряющих примесей и может применяться для всех видов строительных работ.

Проведенные исследования предусматривали определение характера и степени влияния как крупного, так и мелкого заполнителя на технологические свойства бетонных смесей. Было изучено влияние вида щебня и песка на темпы твердения и прочность бетонов. Полученные результаты показывают, что основной набор прочности происходит в первые 7 суток твердения бетона (более 50%), далее набор прочности замедляется и достигает максимального значения к 28 суткам твердения в нормально-влажностных условиях.

Лучшие показатели имеют бетоны с использованием магнийсиликатных пород. Прочность бетонов на щебне из дунита выше, чем из верлита и троктолита. Замена кварцевого песка на дунитовый сопутствует повышению прочности бетонов.

Определена средняя плотность полученных бетонов, которая зависит от вида заполнителей и вида цемента. Наибольшую плотность имеют бетоны, где в качестве мелкого заполнителя используется дунитовый песок, в качестве крупного заполнителя – дунитовый щебень.

Исходя из классификации бетонов по показателям средней плотности, с использованием отходов в виде магнийсиликатных пород можно получить тяжелые бетоны (средняя плотность 2000-2500 кг/м³), которые используются во всех несущих конструкциях, и особо тяжелые бетоны (средняя плотность более 2500 кг/м³), применяемые для изготовления специальных конструкций.

Морозостойкость всех видов бетонов составила 50 циклов. Они обладают повышенной сульфатостойкостью. Их можно использовать для изготовления конструкций, работающих в сульфатных средах с концентрацией ионов SO₄²⁻ не более 2000 мг/л [6].

Были проведены испытания по использованию магнийсиликатных пород в качестве минеральной добавки при производстве цементов. По всем показателям полученные цементы удовлетворяют требованиям ГОСТ и могут быть использованы при ведении строительных работ.

Исследованы их строительно-технические свойства. Установлено, что они обладают повышенной щелочестойкостью и сульфатостойкостью и низким водопоглощением, что свидетельствует о высоком качестве цементов с добавкой магнийсиликатных пород. Они могут быть использованы для строительства объектов в зоне с повышенной влажностью, а также для работы в агрессивных средах (повышенной щелочестойкостью). Их можно использовать для обмазки трубопроводов, стен нагревательных печей и отопительных приборов. Также полученные цементы можно применять в качестве сульфатостойкого цемента [7].

Еще одно направление использования магнийсиликатных пород – производство строительной керамики. На основании того, что изучаемые горные породы имеют высокое содержание оксидов магния, температура плавления их выше 1500°C, сделано предположение о том, что их можно использовать в качестве сырьевого компонента в керамической промышленности.

В результате комплекса выполненных исследований определены оптимальный состав, параметры получения и область использования строительной керамики с использованием отходов, представленных магнийсиликатными породами. Расход материалов определен исходя из размеров кирпича одинарного по ГОСТ 530-95 – 250×120×65 мм. Образцы готовили двумя способами: пластическим формированием и полусухим прессованием.

Физико-механические показатели образцов керамики состава 40% отходов и 60% глины, полученных пластическим способом формования и обожженных при температуре 1050°C, в соответствии с требованиями ГОСТ свидетельствуют, что полученные материалы по своим показателям удовлетворяют предъявляемым требованиям и могут применяться для кладки и облицовки наружных и внутренних стен зданий и сооружений.

Известно, что при полусухом способе прессования на качество получаемых материалов влияют не только вид добавки, ее количество и температура обжига образцов, но и давление

прессования, оптимальное значение которого определено в ходе проведенных исследований и составляет 40 МПа.

Физико-механические показатели образцов керамики состава 50% отходов и 50% глины, полученных полусухим прессованием под давлением 40 МПа и обожженных при температуре 950°C, в соответствии с требованиями ГОСТ, свидетельствуют о том, что кирпич керамический на основе дунита, верлита и троктолита, полученный полусухим прессованием, можно также использовать для кладки и облицовки наружных и внутренних стен зданий и сооружений [8].

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что отходы горнодобывающей промышленности, состоящие из магнийсиликатных пород, можно использовать в производстве строительных материалов. При этом практическое использование отвальных пород месторождений Северо-Байкальской платинометально-медь-никелевой провинции позволит снизить негативное воздействие на окружающую среду, а также решить вопросы рационального недропользования с получением новых видов высококачественных материалов, снизить затраты на доставку строительных материалов для освоения и разработки месторождений.

Работа поддержана Российской научным фондом, грант № 16-17-10129.

Литература

1. Цыганков А.А. Магматическая эволюция Байкало-Муйского вулканоплатонического пояса в позднем докембрии. - Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. - 306 с.
2. Арискин А.А., Конников Э.Г., Данюшевский Л.В., Костицын Ю.А., Меффре С., Николаев Г.С., Мак-Нил Э., Кислов Е.В., Орсоев Д.А. Геохронология Довыренского интрузивного комплекса в Неопротерозое (Северное Прибайкалье, Россия) // Геохимия. - 2013. - № 11. - С. 955-972.
3. Кислов Е.В. Йоко-Довыренский расслоенный массив. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 1998. – 265 с.
4. Рудашевский Н.С., Крецер Ю.Л., Орсоев Д.А., Кислов Е.В. Палладиево-платиновая минерализация в жильных Cu-Ni рудах Йоко-Довыренского расслоенного массива // Доклады АН. - 2003. - Т. 391, № 4. - С. 519-522.
5. Орсоев Д.А., Рудашевский Н.С., Крецер Ю.Л., Конников Э.Г. Благороднометальная минерализация малосульфидного оруденения в Йоко-Довыренском расслоенном массиве (Северное Прибайкалье) // Доклады АН. - 2003. - Т. 390, № 2. - С. 233-237.
6. Худякова Л.И., Кислов Е.В., Войлошников О.В. Дуниты северного Прибайкалья и пути их использования // Горный журнал. 2013. № 10. С. 4-6.
7. Худякова Л.И., Войлошников О.В., Котова И.Ю. Влияние механической активации на процесс образования и свойства композиционных вяжущих материалов // Строительные материалы. 2015. № 3. С. 37-41.
8. Худякова Л.И., Войлошников О.В., Тимофеева С.С. Магнийсиликатные отходы горнодобывающей промышленности и технологии их утилизации. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2014. 177 с.

**ХЕМОСОРБЦИОННОЕ СВЯЗЫВАНИЕ ЗОЛОТА ИЗ NaCl-РАСТВОРОВ
ДИАЛКИЛДИТИОКАРБАМАТАМИ СЕРЕБРА: ИОННО-ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ
ЗОЛОТА(III)-СЕРЕБРА(I) 1:1 И 2:1, $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2][\text{AgCl}_2]_n$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, iso\text{-}\text{C}_4\text{H}_9$) И
 $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2][\text{AgCl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}_n$ (СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ И
РОЛЬ ВТОРИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ $\text{Au}\cdots\text{S}$ И $\text{Ag}\cdots\text{S}$)**

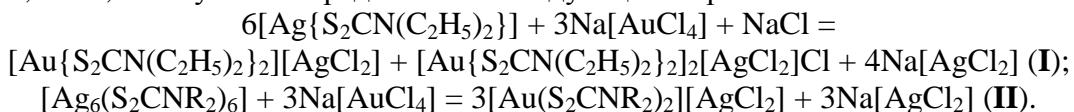
E.V. Корнеева, A.V. Иванов, alexander.v.ivanov@chemist.com

Институт геологии и природопользования ДВО РАН г. Благовещенск, Россия

Для совершенствования технологических процессов концентрирования золота из разбавленных растворов актуальной представляется задача поиска новых эффективных сорбентов, в качестве которых перспективно использование устойчивых, высокодисперсных и малорастворимых, диалкилзамещенных дитиокарбаматов ряда переходных и пост-переходных металлов. Так, ранее нами была показана высокая эффективность концентрирования золота(III) из кислых растворов (2M HCl) диалкилдитиокарбаматами цинка [1, 2], железа(III) [3], таллия(I) [4, 5], ртути(II) [6] и висмута(III) [7] с образованием соответствующих полиядерных и гетерополиядерных комплексов в качестве индивидуальных форм его связывания.

Вместе с тем, несомненный практический интерес представляют процессы связывания золота не только из кислых, но и из соленых растворов. Для этих целей нами были использованы свежеосажденные диалкилдитиокарбаматы серебра(I), гетерогенное взаимодействие которых с тетрахлороаурат(III)-ионами сопровождается формированием сложноорганизованных ионно-полимерных комплексов золота(III)-серебра(I) состава $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2][\text{AgCl}_2]_n$ [$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ (1), C_3H_7 (2), $iso\text{-}\text{C}_4\text{H}_9$ (3)] и $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2][\text{AgCl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}_n$ (4) [8, 9]. Показана определяющая роль вторичных связей $\text{Au}\cdots\text{S}$ и $\text{Ag}\cdots\text{S}$ в супрамолекулярной самоорганизации полученных соединений и установлены оптимальные условия регенерации связанного золота.

Гетерогенные реакции связывания золота из растворов свежеосажденными диалкилдитиокарбаматами серебра(I) с формированием двойных дитиокарбамато-хлоридных комплексов золота(III)-серебра(I) 1–4 сопровождаются полным перераспределением лигандов между координационными сферами золота(III) и серебра(I). Реакции (I, II) получения соединений 1, 4 и 2, 3 могут быть представлены следующим образом:



Установленная степень связывания золота(III) из растворов свежеосажденными дитиокарбаматами серебра(I) составила 99.95–99.96%.

Индивидуальный характер препартивно выделенных поликристаллических комплексов золота(III)-серебра(I) установлен из данных MAS ЯМР ^{13}C спектроскопии. Спектры включают группы резонансных сигналов ^{13}C в области $=\text{NC}(\text{S})\text{S}-$, $=\text{NCH}_2-$ и алкильных групп углеводородной периферии (рис. 1). Кристаллические и супрамолекулярные структуры всех полученных соединений 1–4 разрешены прямым методом РСА. Катионная часть комплексов 1 и 4 представлена комплексными ионами $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]^+$, в которых комплексообразователь S,S' -бидентатно координирует по два Dtc лиганда. Структура 1 включает уникальный нецентросимметричный катион золота(III), тогда как в структуре 4 обнаружено два изомерных центросимметричных катиона ‘A’ и ‘B’. Анионная часть исследованных комплексов представлена дихлороаргентат(I)-, $[\text{AgCl}_2]^-$ (1–4) и хлорид-ионами (4). При этом комплекс 1 включает анионы серебра(I) в 1D-полимерной форме, $([\text{AgCl}_2])_n$, тогда как в структуре 4 отмечены дискретные анионы $[\text{AgCl}_2]^-$ линейного строения: угол ClAgCl составляет 177.02° , связи $\text{Ag}\cdots\text{Cl}$ (2.3374 Å) равноценны. В структуре 1 анионы $[\text{AgCl}_2]^-$

формируют полимерную цепь, в которой соседние атомы серебра объединяются парами атомов хлора, выполняющими μ_2 -мостиковую функцию: каждый из них, с одним из атомов серебра, образует более прочную ($\text{Ag}-\text{Cl}$ 2.613 Å), а с другим менее прочную связь (2.668 Å), валентные углы ClAgCl 88.74–123.92°. Угол AgAgAg в 175.24° отражает сглаженный характер анионной зигзагообразной цепи ($[\text{AgCl}_2^-]_n$), межатомные расстояния $\text{Ag}-\text{Ag}$ в которой составляют 3.759 и 3.772 Å.

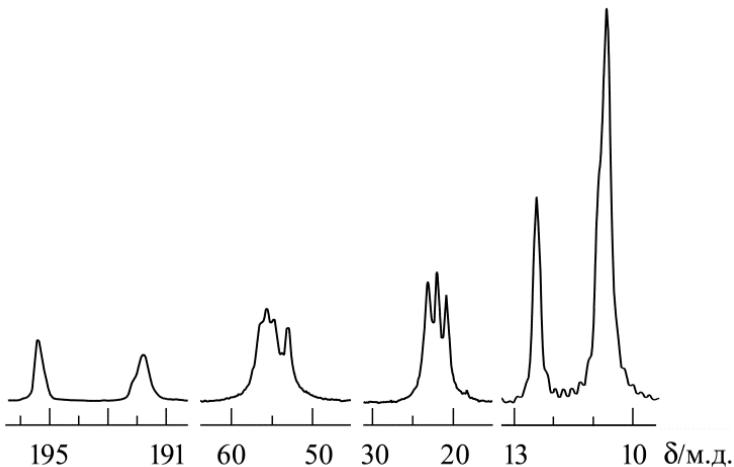


Рис. 1. Спектр CP-MAS ЯМР ^{13}C комплекса **2** (интенсивность сигналов $-\text{CH}_3$ групп уменьшена на 30%). Частота вращения образца 10 кГц, число накоплений 9000.

Структурная самоорганизация комплексов **1** (рис. 2) и **4** на супрамолекулярном уровне осуществляется за счет парных симметричных (**1**) и несимметричных (**4**) вторичных связей $\text{Au} \cdots \text{S}$ с формированием зигзагообразных (**1**) и линейных $[\cdots \text{A}' \cdots \text{B}' \cdots \text{A} \cdots \text{B} \cdots]_n$ (**4**) полимерных катионных цепей.

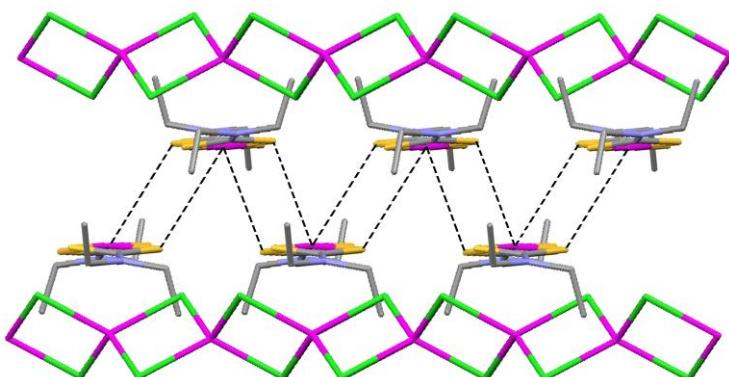


Рис. 2. Построение супрамолекулярной зигзагообразной катионной цепи в структуре **1**; сверху и снизу схематично приведены анионные полимерные цепи ($[\text{AgCl}_2^-]_n$); пунктиром показаны вторичные связи $\text{Au} \cdots \text{S}$.

Катионная цепь комплекса **1** с двумя слоями антипараллельно ориентированных катионов $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]^+$ занимает центральную часть элементарной ячейки, анионные цепи ($[\text{AgCl}_2^-]_n$) локализованы по углам ячейки. В комплексе **4**, за счет водородных связей, анионы $[\text{AgCl}_2^-]$, Cl^- совместно с внешнесферными молекулами воды участвуют в построении супрамолекулярных зигзагообразных цепей $(\cdots [\text{AgCl}_2^-] \cdots \text{H}-\text{O}-\text{H} \cdots \text{Cl}^- \cdots)_n$, пролегающих между катионными цепями.

В комплексах **2/3** катионная часть представлена двумя независимыми центросимметричными комплексными катионами $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]^+$: ‘**A**’ – с атомами $\text{Au}(1)$ и ‘**B**’ – $\text{Au}(2)$. В каждом из них различие в длине связей $\text{Au}-\text{S}$, лежащих в диапазоне 2.331–2.343/2.330–2.345 Å, относительно невелико, что типично для дитиокарбаматных комплексов как Au(III) , так и Au(I) . Комплексообразователи находятся в четверном плоско-тетрагональном окружении атомов серы $[\text{AuS}_4]$, что указывает на низкоспиновое dsp^2 -гибридное состояние золота.

Анионная часть комплексов **2/3** включает линейные дихлороаргентат(І)-ионы в которых связи $\text{Ag}-\text{Cl}$ неэквивалентны, а углы $\text{Cl}(1)-\text{Ag}-\text{Cl}(2)$ близки к 180° (*sp*-гибридное состояние) и составляют 174.77° (**2**) и 178.4° (**3**). В обсуждаемых структурах ионы $[\text{AgCl}_2^-]$ участвуют в

катион-анионных взаимодействиях: атомы серебра соединения **2** несимметрично взаимодействуют с соседними катионами ‘A’ и ‘B’ в супрамолекулярной цепи, образуя вторичные связи $\text{Ag}(1)\cdots\text{S}(1)$ 3.093 Å и $\text{Ag}(1)\cdots\text{S}(4)$ 3.225 Å (рис. 3), в то время как в комплексе **3** атом серебра взаимодействует только с катионом ‘B’ с образованием вторичной связи $\text{Ag}(1)\cdots\text{S}(4)$ 3.342 Å (рис. 4). Наряду с этим, один из атомов хлора также образует вторичную связь с катионом ‘A’: $\text{Cl}(2)\cdots\text{S}(2)$ 3.370 Å (для **2**), с катионом ‘B’ $\text{Cl}(1)\cdots\text{S}(3)$ 3.507 Å (для **3**). (Межатомные расстояния в обсуждаемых вторичных связях существенно меньше сумм ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих пар атомов: 3.52 и 3.55 Å). Таким образом, катион-анионные взаимодействия дополнительно упрочняют связывание между изомерными катионами золота(III), стабилизируя супрамолекулярные структуры. Наибольшее отклонение аниона $[\text{AgCl}_2]^-$ от линейной конфигурации в структуре комплекса **2** обусловлено именно участием атома серебра в дополнительном формировании двух вторичных связей $\text{Ag}\cdots\text{S}$. Из рассмотрения структуры **2** (рис. 3) вполне очевидно, что атом серебра отклоняется от линии ClAgCl в направлении равнодействующей двух сил, обусловленных вторичными связями $\text{Ag}(1)\cdots\text{S}(1)$ и $\text{Ag}(1)\cdots\text{S}(4)$.

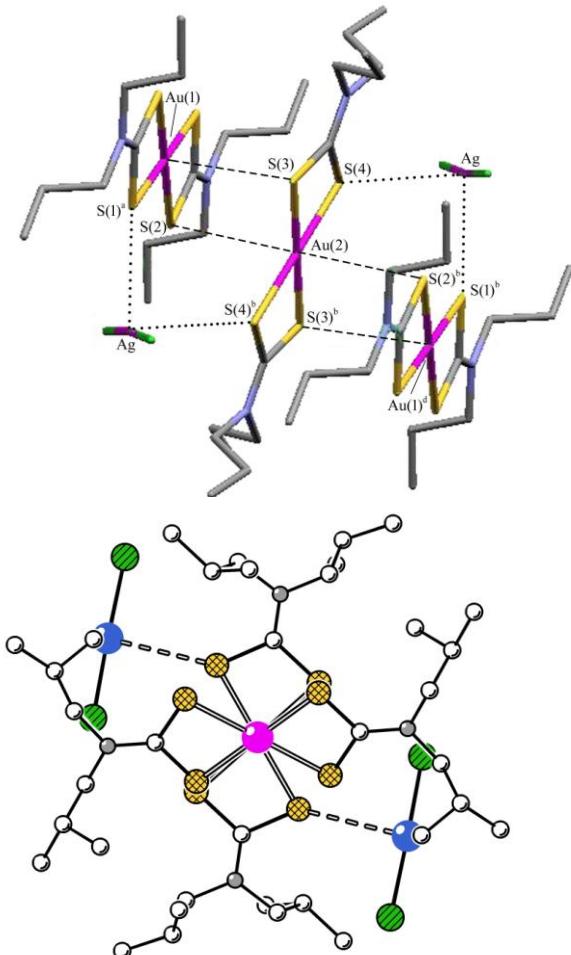


Рис. 3. Построение супрамолекулярной структуры **2**: межкатионные вторичные связи $\text{Au}\cdots\text{S}$ показаны пунктирными линиями; катион-анионные вторичные связи $\text{Ag}\cdots\text{S}$ обозначены точечным пунктиром.

Рис. 4. Катион-анионные взаимодействия в структуре **3**; пунктиром показаны вторичные связи $\text{Ag}\cdots\text{S}$.

Супрамолекулярная самоорганизация в катионной части комплексов **2** и **3** осуществляется за счет вторичных взаимодействий $\text{Au}\cdots\text{S}$ невалентного типа: соседние изомерные комплексные катионы $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]^+$ объединяются вторичными связями $\text{Au}(2)\cdots\text{S}(2)$ 3.726 Å (**3**) или парами несимметричных вторичных связей $\text{Au}(1)\cdots\text{S}(3)$ 3.520 Å и $\text{Au}(2)\cdots\text{S}(2)$ 3.576 Å (**2**). Результатом таких взаимодействий является формирование супрамолекулярных линейных полимерных цепей $[... \cdots \text{A} \cdots \text{B} \cdots \text{A} \cdots \text{B} \cdots]_n$.

Термическое поведение комплексов **1–4** изучено в атмосфере аргона методом СТА с одновременной регистрацией кривых ТГ и ДСК, что позволило выявить условия регенерации связанного золота. Кривые ТГ отражают близкий характер термической деструкции комплексов (рис. 5). Термические превращения соединений включают одновременный термолиз катионной

и анионной части соединений **1–4** с восстановлением элементного золота и высвобождением AgCl в качестве промежуточного продукта. Финальными продуктами термических превращений **1–4** являются золото-серебряные сплавы с атомными отношениями $\text{Au} : \text{Ag} = 1 : 1$ (для **1–3**) и $2 : 1$ (для **4**), что согласуется с брутто-формулами исследованных соединений.

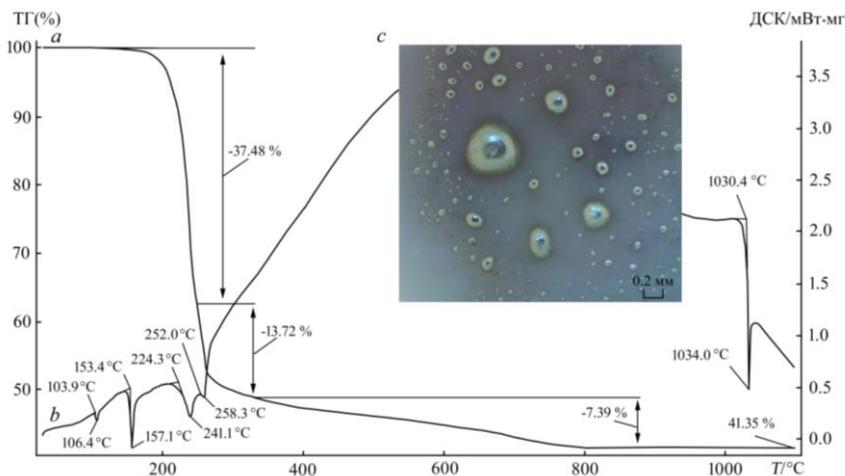


Рис. 5. Кривые ТГ (a) и ДСК (b) комплекса **2**. Укрупненный фрагмент дна тигля после завершения термолиза (c).

Литература

- Иванов А.В., Лосева О.В., Родина Т.А., Смоленцев А.И. Множественная изомеризация структурных единиц в ионно-полимерном гетероядерном комплексе золота(III)-цинка ($[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{ZnCl}_4]_n$): хемосорбционный синтез, супрамолекулярная структура (самоорганизация длиннопериодных катион-катионных полимерных цепей) и термическое поведение // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 8. С. 482–495.
- Лосева О.В., Родина Т.А., Иванов А.В., Луценко И.А., Корнеева Е.В., Герасименко А.В., Смоленцев А.И. Разнолигандные дитиокарбамато-хлоридные комплексы золота(III), $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)\text{Cl}_2]$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, изо- C_3H_7 ; $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_6$): получение, супрамолекулярная структура и термическое поведение // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 5. С. 303–311.
- Лосева О.В., Родина Т.А., Герасименко А.В., Иванов А.В. Принципы формирования супрамолекулярных полимерных цепочек в гетероядерных комплексах золота(III)–железа(III) состава ($[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2][\text{FeCl}_4]_n$) ($\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$, изо- C_3H_7): хемосорбционный синтез, структурная организация, термическое поведение // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 5. С. 290–300.
- Иванов А.В., Бредюк О.А., Лосева О.В. Связывание золота(III) из растворов дибутилдитиокарбаматом таллия(I): синтез, супрамолекулярная самоорганизация и термическое поведение комплекса состава ($[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{TlCl}_4]_n$) // Журн. общей химии. 2018. Т. 88. № 7. С. 1180–1187.
- Бредюк О.А., Лосева О.В., Иванов А.В., Говда В., Анцуткин О.Н. 3D-Полимерный морфолиндитиокарбамат таллия(I), $[\text{Tl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]_n$ и его способность к связыванию золота(III) из растворов: хемосорбционный синтез гетероядерного комплекса золота(III)-таллия(III) ионного типа, ($[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2][\text{TlCl}_4]_n$) и роль вторичных взаимодействий $\text{Tl}\cdots\text{O}$, $\text{Tl}\cdots\text{S}$ и $\text{Au}\cdots\text{S}$ в их супрамолекулярной самоорганизации, MAS ЯМР ^{13}C и термическое поведение // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 10. С. 602–616.
- Loseva O.V., Rodina T.A., Smolentsev A.I., Ivanov A.V. A new polymorphic modification and chemisorption activity of mercury(II) *N,N*-di-*iso*-propylidithiocarbamate: Synthesis and characterisation of the heteronuclear double complex of ($[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{i}-\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2][\text{Hg}_2\text{Cl}_6]\cdot\text{OC}(\text{CH}_3)_2$) // Polyhedron. 2017. V. 134. P. 238–245.
- Иванов А.В., Герасименко А.В., Егорова И.В., Заева А.С., Новикова Е.В., Родионова Н.А., Говда В., Анцуткин О.Н. Хемосорбционный синтез ионно-полимерного гетероядерного комплекса золота(III)-висмута(III), ($[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_3[\text{Bi}_2\text{Cl}_9]_n$) на основе $[\text{Bi}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_6]$: MAS ЯМР ^{13}C , супрамолекулярная структура и термическое поведение // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 4. С. 266–280.
- Корнеева Е.В., Лосева О.В., Смоленцев А.И., Иванов А.В. Реакционная способность диэтилдитиокарбамата серебра(I) и ионно-полимерные комплексы ($[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2][\text{AgCl}_2]_n$) и ($[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2][\text{AgCl}_2]\text{Cl}\bullet 2\text{H}_2\text{O}$): получение, супрамолекулярные структуры и термическое поведение // Журн. общей химии. 2018. Т. 88. № 8. С. 1361–1370.
- Корнеева Е.В., Смоленцев А.И., Анцуткин О.Н., Иванов А.В. Связывание золота(III) дипропилдитиокарбаматом серебра(I): супрамолекулярная самоорганизация (роль вторичных связей $\text{Au}\cdots\text{S}$ и $\text{Ag}\cdots\text{S}$) и термическое поведение ионно-полимерного комплекса ($[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_2][\text{AgCl}_2]_n$) // Изв. Акад. наук (сер. хим.) 2018. № 12 (в печати).

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ФТОРИДНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ АНОРТОЗИТОВ

Пушкин А.А., pushkin@ascnet.ru, Римкевич В.С., vrimk@yandex.ru

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г.Благовещенск

По итогам 2017 года Россия занимает второе место в мире по производству алюминия, выплавив 3600 тыс. т, что составляет 6% от мирового производства алюминия. В то же время по добыче бокситов за 2017 год Россия занимает 8-е место в мире, добывая 5600 тыс. т (0,19% от мировой добычи бокситов) [1]. Поэтому Россия вынуждена закупать глинозем за рубежом. Однако в России имеются почти неисчерпаемые запасы небокситового алюмосиликатного сырья, одним из видов которого являются анортозиты [2]. В частности, на северо-западе Амурской области находится Каларский анортозитовый массив, ресурсы которого оцениваются в 34 млрд. т [3].

Объектом исследования являлись анортозиты Котозерского массива Карелии состава, мас.%: SiO_2 – 55.14, Al_2O_3 – 25.31, Fe_2O_3 – 0.21, TiO_2 – 0.06, MgO – 0.32, CaO – 14.15, Na_2O – 3.33, K_2O – 0.35, п.п.п. – 0,82. По данным минералогического и рентгенофазового анализов анортозиты состоят из плагиоклазов лабрадоритового и андезинитового составов.

Данная работа посвящена компьютерной обработке экспериментов по фторированию анортозитов гидродифторидом аммония, в ходе которых образовывался твердый остаток, состоящий из гексафторидов и фторидов, а также улетучивались водяной пар и аммиак. В эксперименте измерялась убыль массы твердого остатка в последовательные моменты времени от 0 до 6.5 часов при четырех температурах 100, 150, 175 и 200°C. Изменения массы пересчитывались в степени превращения вещества и служили отправной точкой для расчетов.

Исходное сырье, промежуточные фазы и конечные продукты исследовались химическим, рентгенофазовым, спектральным и электронно-микроскопическими методами анализов, применяемыми в Аналитическом центре минералого-геохимических исследований ИГиП ДВО РАН.

Результатами обработки экспериментальных данных являются константы скоростей и энергии активации, а также зоны протекания и механизмы реакции. Знание зоны и механизма реакции при той или иной температуре дает знание о физико-химическом процессе, который обуславливает её протекание и позволяет управлять ходом реакции. Сравнение констант скоростей и энергий активаций различных реакций, позволяет сопоставлять между собой эти реакции.

С целью определения механизма реакции в работе проводилась проверка на лучшую аппроксимацию реального физико-химического процесса четырьмя различными видами физико-химических процессов, соответствующих четырем законам изменения концентрации или степени превращения вещества: степенному (), Авраами (), экспоненциальному () и Праута-Томпкинса (), где – скорость реакции, – концентрация и степень превращения вещества в момент времени , – константа скорости. Степенной закон отражает закон действующих масс и описывает гомофазные химические реакции. Остальные три уравнения топохимические и предназначены для описания механизмов протекания гетерогенных и гетерофазных реакций [4].

Для выбора определенного механизма реакции, который дает лучшую аппроксимацию из испытуемых температурных зависимостей служат значения средних погрешностей аппроксимаций. В первом приближении механизм реакции при данной температуре определяется тем законом изменения концентраций, при котором средняя погрешность аппроксимации при данной температуре минимальна. Поскольку погрешности аппроксимаций

вычисляются для каждой температуры, поскольку механизм реакций для каждой температуры может быть своим. В программе организован автоматический отбор данных (констант скоростей, энергий активации, зон и механизмов реакций) для каждой из исследуемых температур [5].

В дальнейшем зависимость, имеющая наименьшую погрешность аппроксимации исследуется методами регрессионного анализа: проверяются гипотезы об адекватности регрессионной модели и о значимости коэффициентов регрессии [6].

Математическая обработка результатов экспериментов значительно облегчается при использовании компьютерной расчетной программы. С целью разработки компьютерной программы создавался и отрабатывался на **Microsoft Access** алгоритм расчета с последующей программной реализацией на языке **Visual Basic Community 2015**.

Методами исследования в работе являются регрессионный анализ и компьютерный расчет. Для каждого из упомянутых выше процессов строятся уравнения регрессий. Полученные уравнения регрессий являются нелинейными. Вводя замены переменных, осуществляя переход к обобщенной линейной модели регрессии:

(1)

Где индекс $i = 1, \dots, 4$ означает вид опытной функции (1 для степенного закона, 2 – для Абраами, 3 – для экспоненциального закона и 4 для уравнения Праута-Томпкинса), индекс $j=1, \dots, 8$ нумерует моменты отсчета времени и значения концентраций ,

— замены переменных в

уравнении (1).

Далее, по формулам метода наименьших квадратов вычисляем значения угловых коэффициентов и свободных членов. Как видно из пояснений к формуле (1) в случае степенного закона и уравнения Абраами угловые коэффициенты равны соответствующим порядкам реакций, а свободные члены - логарифмам констант скоростей. В случае экспоненциального закона и уравнения Праута-Томпкинса угловые коэффициенты представляют собой константы скоростей, а свободные члены отсутствуют.

Энергия активаций для i -ого закона в программе рассчитывается по уравнению Аррениуса для констант скоростей [7]

(2)

Где R – универсальная газовая постоянная, T_k – абсолютная температура в K , $k=1, \dots, 4$ – порядковый номер исследуемой температуры, – константа скорости для i -ого закона при k -ой температуре T_k . Энергия активации служит для определения зоны реакции: если

кДж/моль, то зона реакции диффузионная, если кДж/моль, то зона реакции кинетическая.

Средние погрешности аппроксимаций рассчитываются о формуле

(3)

где – средняя погрешность аппроксимации i -ой функции при k -ой температуре T_k , $c_{jk}(t_j)$ – экспериментальные значения концентраций в моменты времени t_j при температуре T_k , – расчетные значения пробной i -ой функции для наблюдаемого закона в момент времени t_j при температуре T_k и n – число измерений.

Программа *Кинетика* для расчета кинетики химических реакций на языке *Visual Basic* создавалась в интегрированной среде разработки программного обеспечения *Visual Studio Community 2015*.

На рис. 1 в качестве примера показана вкладка *Зона реакции* программы *Кинетика* с результатами расчетов по кинетике реакции фторирования анортозитов гидродифторидом аммония. Из этого рисунка видно, что данная твердофазная реакция при всех температурах протекает в диффузионной зоне по уравнению Авраами с энергией активации 19,1 кДж/моль. Константы скорости возрастают от 0,004493 мин⁻¹ до 0,018362 мин⁻¹. Порядки реакции для Авраами близки к 1 и принимают значения 0,86; 0,91; 0,97; 1,09 (см. рис. 2). Уравнение Авраами при порядке, равном 1, очевидно, переходит в экспоненциальный закон. Эта близость порядка реакции к 1 показывает, в данном случае близость двух законов.

| | 100 | 150 | 175 | 200 |
|-----------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Температура, град.С | 100 | 150 | 175 | 200 |
| Константа скорости, 1/мин | 0,004493 | 0,007516 | 0,009898 | 0,018362 |
| Погрешность константы скорости, % | 5 | 5 | 6 | 8 |
| Погрешность аппроксимации, % | 5 | 6 | 5 | 3 |
| Энергия активации, кДж/моль | 19101 | 19101 | 19101 | 19101 |
| Механизм реакции | Авраами | Авраами | Авраами | Авраами |
| Зона реакции | Диффузионная | Диффузионная | Диффузионная | Диффузионная |

Рис. 1. Вкладка Зона реакции программы Кинетика с результатами расчета на примере реакции фторирования анортозитов гидродифторидом аммония

| | 100 | 150 | 175 | 200 | ЭА, кДж/моль | Погрешность ЭА, % |
|------------------|----------|----------|----------|----------|--------------|-------------------|
| Степенной | 0,00287 | 0,004609 | 0,00526 | 0,0064 | | |
| Авраами | 0,004493 | 0,007516 | 0,009898 | 0,018362 | 11581 | 184 |
| Экспоненциальный | 0,003969 | 0,005185 | 0,007686 | 0,017944 | | |
| Праута-Томпkinsа | 0,014813 | 0,015023 | 0,017882 | 0,028139 | 19690 | 209 |

Рис. 2. Вкладка Кинетика программы Кинетика с результатами расчета на примере реакции фторирования анортозитов гидродифторидом аммония.

В программе осуществляется статистическая проверка гипотез об адекватности регрессионной модели, о значимости коэффициентов регрессии и о практической значимости модели регрессии (см. табл. 1). Статистическая проверка осуществляется для всех законов, но мы рассмотрим, два из них: Авраами и экспоненциальный. Сначала отметим, что статистики Фишера для обоих законов при всех температурах больше, чем коэффициенты Фишера, поэтому гипотеза об адекватности регрессионной модели отвергается.

Таблица 1 – Статистическая проверка гипотез об адекватности моделей регрессии и о значимости коэффициентов регрессий по Снедекору-Фишеру и Стьюденту, соответственно.

| Закон | Авраами | | | | Экспоненциальный | | | |
|--------------------------------------|---------|-------|-------|--------|------------------|-------|-------|-------|
| Температура, °C | 100 | 150 | 175 | 200 | 100 | 150 | 175 | 200 |
| Коэффициент Фишера | 5,05 | 5,05 | 5,05 | 5,05 | 4,28 | 4,28 | 4,28 | 4,28 |
| Статистика Фишера | 90,01 | 45,38 | 86,94 | 247,12 | 18,28 | 11,44 | 38,24 | 51,5 |
| Коэффициент Стьюдента | 2,57 | 2,57 | 2,57 | 2,57 | 2,45 | 2,45 | 2,45 | 2,45 |
| Статистика для свободного члена | 0,27 | 0,97 | 1,25 | 1,81 | | | | |
| Статистика для углового коэффициента | 2,22 | 2,21 | 2,22 | 2,23 | 2,38 | 2,34 | 2,42 | 2,43 |
| Коэффициент корреляции | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 1,00 | 0,97 | 0,96 | 0,99 | 0,99 |
| Показатель согласованности Стьюдента | 21,1 | 14,9 | 20,73 | 35,08 | 9,3 | 7,22 | 13,65 | 15,89 |

Статистики для свободных членов Авраами меньше соответствующих коэффициентов Стьюдента, а, следовательно, являются статистически незначимыми. Статистики для угловых коэффициентов также меньше соответствующих коэффициентов Стьюдента, следовательно, угловые коэффициенты также статистически незначимы, хотя их статистики и близки к соответствующим коэффициентам. Коэффициенты корреляции между входными и выходными данными для обоих законов больше 0,7, следовательно, их функции отклика могут использоваться для предсказания результата.

Из сравнения статистических данных видно, что как Авраами, так и экспоненциальный закон не удовлетворяют гипотезе об адекватности моделей и о значимости коэффициентов регрессии, но зато позволяют использовать функции отклика для предсказания значений степени превращения вещества в любой момент времени (коэффициенты корреляции близки к 1 у обоих законов при всех температурах).

Числовые значения статистик для экспоненциального закона при общем с Авраами отрицательном заключении о первых двух гипотезах немного лучше, но не вносят принципиально ничего нового по сравнению с Авраами. Следовательно, поскольку Авраами дает лучшую аппроксимацию экспериментальных данных (погрешности аппроксимаций на рис. 2 у Авраами меньше при всех температурах), по-видимому, следует считать, что процесс описывается уравнением Авраами с указанными на рис. 1 кинетическими характеристиками.

Ну и, кроме того, следует иметь в виду, что порядок реакции у Авраами близок к 1, а, экспоненциальный закон, как известно [7], описывает химические реакции первого порядка. В случае, если порядок реакции является дробным, его приравнивают к ближайшему целому числу. Поэтому эта реакция, по-видимому, является реакцией первого порядка, а именно, реакцией разложения: присоединение молекул фторирующего реагента к молекуле анионита происходит быстро с образованием активационного комплекса, развал которого протекает медленно, и, следовательно, определяет ход и порядок реакции.

Литература

- Производство алюминия в 2017 году в мире по странам. Хроникер. Аналитика. Сводная информация по выплавке алюминия и добыче бокситов в ТОП странах-производителях на основании данных US Geological Survey. – <http://xroniker.ru/analitika/proizvodstvo-alyuminiya-v-2017-godu-v-mire-po-stranam.html>.
- Богатиков О.А. Аниониты. – М.: Наука, 1979. – 231 с.
- Васильев В.А., Капанин В.П., Ковтонюк Г.П. и др. Минерально-сырьевая база Амурской области на рубеже веков. – Благовещенск: Зея, 2000. – 168 с.
- А.Г.Стромберг, Д.П.Семченко. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1999. – 528с.
- Пушкин А.А., Римкевич В.С. Установление зон гетерофазных реакций// Международный научно-исследовательский журнал. 2017. № 03(57). Часть 3. С. 35–38.
- К.В.Балдин, В.Н.Башлыков, А.В.Рукосуев. Теория вероятностей и математическая статистика. Учебник. 2-е издание. – М.: Издательско-торговая корпорация «Дашков и К0», 2014. – 473с.
- Еремин Е.Н. Основы химической кинетики: Учеб. пособие для университетов и химико-технологических вузов. 2-е изд., доп. – М.: Высш. шк., 1976. – 375с.

ФТОРИДНО-АММОНИЕВАЯ ПЕРЕРАБОТКА АНОРТОЗИТОВ С КОМПЛЕКСНЫМ ИЗВЛЕЧЕНИЕМ ПОЛЕЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ

В.С. Римкевич, vrimk@yandex.ru, И.В. Гиренко, girenko66@inbox.ru,
А.А. Пушкин, pushkin@ascnet.ru

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск

Мономинеральные плауиоклазовые породы – аортозиты – широко распространены в земной коре и считаются практически неисчерпаемым алюмосиликатным природным сырьем для получения глинозема, кремнезема, алюминия и других полезных компонентов. На территории Российской Федерации выделяют семь областей, в которых аортозиты распространены достаточно широко: Кольская, Прибалтийская, Южно-Уральская, Волго-Уральская, Анабарская, Алданская и Охотская [1]. Наиболее богаты глиноземом аортозиты Джугджурского массива (Охотская область), которые имеют средний состав, мас.%: 28,1 Al_2O_3 ; 53,7 SiO_2 ; 1,3 Fe_2O_3 ; 11,2 CaO и 4,6 Na_2O . Аортозиты широко распространены в США, Норвегии и Канаде, в которых они занимают площадь более 70 тыс. км².

На северо-западе Амурской области находится Каларский аортозитовый массив, который расположен в юго-западной части Алданского щита и входит в состав Олекмо-Становой минерагенической провинции. Площадь массива около 3000 км², что ставит его в ряд крупнейших аортозитовых массивов мира. Общие прогнозные ресурсы аортозитов Каларского массива оцениваются в 34 млрд т с глубиной подсчета 30 м. Близость аортозитов к Байкало-Амурской магистрали, обеспеченность района электроэнергетическими ресурсами и разработка экономически рентабельной технологии – все перечисленное создаст благоприятные условия для развития алюминиевой промышленности в Амурской области.

Существующие способы переработки аортозитов отличаются сложностью и многостадийностью процесса, большими энергетическими затратами, значительным расходом материальных ресурсов, и широко не применяются в промышленности Российской Федерации.

В настоящее время получило развитие фторидно-аммониевое обогащение алюмосиликатов и силикатов под действием гидродифторида (NH_4HF_2) и фторида (NH_4F) аммония, которые в нормальных условиях представляют собой экологически и технологически безопасные вещества [2, 3 и др.] и позволяют проводить экономически рентабельную глубокую переработку вышеуказанного сырья [4, 5 и др.].

Цель исследований – создание эффективного инновационного метода обогащения аортозитов, при котором осуществляется их глубокая переработка с комплексным извлечением различных полезных компонентов.

Объектом исследования являлись аортозиты Каларского массива состава, мас.%: SiO_2 – 49,06; Al_2O_3 – 27,60; Fe_2O_3 – 3,06; TiO_2 – 0,56; MgO – 1,39; CaO – 11,34; п.п.п. – 2,23 и аортозиты Котозерского массива (Карелия) состава, мас.%: SiO_2 – 55,14, Al_2O_3 – 25,31, Fe_2O_3 – 0,21; TiO_2 – 0,06; MgO – 0,32; CaO – 14,15; Na_2O – 3,33; K_2O – 0,35; п.п.п. – 0,82. По данным минералогического и рентгенофазового анализов аортозиты состоят из плауиоклазов лабрадоритового и андезинитового составов.

Для переработки аортозитов применялся гидродифторид аммония марки ч. д. а. и аммиачная вода (NH_4OH) марки х.ч. Комплексное обогащение осуществляли на лабораторной установке, состоящей из блоков термической переработки, пирогидролиза, гидролиза, выщелачивания, восстановления реагентов и кальцинации, которые обеспечивали практически безотходный технологический процесс.

Исходное сырье, промежуточные фазы и конечные продукты исследовались химическим, рентгенофазовым, спектральным и электронно-микроскопическими методами

анализов, применяемыми в Аналитическом центре минералого-геохимических исследований ИГиП ДВО РАН.

Расчеты термодинамических параметров, констант скорости и энергии активации химических реакций осуществлялись с применением программ, разработанных нами на основе приложения Microsoft Access 2007.

Спекание аортозита с NH_4HF_2 осуществлялось при температурах 50-200°C с выделением амиака и воды и описывается реакциями основных компонентов 1-5 (табл.1). При температурах выше температуры плавления NH_4HF_2 (126,8 °C) взаимодействие происходит с максимальной скоростью, и при 200 °C за 3 ч достигается выделение амиака более 98% от теоретически возможного. Выделяющиеся газообразные NH_3 и H_2O образуют амиачную воду (реакции 8, 9).

Таблица 1 – Расчетные значения изменений энергии Гиббса (ΔG , кДж).

| Реакция | T, °C | 25 | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 |
|---------|------------|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1 | | $\text{SiO}_2 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{NH}_3\uparrow$ | | | | | | |
| | ΔG | -34,4 | -69,3 | -115,9 | -162,5 | -209,4 | -255,6 | -348,8 |
| 2 | | $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + 3\text{H}_2\text{O}\uparrow$ | | | | | | |
| | ΔG | -340,4 | -339,1 | -337,3 | -335,5 | -333,7 | -331,9 | -328,3 |
| 3 | | $\text{CaO} + \text{NH}_4\text{HF}_2 = \text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{NH}_3\uparrow$ | | | | | | |
| | ΔG | -157,9 | -180,2 | -208,8 | -239,4 | -268,0 | -298,7 | -357,9 |
| 4 | | $\text{Na}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{HF}_2 = 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{NH}_3\uparrow$ | | | | | | |
| | ΔG | -309,7 | -331,7 | -360,1 | -390,5 | -419,9 | -449,2 | -508,0 |
| 5 | | $\text{K}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{HF}_2 = 2\text{KF} + \text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{NH}_3\uparrow$ | | | | | | |
| | ΔG | -342,5 | -247,4 | -336,6 | -425,8 | -486,4 | -486,4 | -547,0 |
| 6 | | $\text{AlF}_3 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + 3\text{HF}$ | | | | | | |
| | ΔG | 17,0 | 3,0 | -16,0 | -35,0 | -54,0 | -72,0 | -91,0 |
| 7 | | $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 = \text{AlF}_3 + 3\text{NH}_3\uparrow + 3\text{HF}\uparrow$ | | | | | | |
| | ΔG | 268,4 | 187,0 | 78,5 | -30,1 | -138,6 | -247,2 | -464,3 |
| 8 | | $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 4\text{NH}_4\text{OH} = \text{SiO}_2\downarrow + 6\text{NH}_4\text{F} + 2\text{H}_2\text{O}$ | | | | | | |
| | ΔG | -48,7 | -19,1 | 20,3 | 59,7 | 99,2 | 138,6 | 217,5 |
| 9 | | $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + 3\text{NH}_4\text{OH} = \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 6\text{NH}_4\text{F}$ | | | | | | |
| | ΔG | -43,0 | -71,1 | -108,5 | -145,9 | -183,3 | -220,7 | -258,1 |
| 10 | | $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH}$ | | | | | | |
| | ΔG | -9,6 | -3,4 | 4,9 | 13,2 | 21,5 | 29,8 | 38,1 |
| 11 | | $\text{NH}_3 + \text{HF} = \text{NH}_4\text{F}$ | | | | | | |
| | ΔG | -39,1 | -23,3 | -2,1 | 19,1 | 40,3 | 61,5 | 83,7 |
| 12 | | $2\text{NH}_4\text{F} = \text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{NH}_3\uparrow$ | | | | | | |
| | ΔG | 0,5 | -12,0 | -28,7 | -45,4 | -62,1 | -78,8 | -95,5 |

По данным рентгенофазового анализа, полученный порошкообразный спек состоит из смеси гексафтороалюмината $((\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6)$ и гексафторосиликата $((\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6)$ аммония, фторидов кальция (CaF_2) и натрия (NaF). При термической обработке полученного спека при температурах 350-550 °C в восстановительных условиях осуществляется реакция 7 с образованием нелетучего остатка, который, по данным рентгенофазового анализа, состоит из фторидов алюминия, кальция и натрия.

В результате термической обработки при температурах выше 300 °C происходит сублимация летучего $(\text{NH}_4)\text{SiF}_6$, что согласуется с выводами авторов [3, 5]. По экспериментальным данным температура 550°C является наиболее благоприятной для обескремнивания, и за 30 мин масса нелетучего остатка составляет более 98% от теоретически возможной.

Летучий $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ улавливается, а пары NH_3 и HF , выделяющиеся в результате разложения фторидно-аммониевых солей, взаимодействуют между собой с образованием фторида аммония по реакции 11. При выпаривании водного раствора NH_4F образуется гидродифторид аммония по реакции 12, который поступает в начало технологического процесса. По данным эмиссионного спектрального анализа, гексафторосиликат аммония имеет

высокую химическую чистоту – содержание металлических примесей не привышает 10^{-4} – 10^{-5} мас.% (Al, Fe, Ca, Mg и другие).

Водный раствор гексафторосиликата аммония (3–33 мас.% $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$) взаимодействует с амиачной водой (25 мас.% NH_3) при температурах 20–80 °C и pH = 8–9 по реакции 8. Образовавшийся гель выдерживается в течение 1 часа, и затем путем фильтрования отделяется от раствора NH_4F , который поступает на дальнейшую переработку (реакция 12). В результате происходит синтез нанодисперсного аморфного кремнезема высокой химической чистоты со средним размером наночастиц 17–89 нм. Извлеченный аморфный кремнезем по техническим характеристикам соответствует высококачественным сортам «белой сажи» и аэросила [6].

Образовавшийся после сублимации нелетучий остаток подвергают выщелачиванию водой с удалением растворимых фторидов натрия и калия. Полученный нерастворимый осадок, состоящий по данным рентгенофазового и химического анализов из AlF_3 и CaF_2 , спекается с NH_4HF_2 при температуре 180 °C в течение 3 часов с образованием гексафтороалюмината аммония по реакции 6; фторид кальция не подвергается термической обработке. После выщелачивания водой с удалением растворимого $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, образуется концентрат, состоящий из фторида кальция (флюорит).

Далее в водном растворе (0,5–3 мас.% $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$) гексафтороалюминат аммония взаимодействует с амиачной водой (25 мас.% NH_3) при температурах 20–80 °C до образования осадка гидроксида алюминия при pH = 8–9 (реакция 9), который выдерживался при заданной температуре в течение 1 ч. Затем осадок путем фильтрования отделялся от раствора фторида аммония, который поступал на стадию регенерации NH_4HF_2 (реакция 12).

В результате прохождения процесса (реакция 9) происходило образование микрочастиц гидроксида алюминия с размерами фракций, по данным седиментационного анализа, от 1 до 10 мкм – 2–10 %, от 10 до 50 мкм – 10–60 %, микрочастицы крупнее 50 мкм – более 30 % по массе. Затем гидроксид алюминия подвергался кальцинации при температурах 1100–1200 °C в течение 20–40 мин с получением кондиционного металлургического глинозема марок Г0 и Г1.

На рис. 1 приведена технологическая схема комплексной переработки анортозитов Котозерского массива, где в скобках обозначены химические реакции, вероятности прохождения которых подтверждены термодинамическими расчетами (табл. 1). Применяемые реагенты легко восстанавливаются с отсутствием твердых, жидких и газообразных отходов, что позволяет многократно использовать их в технологическом процессе (реакции 10–12) с замкнутым циклом оборотной воды. Приведенная схема показывает малоотходность материальных потоков, где теоретически можно регенерировать 94,66 % гидродифторида аммония и 95,13 % амиачной воды. При комплексной переработке анортозита теоретически образуется 55,14 кг аморфного кремнезема, 25,30 кг глинозема, 19,70 кг фторида кальция и другие полезные компоненты – гексафторосиликат аммония, фториды натрия и калия, которые применяются в различных отраслях промышленности.

Аморфный кремнезем используется как наполнитель для резины, пластмассы, красок, цветных лаков, лекарственных и косметических веществ, при производстве полупроводникового кремния и других целей. Глинозем широко применяется для производства технического алюминия электролитическим способом, для изготовления специальных видов керамики и электрокерамики. Обладающий сильными огнестойкими и биоцидными свойствами гексафторосиликат аммония находит применение в деревообрабатывающей, пищевой, химической и других отраслях промышленности. Фторид кальция является компонентом металлургических флюсов при плавке чугуна и стали, применяется для изготовления специальных стекол, керамики, оптических и лазерных материалов и других целей.

Среднемировая стоимость (дол./кг) аморфного кремнезема составляет 5,0, глинозема – 0,45, гексафторосиликата аммония – 4,0, фторида кальция – 2,8. Среднемировая стоимость (дол./кг) анортозита – 0,04, гидродифторида аммония – 2,0 и амиачной воды – 0,1. Степень регенерации применяемых дополнительных компонентов довольно высокая, что обеспечивает экономическую рентабельность, замкнутый цикл и экологическую безопасность технологического процесса.

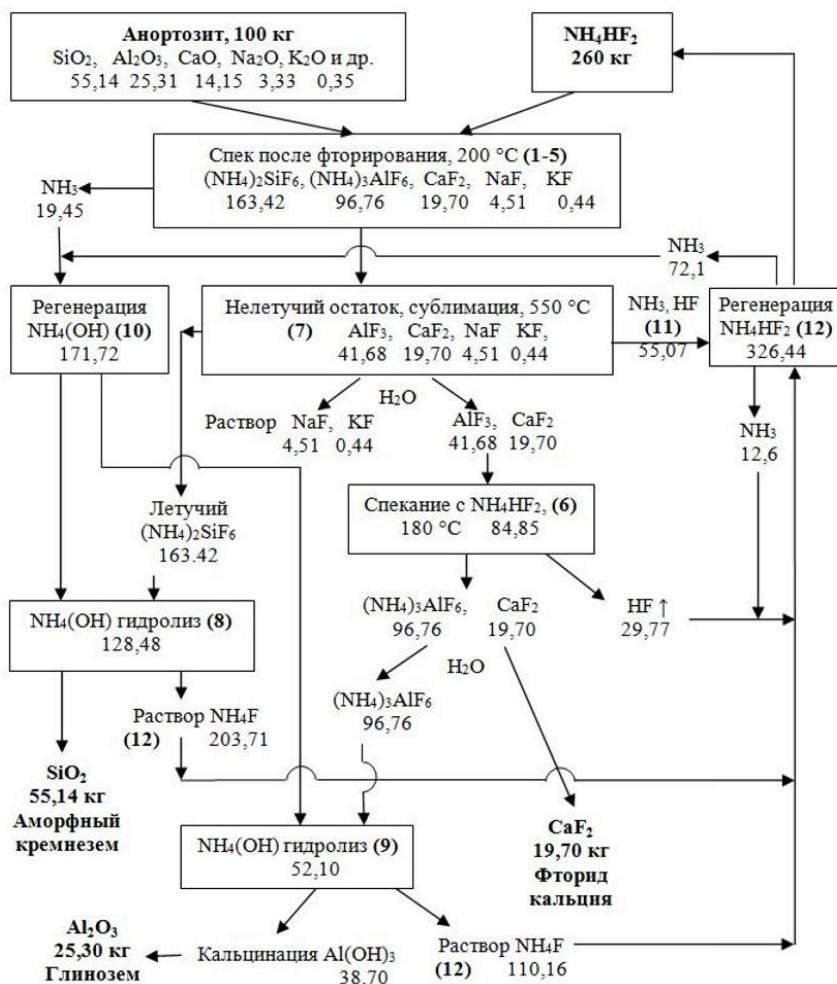


Рис. 1. Технологическая схема комплексной переработки анортозитов Котозерского массива.

В результате теоретических и экспериментальных исследований физико-химических процессов комплексной переработки анортозитов определены оптимальные условия получения аморфного кремнезема, глинозема, фторида кальция и других полезных компонентов, и разработан инновационный метод фторидно-аммониевого обогащения исходного минерального сырья. Промышленное освоение разработанного эффективного метода позволит перерабатывать большие объемы анортозитов в более экологически чистых и технологически безопасных условиях, и стоимость выпускаемых товарных продуктов будет превышать в десятки и сотни раз стоимость исходного сырья.

Литература

- Богатиков О.А. Анортозиты. – М.: Наука, 1979. 231 с.
- Zhang W., Hu Z., Liu Y., Chen H., Gao S., Gaschnig R. M. Total rock dissolution using ammonium bifluoride (NH₄HF₂) in screw-top teflon vials: a new development in open-vessel digestion // Analytical Chemistry. 2012. Vol. 84, no 24. P. 10686-10693.
- Римкевич В.С., Сорокин А.П., Гиренко И.В. Фторидная технология переработки кианитовых концентратов с комплексным извлечением полезных компонентов // ГИАБ. – 2014. – № 7. С. 137-147.
- Khalil N. M., Agila R., Othman H. A., Ewais E.M. Improvement of the extraction efficiency of nanosized alumina from libyan clay // InterCeram: International Ceramic Review. 2009. Vol. 58, no 6. P. 388-393.
- Римкевич В.С., Сорокин А. П., Пушкин А.А., Гиренко И.В. Технология комплексной переработки кальцийсодержащего алюмосиликатного сырья // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2017. № 4. С. 165-174.
- Demyanova L.P., Rimkevich V.S., Buynovskiy A.S. Elaboration of nanometric amorphous silica from quartz-based minerals using the fluorination method // Journal of Fluorine Chemistry. 2011. Vol. 132, no 12. pp. 1067–1071.

РЕДКИЕ МЕТАЛЛЫ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ПРОДУКТАХ СЖИГАНИЯ БУРЫХ УГЛЕЙ ЕРКОВЕЦКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ПРИАМУРЬЕ)

А.П. Сорокин^{1,2}, amurnc@ascnet.ru, А.А. Конюшок^{1,2}, О.А. Агеев¹

¹ АмурНЦ ДВО РАН, г. Благовещенск

² ИГиП ДВО РАН, г. Благовещенк

Введение

В процессе формирования углей из торфа происходит консервирование в пластах привнесенных минералов и образование новых в процессе разрушения растительных остатков. На распределение благородных и редких металлов (БМ и РМ) и редкоземельных элементов (РЗЭ) внутри угольного пласта также влияет тип растений, привнесенных в торфяник катастрофическими наводнениями, условия метаморфизма, выделения и прослои битума и гуминовых кислот, а также локализация водосборов. Распространенность химических элементов в углях и их связь с определенной минеральной формой различается в зависимости от металлогении породных комплексов вокруг бассейна и истории его формирования в целом, типа угленосной площади даже в пределах одного угольного пласта, как по площади, так и по его мощности [16]. В бурых углях целого ряда месторождений Приамурья, кроме разложившейся органики, содержится много глинистых и акцессорных минералов, попавших в угленосные толщи за счет разрушения коренных пород на границах торфяников в процессе их формирования и являющихся концентраторами экономически ценных металлов. В результате, зольность образовавшихся бурых углей находится в пределах от 13 до 24 вес.% [8].

Итогом этих процессов является то, что в бурых углях нередко представлены почти все химические элементы периодической таблицы Менделеева. Концентрации некоторых из них в золе углей могут находиться в количестве до 15-30 вес.%. В качестве примера можно выделить кремний, алюминий, сера, железо и кальций. Большинство других химических элементов, за исключением углерода, кислорода и азота, содержатся в количестве значительно ниже 1 вес.% - в пределах первых г/т, до первых десятков г/т [6,11]. При промышленном сжигании углей при температурах от 800 до 1000°C углерод и его соединения сгорают и концентрации металлов в отходах (суммарно для шлака, золы и газового потока) и, по данным наших экспериментов, вырастают в несколько раз – для Zn в 30 раз, Rb в 14 раз, Y в 4 раза. Поэтому продукты сжигания угля многими учеными мира рассматриваются в качестве потенциальных дополнительных источников металлов, в частности БМ, РМ и РЗЭ [12,16].

Металлоносность бурых углей Приамурья

В настоящей работе представлены результаты исследований палеоценовых бурых углей Ерковецкого месторождения, расположенного в юго-восточной части Зейско-Буреинского бассейна. Источником металlosодержащих минералов для них служили породные комплексы Туранского горно-складчатого сооружения и Малого Хингана (Сунью-Хинганского поднятия). Основную часть первого из них занимает Мельгин-Ниманский металлогенический пояс, который включает уран-редкоземельные (U-РЗЭ) и Мо-порфировые (с W, Sn и Bi) месторождения. На территории пояса известны также несколько редкоземельных рудопроявлений [3]. На западных склонах Туранского массива, в верховьях рр. Ульма, Бол и Мал Майкур, Бол и Мал Горбыль, известны шлиховые ореолы монацита (Ce, La, Th) и фергюсонита (Nb, Y), четко подчеркивая долготную зону сопряжения Зейско-Буреинского бассейна и Туранского поднятия на протяжении более 300 км, в которой в шлихах повсеместно встречается Hg, Sn, W, а в штуфных пробах редкие металлы - Cu, Pb, Zn, Mo, Bi и др. [4].

Кроме указанных минеральных ассоциаций, речная сеть зоны перехода Зейско-Буреинский бассейн – Туранский ороген обогащена благородными металлами, в первую очередь, Au. Коренные источники Au установлены в верховьях р.Селемджа (месторождения Маломырское, Кварцевое), а также в нижнем течении р.Бурея (месторождение Прогнозное) [13].

Крупные россыпи Au на правом берегу Амура в пределах палеоценового угленосного бассейна, сформированного в тоже время, что и Зейско-Буреинский бассейн, сопряжены с рядом известных золоторудных месторождений массива Цзямусы, примыкающего к Туранскому поднятию. Наиболее известное из них эпiterмальное золоторудное месторождение Вулага (Wulaga) локализовано, как и Прогнозное месторождение, в субвулканических гранодиорит-порфирах раннего мела. Кроме Au породы, вмещающие рудную минерализацию, содержат повышенное содержание РЗЭ в сумме от 82,3 до 86,4 г/т. Исследованные образцы обогащены легкими РЗЭ, с равномерным содержанием тяжелых РЗЭ. Характер распределения РЗЭ свидетельствует, что их источником могут быть амфиболы из вмещающих пород массива Цзямусы [18].

К числу наиболее ценных РМ, изученных в бурых углях, относятся Sr, Be, Zr, Rb, Nb, а из группы редкоземельных элементов – Y и Sc. Содержание других РМ (Ta, Cs, Ni, Hf, Sn, W, Ti) в углях Зейско-Буреинского бассейна незначительное. В палеоценовых отложениях Райчихинского и Ерковецкого месторождений редкие металлы распределены неравномерно. Среди РМ повышенные концентрации Li, Cs и Ga отмечаются в нижних частях пластов угля, а Y и Zr – преимущественно в верхних.

В разрезах Ерковецкого месторождения, изученных авторами, в углях и вмещающих их породах, содержание РЗЭ невысокое – около 150 г/т, непосредственно в угольной толще – около 45 г/т. В нижней части угольного пласта отмечаются низкие содержания РЗЭ, а в прослоях угля между туфовыми тонштейнами, содержания вырастают вдвое, достигая максимума во вмещающих породах кровли (до 250 г/т). Содержание Y по разрезу угольного пласта изменяются неравномерно (от 7 до 70 г/т), но с общей тенденцией к росту в верхней части пласта.

По данным авторов, в углях соседнего с Ерковецким Райчихинского месторождения содержание РЗЭ также растет от нижней части пласта к верхней, но не достигает такого высокого значения, как в углях Ерковецкого месторождения. Содержание РЗЭ+Y составляет в среднем не более 70 г/т. Высокими содержаниями РЗЭ+Y отмечаются пласти угля участка Вятка – до 600 г/т, соответственно [10].

РМ обычно встречаются в углях в туфовых прослоях, в каолините, монтмориллоните, иллите, смектите, а также в хлорите и карбонатах и полевых шпатах [17]. Наши исследования подтверждают эти выводы. Расположенные в этом же регионе бурые угли формации Уюнь (палеоцен), сопоставимые с таковыми месторождений Ерковецкое и Райчихинское, содержат РМ (Cr, Cs, Cu, Ga, Li, Ni, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, Ti, U, V) и РЗЭ+Y. Приуроченность РЗЭ к определенным минералам здесь не изучалась, но в работе [16] отмечалось, что РЗЭ, а также Y и Sc, содержатся в основном в фосфатах и органическом веществе.

Распределение редких металлов и редкоземельных элементов в продуктах сгорания углей

В настоящее время в Амурском научном центре (АмурНЦ) ДВО РАН продолжаются системные работы с целью экономической оценки БМ, РМ и РЗЭ оруденения в буроугольных месторождениях Приамурья. В то же время, для большинства металлоносных угольных месторождений Дальнего Востока еще отсутствует надежная база оценки содержания ценных элементов-примесей, не изучены условия и механизмы концентрирования, формы нахождения, не разработана технология их извлечения. Мы считаем, что с совершенствованием технологий извлечения БМ, РМ и РЗЭ из углей возможно значительно повысить рентабельность угледобывающих предприятий.

Определенные выводы о насыщенности продуктов сгорания низкосортных бурых углей ценными металлами можно сделать, сравнивая аналитические данные по шлаку и золе

угольных станций различных районов мира. Например, Бхангаре и др. [14] проанализировали раздельно шлак и золу уноса пяти индийских ТЭЦ и обнаружили, что концентрация 13 элементов (Pb, Cd, Fe, Cr, Ni, Co, Cu, Zn, Mn, Mg, Li, Hg и As) выше в золе уноса по сравнению с углем и шлаком. Есть элементы, которые присутствуют в основном только в газовой фазе. Содержания большинства РМ в золе уноса из углей Ерковецкого месторождения сопоставимы с содержаниями в золе уноса из углей индийских месторождений (табл. 1).

Таблица 1 – Сравнение содержаний малых и следовых содержаний РМ в шлаке и золе уноса продуктов сжигания углей из Индии [14] и Амурской области (м-е Ерковцы), г/т

| Элем. | Шлак | | Зола уноса | |
|-------|---------|----------|------------|----------|
| | Ерковцы | Индия | Ерковцы | Индия |
| Be | 14,26* | 0,21-14 | 12,78 | 2,2-26 |
| V | 288,89 | BDL-250 | 322,99 | BDL-360 |
| Cr | 242,23 | 51-1100 | 389,02 | 27-300 |
| Ni | 77,05 | 39-440 | 156,20 | 47-230 |
| Cu | 197,15 | 39-120 | 165,11 | 62-220 |
| Zn | 1617,00 | 16-370 | 771,20 | 63-680 |
| Sr | 1521,10 | 270-2000 | 1727,10 | 270-3100 |
| Mo | 47,29 | 3,8-27 | 39,00 | 9,0-60 |
| Cd | 0,14 | All BDL | 1,56 | BDL-3,7 |
| Ba | 3390,36 | 380-3600 | 3670,61 | 380-5100 |
| Pb | 167,40 | 8,1-53 | 4939,00 | 21-230 |

Примечание. *Для продуктов сжигания углей Ерковецкого месторождения анализы выполнены в Центре коллективного пользования ДВГИ ДВО РАН, лаборатория аналитической химии. Ответственные исполнители: н.с. Зарубина Н.В., в.н.с. Иванов В.В.

В золе из Ерковецких углей (исходная зольность 9,41 вес.%) содержание Pb выше на два порядка, чем в продуктах сжигания углей из месторождений Индии. Более богатыми по содержанию РМ является шлак из Ерковецких углей. Шлак из местных углей также имеет значительно более высокие содержания Cu, Zn, Mo, Cd и Pb, иногда на два порядка.

Сравнивая шлак и золу уноса Ерковецкого месторождения между собой, нужно отметить, что содержания РМ в них примерно одинаковое. Исключением является Zn, которого в 2 раза больше в шлаке, чем в золе, и Ni и Pb, содержание которых больше в золе.

В 2004 году В.М. Кузьминых и А.П. Сорокин экспериментально показали, что в процессе сжигания угля до 70% Au уносится в пылегазовом потоке [5]. Для изучения процесса переноса и распределения Au и других ценных элементов в продуктах сжигания угля (шлаке, золе уноса, дыме и техногенной воде), образующихся при различных режимах сжигания угля, в АмурНЦ ДВО РАН в 2017 году создан экспериментально-технологический комплекс [1,2,7,9]. Особенностью комплекса, названного ЭТК «Амур» (рис. 1), является возможность раздельного получения всех видов отходов в процессе сжигания угля, включая топочный шлак, золу уноса и продукты мокрой очистки дымовых газов.

При сжигании экспериментальной партии угля в разных узлах установки формируются следующие продукты (см. рис.1) – сжигаемый уголь (I), несгораемый остаток из тяжёлых минеральных примесей в виде топочного шлака (II), продукты грубой (сухой) очистки дымовых газов: тяжелой фракции золы уноса (III) и легкой фракции золы уноса (IV), шлам фильтра-отстойника (V), шлам скруббера (VI), осадок техногенной воды (VII), чистая техногенная (промывочная) вода (VIII).

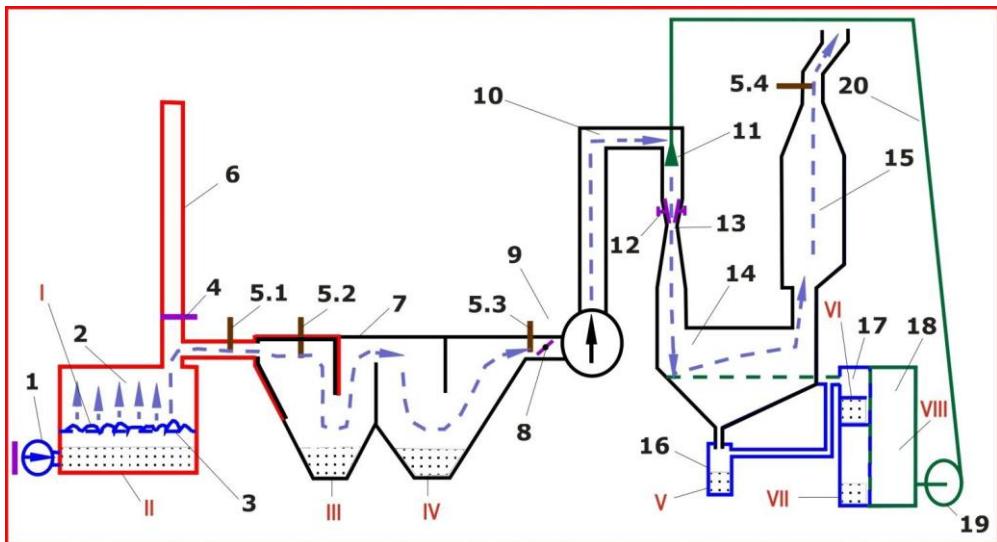


Рис 1. Узлы технологического комплекса: 1 - дутьевой вентилятор; 2 - топочная камера; 3 – колосники; 4 – заслонка; 5.1; 5.2; 5.3; 5.4 – термопары; 6 – воздухозаборник; 7 – золоуловитель; 8 – регулирующая заслонка; 9 – дымосос; 10 – дымоход; 11 – спринклерный ороситель; 12 – конфузор; 13 – регулируемая горловина; 14 – скруббер; 15 – центробежный влагоуловитель; 16 – фильтр-отстойник; 17 – фильтровальный блок; 18 – ёмкость для техногенной воды; 19 – насосная станция; 20 – трубопровод.

Экспериментально-технологический комплекс «Амур» [2] при сжигании бурых углей, позволяет:

- добиваться контролируемого распределения РМ и РЗЭ по разным продуктам в процессе сжигания угля;
- установить наличие и объемы ценных компонентов в отдельных продуктах сжигания;
- применить схему гравитационного и магнитного обогащения шлаков и золы уноса для получения концентратов с разными характеристиками;
- получать из полученных концентратов и хвостов обогащения сырье для производства строительных материалов.

Для проведения исследований на ЭТК «Амур» было сожжено 221 кг угля Ерковецкого месторождения с исходностью зольностью 9,41 вес.%. Температура горения в топочной камере – 600-1000 °С, температура в камере дожига – 500-750 °С, на выходе из золоуловителя – 180-240 °С. Время длительности процесса сжигания 16,5 часов при производительности установки 13,4 кг угля в час. Общий расход воды для промывки пылегазового потока составил 2657 л с влагоносом около 2 %. Выход продуктов сжигания – шлак 20 кг (84,9 %), тяжелая фракция золы уноса 2,4 кг (10,2 %), легкая фракция золы уноса 0,9 кг (3,8 %), шлам (осадки V, VI и VII) 256 г (1,1 %).

Шлак, после измельчения до размера частиц 1 мм, и зола были пропущены через сито с ячейкой 0,04 мм. Фракции более 0,04 мм изучены под бинокуляром. Обе размерные фракции шлака и золы затем были разделены на тяжелую (Т) и легкую (Л). В тяжелой немагнитной фракции шлака обнаружены несколько зерен самородного золота, оплавленные шарики магнетита, гематит, мартит, ильменит, циркон, самородные медь и свинец. Из нерудных минералов преобладают полевой шпат, кварц, амфибол и корунд. Легкая немагнитная фракция шлака и золы содержит кварц, а также силикаты кремния, алюминия, железа и кальция.

В тяжелой фракции золы уноса обнаружены магнитные и стекловидные микротектиты, циркон, кварц и единичные знаки пирита, галенита, самородных меди и свинца.

В табл.2 представлены результаты определения содержания РМ в шлаках, тяжелой и легкой фракциях золы уноса, объединенной пробе шлама с фильтрами после скруббера, а также, для контроля степени очистки дыма в скруббере, сделаны определения металлов в очищенной фильтрами техногенной воде. Для сравнения указаны содержания РМ в исходной пробе угля.

Таблица 2 – Результаты определения содержаний малых и следовых элементов в золе продуктов сгорания угля, полученных на комплексе «Амур», г/т.

| № п/п | Элемент | Уголь | Шлак | Фракции золы | | Шлам с фильтров | Осадок в техногенной воде |
|----------|-----------|---------|---------|--------------|---------|--------------------|---------------------------------|
| | | | | тяжелая | легкая | | |
| | Rb | 57,59* | 64,31 | 45,64 | 47,84 | 34,06 | 9,91 |
| | Cs | 3,29 | 3,80 | 2,68 | 2,97 | 2,22 | 0,81 |
| | <i>Be</i> | 3,13 | 14,26 | 12,85 | 12,71 | 7,76 | 4,83 |
| | <i>Sr</i> | 1257,60 | 1521,10 | 1757,35 | 1696,85 | 723,76 | 1267,10 |
| | <i>Cu</i> | 50,83 | 197,15 | 165,33 | 164,90 | 1738,39 | 486,70 |
| | Zr | 152,50 | 215,94 | 230,99 | 225,99 | 193,20 | 39,80 |
| | Nb | 11,69 | 18,61 | 22,81 | 22,10 | 20,04 | 3,33 |
| | Mo | 36,86 | 47,29 | 38,53 | 39,47 | 35,92 | 42,17 |
| | Cr | 137,60 | 242,25 | 530,15 | 247,90 | 446,10 | 137,00 |
| | Hf | 2,51 | 3,01 | 3,55 | 3,22 | 2,77 | 0,68 |
| | Zn | 73,60 | 1617,00 | 738,75 | 803,65 | 1618,33 | 1072,00 |
| | Ga | 29,25 | 36,90 | 60,75 | 61,83 | 69,43 | 15,73 |
| | Cd | 0,01 | 0,42 | 1,71 | 1,42 | 2,74 | 0,43 |
| | Pb | 105,70 | 167,39 | 2443,69 | 7434,69 | 14533,69 | 227,09 |
| | Th | 10,48 | 18,49 | 18,53 | 18,04 | 16,78 | 2,03 |

Примечание. * Определение содержания элементов выполнено методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанный плазмой на спектрометре iCAP 7600Duo (Thermo Scientific Corporation, США). Аналитики Горбач Г.А., Ткалина Е.А., Хуркало Н.В.

Перед проведением аналитических определений содержаний металлов в продуктах сжигания углей была проведена пробоподготовка, которая заключалась в озолении проб перед анализом для повышения точности определений элементов в продуктах сжигания углей и затем в сплавлении золы с метаборатом лития (LiBO_2). Определение зольности выполнено по ГОСТ Р 55661-2013 в ДВГИ ДВО РАН аналитиком Гурфинк О.Ф.

Шлам из фильтров промывался в бромоформе, разделялся на магнитную, электромагнитную, немагнитную тяжелую и немагнитную лёгкую на фракции. Измерения были проведены раздельно для тяжелой и легкой фракции золы уноса, а также для крупных (+ 0,04 мм) и мелких (- 0,04 мм) частиц основных продуктов сгорания (шлака и золы).

Результаты определения содержаний РЗЭ, а также Sc и Y в продуктах сгорания углей Ерковецкого месторождения (табл. 3) показывают, что элементы в основном распределяются равномерно между шлаком, золой уноса и шламом из скруббера комплекса. Данные по содержанию элементов в осадке в промывочной воде показывают, что очистка пылегазового потока в опытно-экспериментальном комплексе происходит с достаточно высокой эффективностью. Нужно отметить, что использование мокрого скруббера, безусловно, решает задачу очистки пылегазового потока от вредных и токсичных элементов угольного дыма, который должен стать частью технологической цепочки сжигания углей в промышленных котлах (бойлерах), особенно средней производительности по углю (до 10 т/сутки).

Из трех видов продуктов сжигания угля наиболее перспективными для последующих работ по извлечению из них РЗЭ можно выделить золу уноса и скрубберный шлам. С учетом того, что физическое состояние шлака после сжигания бурых углей марки 2Б отличается от золы уноса лишь повышенным содержанием кварца, то концентрат, состоящий из очищенного от кварца шлака, золы и шлама можно рассматривать в качестве полуфабриката для извлечения РЗЭ+Y+Sc.

Нормирование содержаний РЗЭ по хондриту (рис. 2) наглядно показывает одинаковый характер распределения этих элементов в шлаке, золе и шламе. Кривые нормированных содержаний имеют плавный вид, что делает гораздо более наглядным сходство содержаний РЗЭ в шлаке и золе. В продуктах сгорания углей сохраняется европиевый минимум, который был определен авторами для природных углей Ерковецкого месторождения [10].

Таблица 3 – Распределение РЗЭ, Y и Sc в продуктах сжигания угля, полученных на опытно-экспериментальном комплексе «Амур», г/т

| Элем. | Уголь | Шлак, мм | | Зола, мм | | | | Шлам с фильтров | | | Осадок в пром. воде |
|---|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-----------------|---------------|-------------------|---------------------------|
| | | +0,04 | -0,04 | +0,04 Т | -0,04 Т | +0,04 Л | -0,04 Л | Отстой- ник | Скруб- бер | Механи- ческий | |
| La | 35,96* | 68,91 | 73,21 | 73,01 | 75,96 | 74,66 | 75,36 | 47,54 | 65,11 | 68,76 | 18,62 |
| Ce | 74,51 | 135,5 | 149,8 | 144,7 | 146,3 | 147,7 | 150,5 | 90,66 | 117,4 | 144,9 | 33,78 |
| Pr | 8,48 | 14,85 | 16,27 | 16,16 | 16,67 | 16,54 | 16,66 | 9,99 | 12,92 | 16,12 | 4,00 |
| Nd | 30,36 | 53,62 | 56,57 | 56,72 | 61,17 | 61,82 | 61,17 | 37,21 | 45,66 | 59,07 | 13,86 |
| Sm | 6,64 | 11,40 | 13,95 | 12,84 | 10,56 | 12,30 | 12,77 | 6,82 | 9,59 | 12,68 | 2,78 |
| Eu | 1,19 | 2,42 | 2,59 | 2,54 | 2,67 | 2,52 | 2,44 | 1,27 | 1,75 | 2,43 | 0,65 |
| Gd | 5,93 | 12,36 | 13,23 | 13,57 | 13,94 | 13,22 | 13,30 | 6,84 | 8,72 | 12,60 | 3,37 |
| Tb | 0,83 | 1,96 | 2,24 | 2,06 | 2,16 | 2,19 | 2,09 | 1,11 | 1,22 | 2,03 | 0,46 |
| Dy | 5,99 | 12,95 | 14,40 | 13,49 | 13,16 | 13,65 | 13,15 | 6,57 | 8,04 | 11,20 | 3,49 |
| Ho | 1,21 | 2,76 | 3,05 | 2,99 | 3,25 | 2,88 | 3,06 | 1,44 | 1,74 | 2,56 | 0,76 |
| Er | 3,79 | 8,58 | 9,08 | 8,75 | 9,34 | 8,66 | 8,30 | 5,25 | 5,90 | 7,73 | 2,30 |
| Tm | 0,41 | 1,19 | 1,23 | 1,02 | 1,12 | 1,10 | 1,17 | 0,61 | 0,67 | 1,07 | 0,28 |
| Yb | 3,13 | 6,26 | 7,31 | 6,58 | 7,08 | 6,98 | 6,82 | 3,54 | 4,13 | 5,57 | 1,68 |
| Lu | 0,57 | 0,91 | 0,99 | 0,98 | 1,23 | 1,23 | 1,00 | 0,52 | 0,69 | 0,98 | 0,25 |
| Sc | 7,6 | 21,2 | 24,3 | 25,7 | 23,4 | 24,3 | 23,3 | 9,6 | 12,0 | 24,5 | 3,1 |
| Y | 50,76 | 126,4 | 132,7 | 133,2 | 140,7 | 135,1 | 135,6 | 73,61 | 86,06 | 109,5 | 40,34 |
| ΣREE | 178,99 | 333,63 | 363,89 | 355,42 | 364,63 | 365,46 | 367,80 | 219,38 | 283,54 | 347,65 | 86,25 |
| ΣREE+ Sc+Y | 237,35 | 481,24 | 520,91 | 514,29 | 528,69 | 524,83 | 526,71 | 302,59 | 381,60 | 481,67 | 129,69 |

Примечание. * Определение содержания элементов выполнено методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанный плазмой на спектрометре iCAP 7600Duo (Thermo Scientific Corporation, США). Аналитики Горбач Г.А., Ткалина Е.А., Хуркало Н.В.

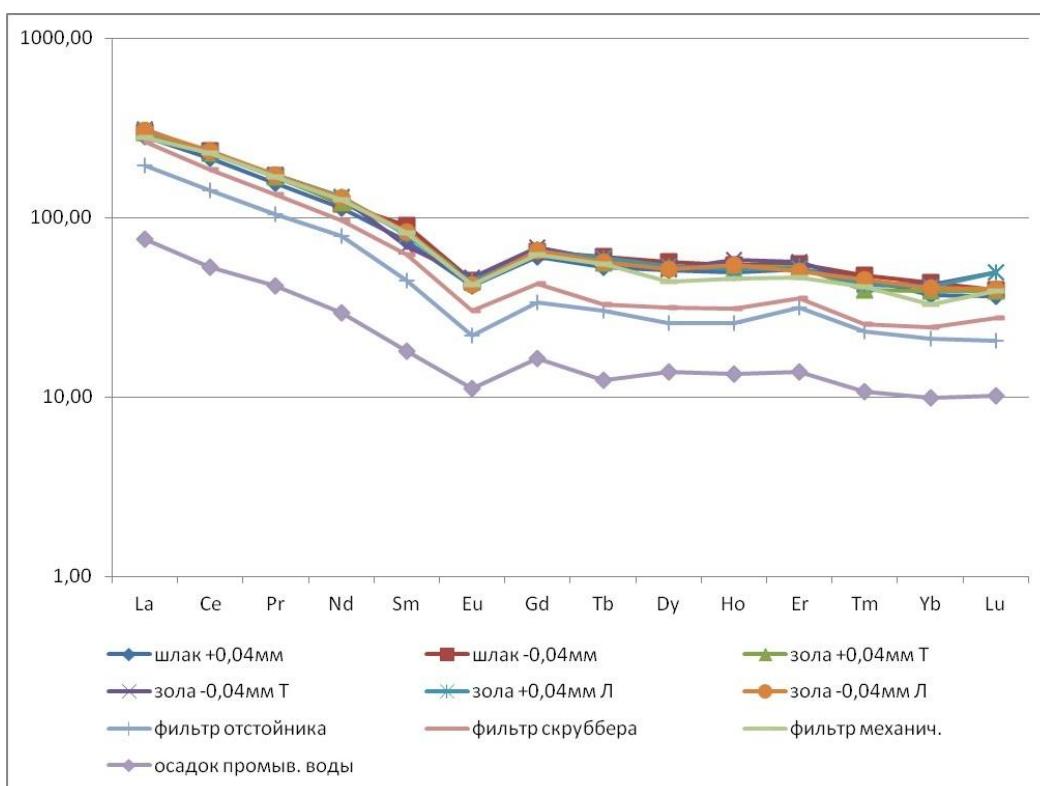


Рис. 2. Кривые распределения редкоземельных элементов, нормированные по хондриту [15]

Выводы

Анализ раздельно полученных продуктов сжигания угля - шлака, золы уноса и дыма (пылегазового потока) показал, что:

1. пылевидные и летучие компоненты пылегазового потока (дыма) содержат до 30 % РМ и РЗЭ, содержащихся в углях;
2. РМ и РЗЭ примерно одинаково представлены в основных продуктах сжигания угля;
3. наиболее перспективным ресурсом для последующих работ можно выделить золу уноса и шлам, содержащие более 60 % РМ и РЗЭ, и составляющие только 15 % от начального веса угля перед его сжиганием в топке;
4. из всего перечня РМ и РЗЭ в качестве экономически ценных компонентов для извлечения из продуктов сжигания угля можно рассматривать РЗЭ+Sc+Y.

Дальнейшие экспериментальные работы будут посвящены увеличению выхода РЗЭ в шламе и уменьшению их количества в шлаке и подбору адсорбентов для фильтров.

Литература

1. Агеев О.А., Сорокин А.П. Новые технологии фракционирования продуктов сгорания бурых углей // Материалы XXIII Международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». Екатеринбург, 2018, С. 294 - 298
2. Агеев О.А., Сорокин А.П., Борисов В.Н. Зубенко И.А., Трухин В.И. Экспериментально-технологический комплекс «Амур» для получения разделенных продуктов сгорания углей // Комплексное использование потенциала каменных и бурых углей и создание комбинированных экологически безопасных технологий их освоения: Всерос. конф. с междунар. участием: сб. докладов. Благовещенск: АмурНЦ ДВО РАН, 2017. С.117-121
3. Геодинамика, магматизм и металлогения востока России / Ред. А.И. Ханчук. Владивосток: Дальнаука, 2006. Кн. 1. 572 с.
4. Геологическая карта Приамурья и сопредельных территорий. 1:2 500 000: Объяснительная записка / Ред. Л.И. Красный. СПб.: ВСЕГЕИ, 1999. 135 с.
5. Кузьминых В.М., Сорокин А.П. Миграция и накопление золота при гипергенных процессах // Вестник ДВО РАН. 2004. №2. С. 113–119.
6. Середин В.В. Распределение и условия формирования благороднометалльного оруденения в угленосных впадинах // Геология рудных месторождений. 2007. Т. 49. № 1. С. 3–36. DOI: 10.1134/S1075701507010011
7. Сорокин А.П., Агеев О.А. Формирование продуктов сгорания углей в экспериментально-технологическом комплексе «Амур» // Комплексное использование потенциала каменных и бурых углей и создание комбинированных экологически безопасных технологий их освоения.: Всерос. конф. с междунар. участием: сб. докладов. – Благовещенск: АмурНЦ ДВО РАН, ИГиП ДВО РАН. - 2017. – С. 100-102.
8. Сорокин А.П., Артеменко Т.В., Сорокин А.А. Глава 6. Формирование чехла Дальневосточных молодых платформ // Молодые платформы восточной окраины Евразии (глубинное строение, условия формирования и металлогения) / Ред. А.П. Сорокин. Владивосток: Дальнаука, 2013. С. 252-259.
9. Сорокин А.П., Конюшок А.А., Агеев О.А. Перспективы промышленного освоения продуктов сгорания угля в условиях Приамурья // Вопросы геологии и комплексного освоения природных ресурсов Восточной Азии. — Благовещенск: ИГиП ДВО РАН, 2016. — Т.2. — С. 39-243.
10. Сорокин А.П., Малинкин М.Н., Конюшок А.А. Геохимия редкоземельных элементов в бурых углях Ерковецкого месторождения (Приамурье) // Вопросы геологии и комплексного освоения природных ресурсов Восточной Азии. — Благовещенск: ИГиП ДВО РАН, 2016. — Т.1. — С. 165-168.
11. Сорокин А.П., Рождествина В.И., Кузьминых В.М., Жмодик С.М., Аношин Г.Н., Митькин В.Н. Закономерности формирования благородно- и редкометалльного оруденения в кайнозойских угленосных отложениях юга Дальнего Востока // Геология и геофизика. 2013, Т. 54. № 7. С. 876–893. DOI: 10.1016/j.rgg.2013.06.003
12. Сорокин А.П., Савченко И.Ф., Носкова Л.П., Кузьминых В.М., Конюшок А.А., Римкевич В.С., Крапивенцева В.В. Комплексное использование каустобиолитов угольного ряда Дальнего Востока на основе инновационных технологий в области углехимии // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2018. № 1. С. 166-177.
13. Эйриш Л.В. Металлогения золота Приамурья (Амурская область, Россия). Владивосток: Дальнаука, 2002. 194 с.
14. Bhangare R.C., Ajmal P.Y., Sahu S.K., Puranik V.D. Distribution of trace elements in coal and combustion residues from five thermal power plants in India // International Journal of Coal Geology. 2011. V. 86, N 4, P.349-356
15. Evensen N.M., Hamilton P.J., O'Nions R.K. Rare-earth abundances in chondritic meteorites // Geochim. Cosmochim. Acta. 1978. Vol. 42. No. 8. P.1199–1212. DOI: 10.1016/0016-7037(78)90114-X

16. Orem W.H., Finkelman R.B. Coal Formation and Geochemistry // In: McKenzie F.T., Ed., Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks: Treatise on Geochemistry, 2003. Vol. 7. Elsevier-Pergamon, Oxford, P. 191-222. DOI: 10.1016/B0-08-043751-6/07097-3
17. Vejahati F., Xu Z., Gupta R. Trace elements in coal: Associations with coal and minerals and their behavior during coal utilization – A review // Fuel. 2010. V.89. PP.904–911
18. Wang Y., Zeng Q., Zhou L., Chu S., Guo Y. The sources of ore-forming material in the low-sulfidation epithermal Wulaga gold deposit, NE China: Constraints from S, Pb isotopes and REE pattern // Ore Geology Reviews. 2016. V.76. P. 140–151

УДК 66.01:553.96

ТЕХНОЛОГИЯ УГЛЕПОДГОТОВКИ БУРЫХ УГЛЕЙ СЕРГЕЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ – ПЕРСПЕКТИВНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПРОДУКЦИИ МНОГОЦЕЛЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ

А. П. Сорокин^{1, 2}, О. А. Агеев¹, vip.ageev2014@mail.ru, Л. П. Носкова², И.В. Гиренко²

¹ Амурский Научный Центр ДВО РАН, г. Благовещенск

² ИГИП ДВО РАН, г. Благовещенск

Аннотация. Разработана технология выделения из бурых углей Сергеевского месторождения неорганических примесей и получения, частично очищенных от примесей и разделенных по плотности, фракций бурого угля. Изложены результаты выхода восков и гуминовых кислот из продуктов обогащения. Предложена технология углеподготовки, позволяющая получать из угля сырье, которое может быть использовано для производства различных видов продукции.

Цель исследований – перспективная оценка различных фракций бурого угля, полученных в результате углеподготовки, как источника сырья для химической и других отраслей промышленности.

Объект исследований. В качестве объекта исследования выбран низкокалорийный бурый уголь Сергеевского месторождения марки 1Б не пригодный для применения в качестве энергетического топлива, но представляющий собой ценное химическое сырьё, исследованием которого в Амурском научном центре (АмурНЦ) и институте геологии и природопользования (ИГИП) ДВО РАН занимаются уже в течение нескольких десятков лет.

Технология углеподготовки. В 2018 году сотрудниками АмурНЦ ДВО РАН разработана технология углеподготовки (рис. 1), позволяющая выделять из измельченных углей минеральные неорганические примеси и одновременно получать разделенные по плотности и частично очищенные от примесей фракции угля.

Для выделения из измельченного исходного угля минеральных примесей, была изготовлена опытная шлюзовая установка (ОШУ). ОШУ представляет собой слабонаклонённый желоб прямоугольного сечения, на дно которого укладываются трафареты. При движении измельченного угля по шлюзу в водном потоке минеральные и органические частицы разделяются: тяжелые минеральные концентрируются на дне шлюза между трафаретами, а легкие органические частицы потоком воды уносятся к разгрузочному концу шлюза. Разделение органической части бурого угля на фракции происходит в трехсекционном отстойнике–накопителе. Принцип работы отстойника – мокрое гравитационное обогащение, основанное на различии скоростей движения частиц, имеющих разную плотность или крупность в потоке воды. В отстойнике происходит значительное замедление скорости потока техногенной воды, что облегчает осаждение частиц. В первой секции отстойника оседает

тяжелая фракция, во второй секции оседает легкая фракция, в третьей секции отстойника накапливается плавающая фракция угля, накопление которой происходит на поверхности воды. Разделенный по фракциям уголь накапливается в емкостях отстойника и периодически удаляется.

Выделенная из исходного угля минеральная фракция (рис. 2) обогащалась на концентрационном столе СКО-0,5. Полученный концентрат и легкая фракция исследовались шлиховым методом с выделением частиц самородного золота (ИГиП ДВО РАН, Воропаева Е.Н. и др.) По данным минералогического анализа, в составе легкой фракции преобладает кварц и полевой шпат – 98 %; в составе тяжелой фракции обнаружен магнетит, ильменит, лимонит, гранат, циркон, корунд, рутил, медь, свинец и другие минералы. Самородное золото представлено значком золотисто-желтого цвета в «рубашке», пластинчатой формы, размер 0,1 – 0,2 мм.

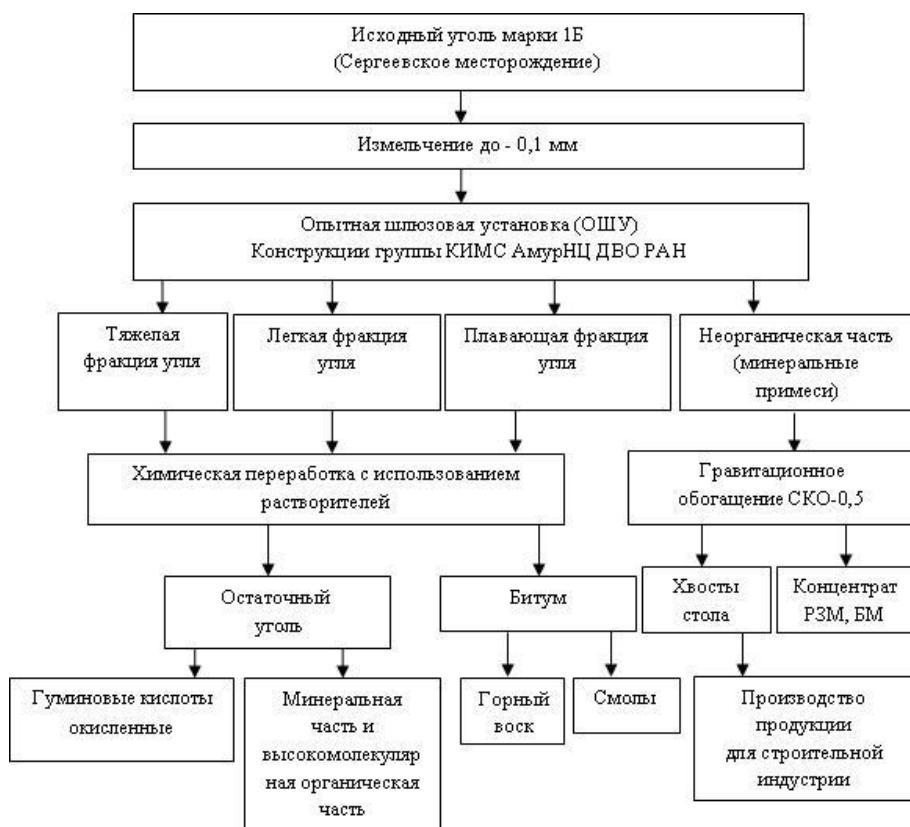


Рис. 1. Технологическая схема получения сырья для химической и других отраслей промышленности.



Рис. 2. Выделения неорганических примесей из исходных углей на опытной шлюзовой установке.

Извлечение битумов из воздушно–сухих образцов угля осуществляли в аппарате Грефе методом исчерпывающей экстракции [1], используя в качестве растворителя бензин с температурой кипения 70 °С. От выделенного экстракта отгоняли растворитель, остатки которого удаляли высушиванием битумов в вакуумном сушильном шкафу при 60 °С до постоянной массы. Полученный сырой воск экстракцией холодным диэтиловым эфиром разделяли на собственно восковые соединения и смолы.

Из угля, освобожденного от битумов, выделяли гуминовые кислоты, согласно ГОСТ 9517-76. Для этого уголь растворяли в 1 %-ном NaOH при постоянном перемешивании и нагревании на водяной бане в течение 1 часа. Полученную смесь подвергали центрифugированию и отделяли не растворившийся уголь от раствора гуматов. Гуминовые кислоты осаждали из раствора гуматов 5 %-ным раствором соляной кислоты. Осадок гуминовых кислот отфильтровывали и отмывали на фильтре до нейтрального уровня pH.

Результаты выхода восков и гуминовых кислот, полученных при обогащении угля, и их распределение по фракциям показаны на диаграмме и в таблице (таб. 1, рис. 3).

Таблица 1 – Выход восков и гуминовых кислот из продуктов обогащения Сергеевских углей.

| Образец | % | | | Содержание битумов | | Содержание ГК | |
|---------|----------------|----------------|-------|--------------------|---------|------------------|---------|
| | W ^a | A ^d | ОВ | % на сухой уголь | % на ОВ | % на сухой уголь | % на ОВ |
| УС-И | 6,25 | 64,44 | 29,31 | 5,13 | 16,42 | 27,31 | 86,78 |
| УС-Т | 12,21 | 47,96 | 39,83 | 6,07 | 13,39 | 28,25 | 62,00 |
| УС-П | 23,66 | 29,99 | 46,35 | 11,35 | 18,70 | 25,94 | 42,58 |
| УС-Л | 8,51 | 38,36 | 53,15 | 8,14 | 14,01 | 31,26 | 53,96 |

Примечание. W^a, % - влажность исходного образца в процентах; A^d, % - зольность сухого образца в процентах; содержание органического вещества: ОВ = 100 – (W^a + A^d).

УС-И – уголь исходный; УС-Т – тяжелая фракция угля; УС-П – плавающая фракция угля; УС-Л – легкая фракция угля.

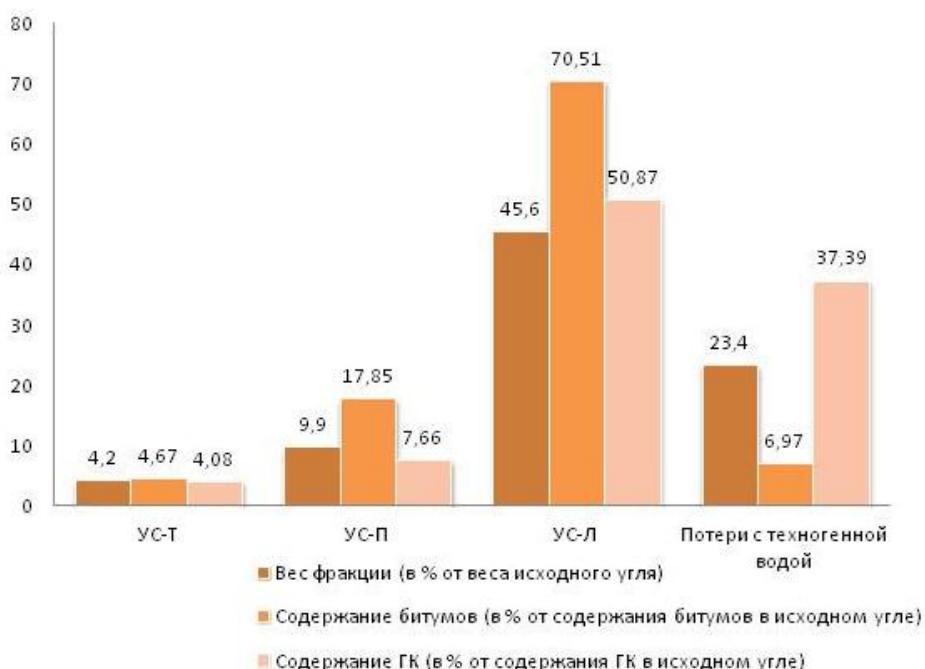


Рис.3. Распределение битумов и гуминовых кислот по фракциям, полученным при обогащении угля.

Перспективные сферы использования сырья, полученного из бурых углей Сергеевского месторождения по предложенной технологии:

Битумы, извлекаемые в процессе экстракции угля органическими растворителями, состоят из восков и смол. Воски являются дефицитными продуктами и в России не производятся, а импортируются главным образом из Германии.

Воски используются в качестве наполнителей пластических масс и светлых резин при производстве модельных составов для изготовления сверхточных деталей, широко применяются в производстве различных масел и смазок, а также в парфюмерной, фармацевтической и других отраслях промышленности. Сплавы восков с другими твердыми веществами применяются для отделки поверхности изделий из кожи, дерева, бумаги и других материалов.

Смолы, в настоящее время, считаются отходом производства обессмоленного воска. Однако они могут найти применение в производстве антикоррозионных покрытий, антиокислительных и полифункциональных присадок к смазочным маслам, в консервационных составах, в качестве флотореагентов. Смолы являются источником углеводородных фракций, обладающих высокой биологической активностью (терпеновые и стериновые соединения). Благодаря своим свойствам, компоненты экстракционных смол могут найти широкое применение в медицине, косметологии, сельском хозяйстве.

Гуминовые вещества содержатся в больших количествах (до 70 % на органическое вещество). Они находят применение в качестве биостимуляторов в растениеводстве и животноводстве, в производстве высокоактивных и недорогих комплексных гуматных удобрений и материалов для рекультивации земель, при производстве сорбционных и ионообменных материалов для очистки сточных вод, дезактивации радиоактивных вод, используются для извлечения металлов из бедных руд, для регулирования реологических свойств водных суспензий и растворов при бурении скважин и т.д.

Твердый остаток угля после извлечения битумов является сырьем для полукоксования, газификации, ожижения, энергетики, а также для получения редких элементов, строительных материалов, недорогих адсорбентов, ионообменных материалов.

Кварц и полевой шпат представляет интерес для всех отраслей промышленности, где требуется маложелезистое кварцевое сырье в тонком измельчении.

Выводы

1. Разработанная схема позволяет разделить уголь на фракции, отличающиеся количественным и качественным составом.
2. Тяжелая фракция, небольшая по количеству, концентрирует в своем составе минеральные соединения, оставшиеся в угле после гравитационного обогащения.
3. Подавляющая часть органических компонентов угля (битумов и гуминовых кислот), включая наиболее ценную восковую часть битумов, сосредоточена в легкой фракции, наибольшее по количеству. Смолистые вещества, в основном, переходят в состав плавающей фракции, что свидетельствует об обессмоливании битумов, протекающем в процессе разделения угля по выбранной схеме.
4. Потери гуминовых кислот с техногенной водой вызваны присутствием в их составе водорастворимых соединений.
5. Технологические перспективы, связанные с извлечением из угля дефицитных восков, может иметь легкая фракция, которая содержит больше восковых веществ, чем исходный уголь. Для подтверждения данного вывода требуется подробное изучение химического состава образующихся продуктов и их химико-технологических характеристик.

Литература

1. Белькевич П.И., Голованов Н.И. Воск и его технические аналоги. Минск: Наука и техника, 1980. 176 с.
2. Носкова Л.П., Сорокин А.П. Активация процесса экстракции торфяного воска методом алкилирования // Химическая технология. 2018. Т. 19. № 6. С. 275-281.
3. Гуминовые вещества в биосфере / Под ред. Д.С. Орлова. М.: Наука, 1993. 238 с.
4. Носкова Л.П. Гуминовые вещества бурого угля Сергеевского месторождения // Химия в интересах устойчивого развития. 2009. Т. 17. № 1. С. 61-65.
5. Смолы и твердого остатка (минеральная часть + нерастворимый высокомолекулярный остаток): Жеребцов С.И. Экстракционные технологии и продукты переработки бурых и некондиционных углей // Уголь. № 7 (999). С. 63-66.

ПОВЕДЕНИЕ ЗОЛОТА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА БУРЫЕ УГЛИ В ЭКСПЕРИМЕНТЕ И В ГИПЕРГЕННЫХ УСЛОВИЯХ В ПРОЦЕССЕ ЭРОЗИИ И ПРИ ВСКРЫТИИ ИХ НА МЕСТОРОЖДЕНИЯХ. ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

А.П. Сорокин^{1,2}, amurnc@ascnet.ru, В.М. Кузьминых¹, А.А. Конюшок^{1,2}

¹ АмурНЦ ДВО РАН, г. Благовещенск

² ИГиП ДВО РАН, г. Благовещенк

Введение

Проблема золотоносности (металлоносности) угленосных бассейнов, масштабное изучение которой было начато на рубеже последних столетий, привела к открытию более чем 100 месторождений углей с аномальными содержаниями золота, достигающих десятков граммов на тонну [7- 9]. В тоже время эти исследования позволили увидеть необычайную глубину и сложность этой проблемы, требующая решения целого ряда вопросов: выделение площадей перспективных на выявление золотосодержащих углей, разработку способов определения содержания металла, выявления условий миграции и взаимодействие с органическими веществами гуматовой природы. И наконец, возможности разработки технологии извлечения и, как выявляется, кроме золота, других ценных, часто присутствующих в углях редких металлов и редкоземельных элементов.

Исследования в этом направления ведутся в России, Китае, Великобритании, Казахстане, Болгарии и других странах. Амурский научный центр (АмурНЦ) и Институт геологии и природопользования (ИГиП) ДВО РАН системно приступил к этим работам в начале текущего столетия. Авторами разработаны принципы прогнозно-поискового комплекса оценки перспективных площадей в угленосных бассейнах Дальнего Востока с благородно- и редкоземельным оруденением, разработаны методы определения золота из бурых и каменных углей из дыма, предложены новые подходы к технологии извлечения золота из углей. При этом, разработанные технологии не имеют аналогов по рентабельности и доступности в рамках существующих технологий сжигания углей в промышленных масштабах [2, 3, 9].

В последние годы всесторонний подход к решению вопросов переноса, накопления и перераспределения золота при диагенезе бурых углей Зейско-Буреинского бассейна, позволили значительно продвинуться в понимании распределения золота в углях на ранних стадиях катагенеза в последующих процессах деструкции, связанных с тектоническими движениями или вскрытии угля в процессе эксплуатации месторождения. Принято считать, что при подготовке угля к анализу золото при температуре 300-400 °C [7] преобразуется в газовую фазу путем деструкции комплексных соединений с лигандами карбонильной или гидроксильной группы и улетучивается [1]. Нам представляется, что наноразмерное золото и его металлоорганические комплексы содержатся в поровом пространстве в угле в составе газово-жидких включений, а металлическое золото – в трещинах и в межминеральном пространстве и улетучивание его происходит из вскрывшихся пор с наноразмерным золотом. Ранее, по результатам экспериментов, проведенных в АмурНЦ ДВО РАН, было установлено, что содержание его в составе соединений, улетающих с дымом при сгорании угля Ерковецкого месторождения (Амурская область), достигает 75% [6].

Проведение экспериментов

С помощью серии экспериментов авторами смоделировано поведение золота в углях в гипергенных условиях при температурах до 140°C.

Серия 1. Экстракция золота из угля паром (рис. 1).

Цель. Доказательство факта существования подвижных форм золота в микропорах угля и их способность взаимодействовать с водяным паром в виде летучих соединений.

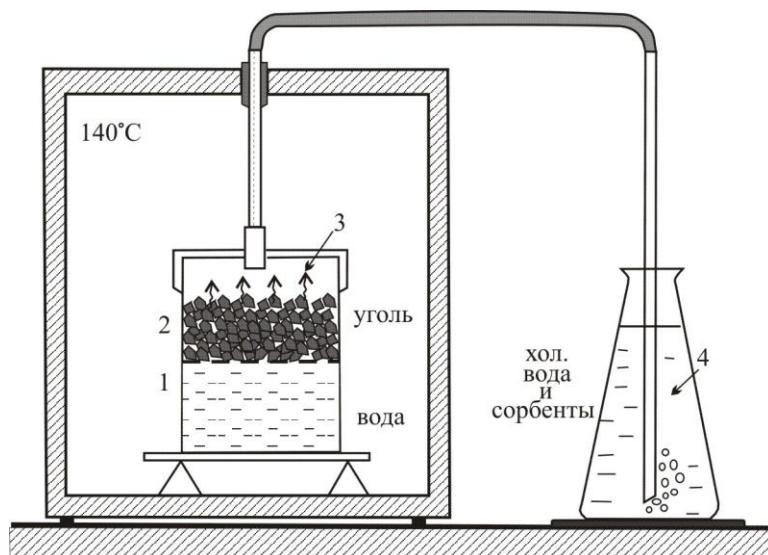


Рис. 1. Состав установки: 1 – кипящий слой воды (200 мл); 2 – навеска угля (250 г) крупностью 6-10 мм; 3 – пар, насыщенный золотом; 4 – охлаждаемый сосуд с сорбентом (смесь активированного угля, гидроокиси и закиси железа).

Методика. Сосуд с углем и водой нагревали до $T = 135\text{--}140^{\circ}\text{C}$. Нагревание продолжали до полного испарения воды. Образующийся водяной пар через выходной патрубок поступал в другой сосуд со смесью воды и сорбентов. Длительность опытов составила около 4 часов. В эксперименте золото в угле переносилось водяным паром в виде летучего соединения в другой сосуд, в котором осаждалось на сорбентах, представленного смесью активированного угля и гидраты закиси железа. В таблице 1 приведены усредненные результаты экспериментов.

Таблица 1 – Результаты улавливания золота после переноса его потоком пара из угля в колбу с сорбентом

| Исходное содержание (количество) золота в угле, мг/кг (мг) | Конечное содержание золота в угле, мг/кг | Уловлено золота сорбентом, мг | Уловлено золота сорбентом, % от исходного |
|--|--|-------------------------------|---|
| 2,0 (0,5) | 0,1 | 0,2 | 40 |

Серия 2. Воздействие на поры в углях воздухом под давлением (рис. 2).

Цель. Доказательство существования свободных газов в порах угля.

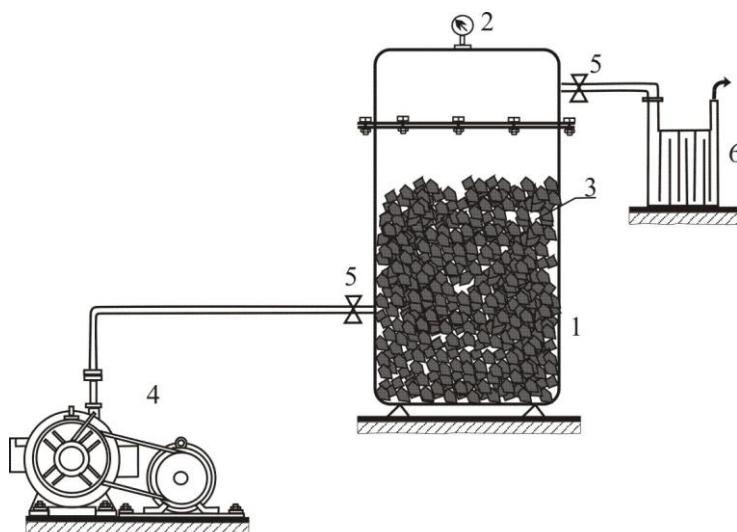


Рис. 2. Состав установки: 1 - герметичный баллон емкостью 10 л; 2 – манометр; 3 - дробленый кусковой уголь крупностью около 10 мм; 4 – компрессор; 5 – пропускные краны; 6 – сосуд с 10% раствором «царской водки».

Методика. В баллон загружался дробленый уголь в количестве 1 кг с исходным содержанием золота 1,15 мг/кг. Затем компрессором в него закачивался воздух до давления в 6 атм и уголь выдерживался под этим давлением в течение 20 часов. Этого времени, по допущению авторов, достаточно для проникновения воздуха в трещины и поры в угле. После выдержки угля под давлением, в течение 4 часов воздух небольшими порциями выпускали из баллона и барботировали его через 10% раствор царской водки. Процедуру с закачкой воздуха и постепенным выпуском его через раствор повторили пять раз, а раствор из колб сливал и производили его анализ на содержание золота пробирным и атомно-абсорбционным методами. Содержание золота в растворах по обоим методам получились довольно близкими - от 0,015 до 0,037 мг/л. Таким образом, было установлено, что после выдержки углей под давлением при комнатной температуре и затем снижении давления происходит раскрытие пор, смешение их содержимого с воздухом и переход летучих соединений золота из углей в раствор в количестве от 1,3 до 3,5% от его исходного содержания в угле.

Серия 3. Доказательство факта миграции соединений золота из бурого угля с течением времени.

Цель. Моделирование условий летучести золота из углей при нагреве, имитирующих условия хранения угля на открытой для солнца площадке, т.е. в гипергенных условиях.

Методика. Для исследования была собрана установка, состоящая из герметично закрывающегося металлического цилиндра, емкостью 2,5 л, внутрь которого закладывали 1 кг бурого угля из Ерковецкого месторождения с крупностью кусков до 10 мм, смешанным с 20 г тонко растертого химически чистого активированного угля. Цилиндр помещали в термостат, с температурой 60 °С и смесь выдерживали в течение 5 суток. После отключения термостата и остывания цилиндра при комнатной температуре содержимое рассеивали на сите 0,5 мм и тонкую фракцию, состоящую из мелкого активированного угля, ранее не содержащего золота, анализировали пробирным способом. В результате в активированном угле обнаружено золото в количестве 1,8 мг/кг, что свидетельствует о его переходе из бурого угля в активированный.

Серия 4. Факторы трансфера летучих соединений золота из бурого угля под воздействием нагревания угля на воздухе.

Цель. Трансфер золота из бурого угля в вещество с высоким содержанием углерода.

Методика. Эксперимент был повторен при несколько измененных условиях: Ерковецкий уголь весом 1 кг и крупностью 10 мм помещали в стальной цилиндр, закрыв сверху стальной сеткой (0,7 мм) на которую уложили слой таблеток активированного угля весом 30 г. Таблетки не касались испытуемого угля. Затем цилиндр поместили в термостат на 10 суток при температуре 60 °С. По истечении времени и остывания цилиндра таблетки активированного угля были подвергнуты пробирному анализу и в них установлено содержание золота в количестве 3,8 мг/кг. Таким образом, было установлено, что активированный уголь в таблетках, размещенный над слоем угля, адсорбировал больше золота. То есть, образующиеся в процессе опыта комплексные соединения золота обладают повышенной летучестью. Поскольку адсорбционная способность активированного угля значительно превышает адсорбционную активность бурого угля, происходит перемещение летучих органических соединений золота из бурого угля на активированный уголь. Анализ угля, оставшегося после опытов в цилиндре, показывает полное отсутствие в нем металла, хотя до эксперимента содержание его в угле составляло 1,15 мг/кг.

Серия 5. Количественное определение потерь золота в углях при его хранении.

Цель. Определить потери золота в углях при хранении на открытом воздухе.

Вскрытие угольных пластов происходит в результате их разрыва при тектонических нарушениях, в процессе эрозионных процессов и эксплуатации. Они разрушают трещинно-поровые системы и способствуют миграции в атмосферу, содержавшихся в них газов.

Методика. Наличие газов в породах угольных пластов было доказано авторами экспериментально по разнице его содержания в исходных углях (после вскрытия в эксплуатационном разрезе) и при длительном (от нескольких месяцев до 6 лет) хранения на открытом воздухе (табл. 2).

Таблица 2 – Снижение содержания золота в зависимости от срока хранения на воздухе.

| Номера проб* | Содержание, мг/кг | | Доля снижения содержания, % % |
|--------------|-------------------|----------|-------------------------------|
| | Исходное | Конечное | |
| Ер 5/8 | 8,9 | 1,69 | 81 |
| Ер 7/1 | 5,65 | 1,07 | 81 |
| Ер 8/4 | 5,52 | 0,26 | 95 |
| Ер 9/2 | 6,95 | 5,14 | 26 |
| Ер 9/3 | 2,9 | 0,41 | 86 |
| Р 2–2 | 3,1 | 0,124 | 96 |
| Р 2–4 | 11,4 | 0,91 | 92 |
| Р 2–5 | 7,41 | 1,11 | 85 |
| Бор 2–4 | 5,4 | 1,83 | 66 |

Примечание. *Месторождения: Ер – Ерковецкое, Р – Райчихинское, Бор – Бородинское.

Как показали дальнейшие эксперименты, угли с большей выдержкой на открытом воздухе практически полностью потеряли золото, аналитически определенное в них в начале хранения. Исследование причин этого явления показывает наличие трансформаций состояния, которые испытывает как уголь[10], контактирующий с воздухом и влагой, так и примеси металлов и, в частности, золото, подвергающееся воздействию химических соединений, выделяющихся при выветривании гуматов и других промежуточных органических веществ в углях.

Эти процессы на воздухе протекают неизмеримо быстрее, чем внутри угольных пластов, за счет кислорода и влаги из атмосферы. Результатом этих процессов, может быть образование металлоорганических летучих соединений золота в виде метилатов, которые придают ему необычайную подвижность и очень быстрый его переход из угля в атмосферу.

Улетучивание золота из угля в процессе его хранения на открытом воздухе подтвердили также эксперименты по его сорбции гуматными растворами из добывого угля Ерковецкого и Райчихинского буроугольных месторождений и выдержанного на открытом воздухе более года. Установлено, что сорбция золота гуматными растворами из свежего угля происходит более полно и с большой скоростью, в то время как из окисленных выветрелых углей практически никакого перехода золота в раствор не происходит.

Обсуждение результатов

Вышеприведенные результаты экспериментов во многом дополняют знания по проблеме «золото в углях», показывают многообразие его форм в поровом и межпоровом пространстве. Разрушение пор с содержащимся в них нанозолотом на глубине, в условиях разрывной тектоники, способствует обогащению золотом отдельных горизонтов угля, обогащенным битумом и чистым углеродистым веществом (гуматами). Этот процесс протекает за счет повышенных адсорбционных свойств угольных слоев, обогащенных углеродистым веществом, в угленосных пластах. И, наконец, никем ранее не отмеченная поверхностная потеря концентраций золота, доказана экспериментально. С учетом этого, авторами разрабатываются новые способы извлечения золота из углей, подтвержденные патентами [3-5]:

В последнем из них [5] рассмотрен способ извлечения золота из дробленого угля путем пропускания через слой угля водяного пара при 135-140 °С и дальнейшей очистки насыщенного золотом пара в емкости с холодной водой. Улавливание золота проходит с достигнутой полнотой 40% от исходного.

Предлагаемые в патентах способы в корне отличаются от повсеместно используемых золотодобывающей индустрией способов и приемов. Поскольку при формировании золотого оруденения угольных пластов происходят химические преобразования форм нахождения значительной доли золота с участием органических веществ и получением устойчивых соединений золота, обладающих свойством летучести, а также растворимости в растворах фульвокислот, использование этих новых свойств соединений делает легкой и доступной саму технологию извлечения этой части золота. Этим безусловно можно воспользоваться, чтобы извлечь хотя бы эту часть золота, поскольку для этого не нужны никакие дополнительные

капитальные затраты и химические реагенты. Практически все осуществимо на действующей ТЭЦ без вмешательства в текущий процесс сжигания угля в топках.

При этом, необходимо выполнять обязательные условия: уголь должен быть свежедобытым (не более 2-3 недели после извлечения из забоя), а также уголь не должен обильно орошаться водой. Это связано с тем, что летучие и растворимые соединения золота улетучиваются из угля и рассеиваются в атмосфере и в орошающей воде после вскрытия угольного пласта и доступа в него атмосферного кислорода и воды.

Выходы

Предложенные разработки не являются окончательными и неизменными. Возникает вопрос о том, может ли процесс, происходящий в момент вскрытия угольного пласта, быть продлен еще на какую-то большую глубину прохождения реакции, приводящей к образованию растворимого соединения золота и этим увеличить выход извлекаемого данным способом золота? То есть необходимо изучить ход быстро протекающих реакций в момент вскрытия пласта, а также возможность влияния на эти реакции в нужном направлении. Предпосылки такой возможности подтверждаются некоторыми тестовыми опытами, доказывающими возможность увеличения выхода извлекаемого золота, например, добавками перекиси водорода при измельчении угля. Существуют также вопросы термической устойчивости летучих соединений золота при сжигании углей, а также возможные реакции синтеза летучих соединений при сухом измельчении угля и при воздействии газов от сжигания угля (особенно CO) на мельчайшие частицы металлического золота.

Таким образом, достигнутые результаты служат источником информации и ступенькой, опираясь на которую можно развивать дальнейшие исследования и получать новые знания о процессах, непрерывно происходящих в отложениях торфа и углей на протяжении миллионов лет.

Литература

1. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Баранова Н.Н. (1984) Об устойчивости фульвокислот природных вод в гидротермальных условиях. Геохимия (2), 279-283.
2. Кузьминых В.М., Сорокин А.П. Миграция и накопление золота при гипергенных процессах // Вестник ДВО РАН, 2004. № 2. С. 113-119.
3. Пат. 2398033 Российская Федерация, МПК C 22 B 11/00, 1/02, 3/24. Способ извлечения золота из бурых и каменных углей / Кузьминых В.М., Сорокин А.П., Чурсина Л.А.; заявитель и патентообладатель Амурский научный центр ДВО РАН. - № 2009103794/02; заявл. 04.02.2009; опубл. 27.08.2010, Бюл. № 24. - 5 с.
4. Пат. 2607112 Российская Федерация, МПК C 22 B 11/00, 3/04, 7/00. Способ извлечения золота из золошлаковых отходов / Кузьминых В.М., Сорокин А.П., Чурсина Л.А.; заявитель и патентообладатель Амурский научный центр ДВО РАН. - № 2014130607; заявл. 22.07.2014; опубл. 10.01.2017, Бюл. № 1. - 5 с.
5. Пат. 2634835 Российская Федерация, МПК C 22 B 11/00, 7/00. Способ извлечения золота из бурых и каменных углей / Кузьминых В.М., Сорокин А.П., Чурсина Л.А., Борисов В.Н.; заявитель и патентообладатель Амурский научный центр ДВО РАН. - № 2016123510; заявл. 14.06.2016; опубл. 03.11.2017, Бюл. № 31. - 1 с.
6. Рождествина В.И., Сорокин А.П., Кузьминых В.М., Киселева А.А. Золото в системе бурый уголь и продукты его горения (зола, дым) // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых, 2011. № 6. С. 148-155.
7. Середин В.В. Распределение и условия формирования благороднометалльного оруденения в угленосных впадинах // Геология рудных месторождений. 2007. Т. 49. № 1. С. 3-36.
8. Сорокин А.П., Кузьминых В.М., Рождествина В.И. Золото в бурых углях: условия локализации, формы нахождения, методы извлечения // Доклады Академии наук, 2009. Т. 424. № 2. С. 239-243.
9. Сорокин А.П., Рождествина В.И., Кузьминых В.М., Жмодик С.М., Аношин Г.Н., Митькин В.Н. Закономерности формирования благородно- и редкометалльного оруденения в кайнозойских угленосных отложениях юга Дальнего Востока // Геология и геофизика. 2013, Т. 54. № 7. С. 876-893.
10. Mastalerz Maria, Solano-Acosta Wilfrido, Schimmelmann Arndt, Drobniak Agnieszka. Effects of coal storage in air on physical and chemical properties of coal and on gas adsorption // International Journal of Coal Geology. 2009. V. 79. P. 167-174.

МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КАССИТЕРИТА И ВОЛЬФРАМИТА ПРАВОУРМИЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ВОЗМОЖНОСТЬ ИХ КОМПЛЕКСНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ РУДЫ

Чикишева Т.А.^{1, 2, 3}, chikishevatyana@mail.ru, Прокопьев С.А.^{1, 2, 3}, Карпова А.Г.^{1, 2},
Прокопьев Е.С.^{2, 3}, Дёмин И.А.²

¹ ПК «Спирит», Иркутск, Россия

² Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия

³ Институт земной коры СО РАН, Иркутск, Россия

Основные запасы олова в России сосредоточены на востоке страны. Правоурмийское оловорудное месторождение – одно из перспективных месторождений олова. Попутно из руд месторождения может добываться вольфрам.

Минералогические исследования лежат в основе изучения вещественного состава, структуры, текстуры, выбора направлений и методов подготовки сырья к переработке, технологий обогащения и металлургии [1].

Изучение вещественного состава руд, характера минеральных ассоциаций, размеров кристаллов и агрегатов минералов имеет определяющее значение в создании оптимальной технологии переработки минерального сырья, обеспечивающей, в свою очередь, высокую комплексность, вплоть до безотходного использования его. Минералого-технологические и промышленные классификации руд позволяют на основе параметров вещественного состава прогнозировать схемы и результаты обогащения [2].

Правоурмийское оловорудное месторождение в административном отношении расположено в Верхнебуреинском районе Хабаровского края на правом берегу верховья реки Урми в 40 километрах южнее трассы БАМ.

Рудное поле месторождения сложено породами позднемелового баджальского вулкано-плутонического комплекса. Основными продуктивными образованиями рудной зоны являются кварц-топазовые грейзены.

Объектом исследований являлась технологическая проба оловосодержащей руды, отобранная на Правоурмийском месторождении. Изучение минералого-технологических особенностей было выполнено в отделе комплексного использования минерального сырья института земной коры СО РАН совместно с ООО ПК «Спирит».

Минеральный состав руды и количественная оценка содержаний каждого минерала были определены с помощью методов оптической микроскопии с применением рентгеновских методов в соответствии с методиками Научного совета по методам минералогических исследований (НСОММИ).

Рудная минерализация отмечается в виде прожилково-вкрапленных и гнездовидных выделений кассiterита, арсенопирита и лёллингита. Размер отдельных зёрен рудных минералов - до 5,0 мм, видимая мощность скоплений - до 60 мм. Касситерит (рисунки 1а, 1б) наблюдается в виде ксеноморфных зерен, их гнездовидных скоплений, реже отмечаются кристаллы пирамидально-призматического облика. Размер зерен от 0,01 до 10,0 мм, с преобладанием в интервале 0,1 – 0,5 мм, мощность видимых выделений до 10,0 мм. Касситерит находится в тесном срастании с кварцем, топазом, турмалином, арсенопиритом и лёллингитом.

Вольфрамит, который является попутным ценным компонентом руды ассоциирует с минералами мышьяка - арсенопиритом и лёллингитом (рис. 2). Для вольфрамита характерны шестоватые кристаллы, их сростки, неправильной формы зерна. Размер выделений от 0,02 до 1,0 мм, в основном десятые доли миллиметра.

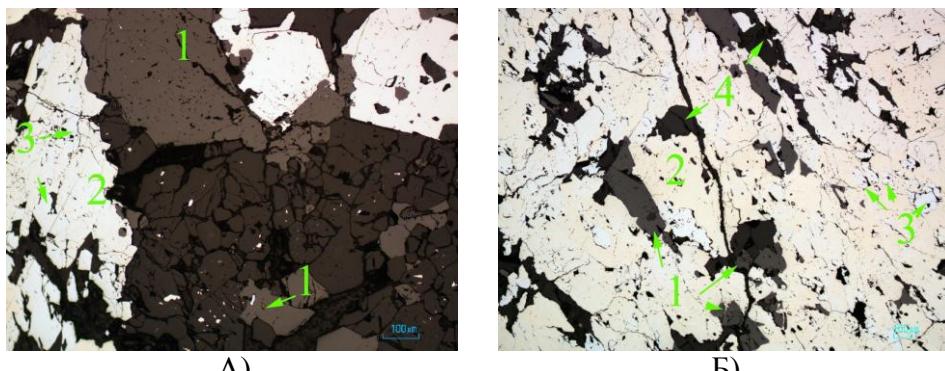


Рис. 1. А - касситерит (1) в срастании с арсенопиритом (2) и лёллингитом (3), б - тесное срастание касситерита (1) с арсенопиритом (2), лёллингитом (3), топазом (4). Полированый шлиф. Николи.

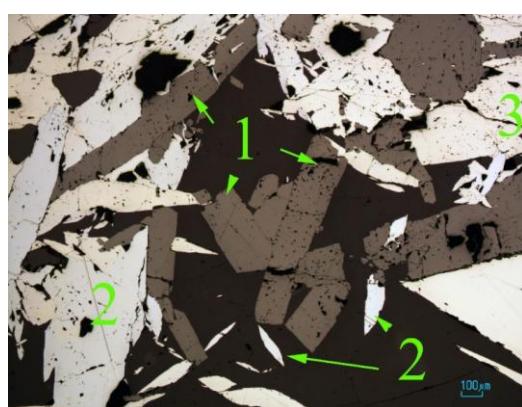


Рис.2. Микрофотография призматических зерен вольфрамита (1), которые находятся в тесном срастании с копьевидными выделениями лёллингита (2), арсенопиритом (3) и кварцем (чёрное). Полированый шлиф. Николи.

Оптико-минералогический анализ дроблённого материала был выполнен на материале пробы исходной руды, измельчённой до крупности менее 2 мм.

В результате проведения минералогического анализа установлено, что на долю касситерита приходится 1,37 % пробы. Содержание вольфрамита составило 0,04 % (таблица 1).

Таблица 1 – Минеральный состав

| Минерал | Содержание, % |
|------------------------|---------------|
| Касситерит | 1,37 |
| Станнин | ед.зн. |
| Вольфрамит | 0,04 |
| Самородный висмут | ед.зн. |
| Арсенопирит, лёллингит | 4,82 |
| Сульфиды меди | 1,26 |
| Кварц | 23,69 |
| Полевые шпаты | 0,73 |
| Группа слюд | 2,49 |
| Топаз | 14,92 |
| Турмалин | 3,74 |
| Флюорит | 0,98 |
| Пироксен | 0,04 |
| Циркон | ед.зн. |
| Титанит | ед.зн. |
| Гидроксиды железа | 0,65 |
| Скородит | ед.зн. |
| Обломки пород | 45,20 |
| Итого: | 99,93 |

Касситерит является хрупким минералом и при измельчении руды раскалывается на зёरна неправильной формы (рис.3а), редко у обломков частично сохраняются кристаллические грани. Касситерит в дроблённой руде отмечается как в виде свободных зёрен, так и в сростках различного качества (таблица 2). Вольфрамит (рис.3б) за счет наличия у него совершенной спайности легко поддается разрушению. В дроблённой руде он в основной массе отмечается в виде свободных зёрен таблитчатой формы.

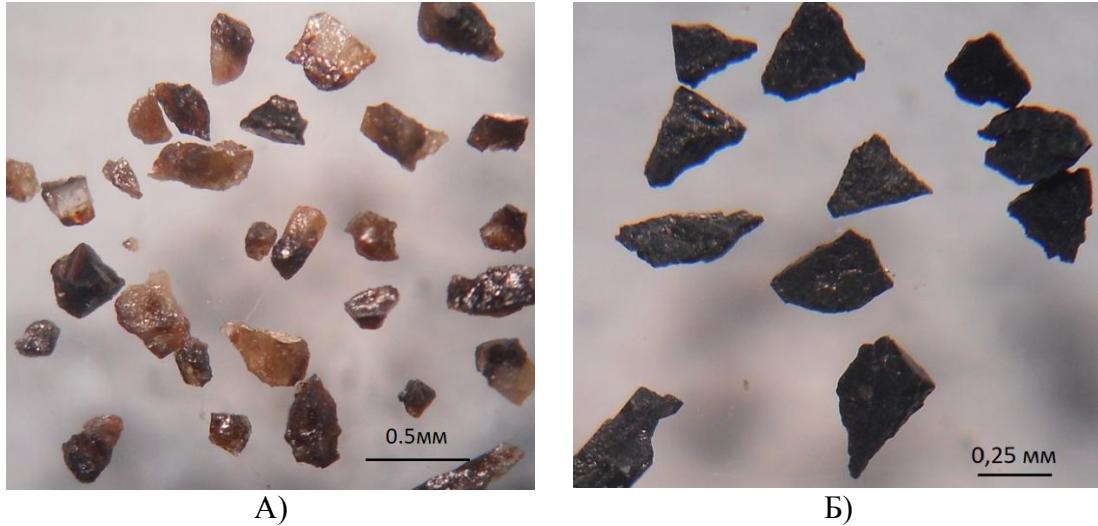


Рис.3. «Свободные» зёрна касситерита.

Для наиболее полного извлечения ценного компонента из руды необходимо его максимальное освобождение от срастаний с другими минералами. В результате проведения минералогического изучения установлено, что зёरна касситерита в пробе руды, измельченной до крупности менее 2 мм, в целом раскрыты, т.е. основная масса касситерита в дроблённой руде встречается в виде свободных зёрен, что является благоприятным фактором для достижения его максимального извлечения. Полное раскрытие касситерита достигается в крупности менее 0,071 мм.

Помимо касситерита олово на Правоурмийском месторождении содержится в сульфостаннатах железа – станнине, моусоните, станноидите. Они встречаются в рудах месторождения в подчинённом количестве. В данной пробы руды в аншлифах был отмечен только станнин. Станнин (рис.4) образует ксеноморфные выделения, размером до 0,1 мм и находится в сростках с арсенопиритом и лёллингитом в ассоциации с сульфидами меди – халькопиритом и борнитом.

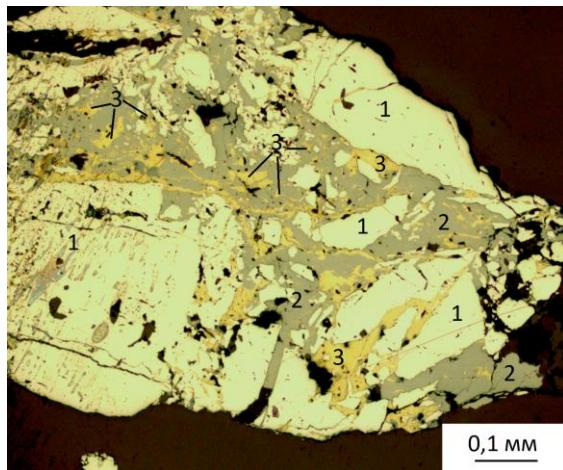


Рис. 4. Микрофотография зерна арсенопирита (1) в срастании со станнином (2) и халькопиритом (3).
Фрагмент брикетного шлифа.

Изучение контрастности свойств минералов проводится для технологической оценки изучаемых проб путем установления крупности минеральных зерен, определения минерального состава и выявления по справочным данным его основных технологических свойств – плотности и удельной магнитной восприимчивости.

Кассiterит и вольфрамит, которые являются ценными компонентами изучаемых проб, имеют значительно более высокую степень контрастности гравитационных свойств, что может быть использовано при их первичной концентрации. За счет их относительно высокой плотности (кассiterит 6,8-7,1 г/см³, вольфрамит – 6,7-7,51 г/см³) они легко отделяются от породообразующих минералов гравитационными методами. Наряду с кассiterитом и вольфрамитом в черновой гравиоконцентрат будут извлекаться арсенопирит с лёллингитом и сульфиды меди.

Для получения оловянного концентрата, соответствующего требованиям к сырью, арсенопирит и сульфиды меди могут быть извлечены из чернового концентрата при помощи методов флотации.

Станнин, как и другие сульфостаннаты железа, при проведении флотации будет извлекаться в сульфидные продукты по причине его тесной ассоциации с халькопиритом, борнитом и арсенопиритом. Так как крупность станнина в основном не превышает 0,1 мм, его извлечение из сульфидного продукта флотации возможно при помощи доизмельчения и селективной флотации станнина.

Заметны некоторые различия в магнитной восприимчивости минералов. Вольфрамит может быть выделен с применением магнитной сепарации, однако наряду с ним в магнитные концентраты будут извлекаться турмалин, биотит и окисленные обломки породы и породообразующих минералов, которые будут снижать качество вольфрамового концентрата.

Таким образом, можно сделать вывод, что комплексное извлечение ценных минералов из руды необходимо и возможно при оптимизации технологической схемы.

Литература

1. Башлыкова Т.В. Технологические аспекты рационального недропользования: Роль технологической оценки в развитии и управлении минерально-сырьевой базой страны / Т.В. Башлыкова, Г.А. Пахомова, Б.С. Ладогов и др.; Под науч.ред. Ю.С. Карабасова. – М.: МИСиС, 2005. – 576 с.: ил.
2. Кушпаренко Ю.С. Минералогическая технология – новое направление изучения вещественного состава минерального сырья. – М.: 1997. – 40с.

СОСТАВ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БИТУМИНОЗНЫХ УГЛЕЙ СВОБОДНОГО БУРОУГОЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В СВЯЗИ С ЕГО КОМПЛЕКСНЫМ ОСВОЕНИЕМ

Крапивенцева В.В., ver.krap@yandex.ru

Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косягина ДВО РАН, Хабаровск

Буроугольное месторождение Свободное расположено в восточной части Пикано-Сергеевской угленосной площади Зейско-Буреинского бассейна [5 и др.].

Промышленно угленосными на месторождении являются нижнемиоценовые отложения бузулинской свиты [8]. Условия формирования этих отложений в пределах Зейско-Буреинского бассейна и, в частности, на рассматриваемом месторождении подробно рассмотрены в ряде опубликованных работ [2, 5, 8 и др.]. Петрографический состав этих углей и их качественная характеристика впервые были изучены автором при проведении поисковых и детальных геологоразведочных работ на площади около 300 км² в северо-западной части месторождения [1, 2, 4, 8 и др.]. Однако многие вопросы по вещественно-петрографической классификации этих углей и с применением новых ГОСТов оставались спорными [3, 4, 6].

По результатам обобщения и уточнения данных ранее проведенных автором петрографических исследований по 49 буровым скважинам и 11 профилям получены новые данные о составе и распределении битуминозных углей групп сапрогумолитов (класса сапрогелитолитов) и сапропелитов (классов гелито-сапропелитов и собственно сапропелитов) по классификации А.И. Гинзбург [6]. По ГОСТ 9414.1-94 угли группы сапропелитов отнесены к группе липитов.

Основное внимание было уделено уточнению по новым ГОСТам вещественно-петрографической классификации этих углей и распределению в составе промышленно значимого угольного пласта II битуминозных углей классов гелито-сапропелитов (гелито-альгитов) и собственно – сапропелитов (альгитов) [3, 4, 6]. Угли этих классов и их распределение по площади месторождения ранее не рассматривались и относились в разные годы либо к сапрогелитолитам или к липоидолитам [1, 2, 4 и др.].

К гелито-альгитам отнесены битуминозные угли в которых сапро-десмит и витро-сапродесмит (сапропелевая основная масса) составляют 25-50 %, а в альгогелитах их содержание изменяется от 50 до 75 %.

По изученным буровым скважинам по 11 профилям угли пласта II залегают на глубине от 43 до 112 м с изменением общей мощности пласта от 1,5 до 17,9 м. Глубина залегания пласта II по падению в направлении с севера на юг чаще возрастает. На юге разведенной площади месторождения (от профилей 22-23 к югу) пласт II расщепляется на пласты I, II^a, II^b и III.

Суммарное содержание углей классов гелито-альгитов и альгитов в составе пласта II изменяется на изученной площади от 8,8 до 70,4 %. Угли классов гелитолитов и, частично, микстогумолитов (витритов, кларитов и тримацеритов по ГОСТ 9414.1-94) в составе пласта II содержатся в количестве от 27,8 до 100 %.

Основные области распространения углей классов гелито-альгитов и альгитов приурочены к юго-западной, центральной и юго-восточной площадям месторождения. Содержание альгитов в составе пласта II достигает на юго-западе месторождения 62 %, а вместе с гелито-альгитами – 66,1 % (по скв. 633). Общая площадь их распространения составляет около 20 км² в контуре их содержаний от 30 до 66 %.

В центральной части изученной площади содержание углей группы сапропелитов в пласте II достигает 69,4 % (по скв. 626), а общая площадь их распространения в контуре содержаний от 40 до 69,4 % условно достигает около 10 км². На юго-востоке изученной

площади (ограниченной профилями 15-15 и 23-23 и XIII-XIII – XV^a-XV^a) суммарное содержание гелито-альгитов и альгитов в составе пласта II изменяется от 34,5 (скв. 646) до 70,4 % (по скв. 721). Площадь их распространения в контуре изолиний их содержаний от 30 до 70 % занимает около 5 км², возможно и более.

Таким образом, общая площадь распространения битуминозных углей группы сапропелитов (липтилов по ГОСТ 9414.1-94), до некоторой степени условно, составляет 35-40 %. На остальной части изученной площади в углях классов гелитолитов, микстогумолитов и сапрогелитолитов (витритов, кларитов и тримацеритов) водорослевые мацералы и сапро-витродесмит (сапропелево-гумусовая основная масса) присутствуют соответственно в количестве до 10 и от 10 до 25 %. Их содержание в составе пласта II по площади месторождения по разным пластопересечениям установлено в контуре от единиц до 30 %. Обычно отмечается закономерный переход от гелитолитов (витритов и кларитов) к сапрогелитолитам (альго-гелитам) и далее к гелито-альгитам и альгитам.

Мацеральный состав углей выделенных классов углей и их качественная характеристика изучены достаточно детально [1-4, 8 и др.], но в данном сообщении они не рассматриваются.

Ранее также было установлено определенное сходство миоценовых битуминозных углей ряда буруугольных месторождений Среднеамурского осадочного бассейна группы 2Б, в том числе и Ушумунского и бурых (1Б) углей месторождения Свободного [1, 2, 4 и др.]. Наличие сапропелевого вещества в их составе, установленного микроскопически и обусловившего их битуминозность, подтверждено также повышенными содержаниями выхода летучих (V_{daf}), водорода (H_{daf}), высшей теплоты сгорания (Q_3^{daf}) и выхода первичной смолы [1-4, 6, 7, 8].

В последнее время в ИНГГ СО РАН (Новосибирск) проведено изучение геохимии органического вещества миоценовых и олигоценовых углей и глин Ушумунского буруугольного месторождения, включающее измерение отражательной способности витринита (R^o , %) с установлением градаций катагенеза, определение Сорг., пиролиз и групповой состав битумоидов, подтвердившее наличие аквагенного РОВ и керогена II группы в углях и глинах, обогащенных сапропелевым ОВ, обусловивших их повышенную битуминозность. Кроме того, эти исследования подтверждают высокий углеводородный, а при данных градациях катагенеза (ПК₁- ПК₃) газовый потенциал олигоцен-миоценовых отложений Ушумунского буруугольного месторождения [9].

Таким образом, проведенными исследованиями установлено, что битуминозные угли, в составе промышленного основного пласта II, подтверждают возможность и необходимость комплексного освоения бурых углей Свободного буруугольного месторождения.

Литература

1. Крапивенцева В.В. Сравнительная петрографическая и качественная характеристика классов углей основных буруугольных и каменноугольных месторождений Хабаровского края и Амурской области // Вопросы литогенеза юга Дальнего Востока. М.: Наука. 1977. С. 36-59.
2. Крапивенцева В.В. Особенности петрографического и качественного состава углей Свободного буруугольного месторождения // Вопросы литогенеза юга Дальнего Востока. М.: Наука. 1977. С. 60-77.
3. Крапивенцева В.В. Атлас типов углей Приамурья / под. ред. Г.Л. Кирилловой. Владивосток: Дальнаука, 2007. 312 с.
4. Крапивенцева В.В. Особенности состава битуминозных разновидностей углей Ушумунского и Свободного буруугольных месторождений Приамурья как нетрадиционных объектов и возможных источников углеводородного сырья для энергетики и химической промышленности будущего // Комплексное использование потенциала каменных и бурых углей и создание комбинированных экологически безопасных технологий их освоения: Всерос. конф. с междунар. участием: сб. докладов. – Благовещенск: АмурНЦ ДВО РАН, ИГиП ДВО РАН, 2017 г. С. 78-82.
5. Молодые платформы восточной окраины Евразии (глубинное строение, условия формирования и металлогенез) / науч. редактор чл.-корр. РАН А.П. Сорокин. Владивосток: Дальнаука, 2013. 366 с.
6. Петрографические типы углей СССР. М.: Недра, 1975. 248 с. (Колл. авт.: Гинзбург А.И., Богданова Л.И., Вырвич Г.Л., Волкова И.Б., Крапивенцева В.В. и др.).
7. Сорокин А.П., Савченко И.Ф., Носкова Л.П., Кузьминых В.М., Конюшок А.А., Римкевич В.С., Крапивенцева В.В. Комплексное использование каустобиолитов угольного ряда Дальнего Востока на основе инновационных технологий в области углехимии для получения конкурентоспособной продукции многоцелевого назначения // 108

- «Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых». 2018. № 1. С. 166-177.
8. Угольная база России. Т. V. Кн. 1. Угольные бассейны и месторождения Дальнего Востока (Хабаровский край, Амурская область, Приморский край, Еврейская АО). М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1997. 371 с.
9. Krapiventseva V.V., Timoshina L.D., Fomin A.N., Melenovsky V.N. Organic geochemistry of the coal-bearing strata of the Ushumunskoye field (Khabarovsk territory) // The 28th International meeting on organic geochemistry. Book of abstracts. IMOG - 2017. Italy, Florence. P208. <http://imog2017.org/wp-content/uploads/2017/04/130.pdf>, № эксп. закл. 8455.

УДК 553.96

ОПЫТ СИСТЕМАТИЗАЦИИ И АНАЛИЗА ТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БУРЫХ УГЛЕЙ РЯДА ОСАДОЧНЫХ БАССЕЙНОВ

С.В. Дугин, duservad@gmail.com

Амурский научный центр ДВО РАН, г. Благовещенск

ВВЕДЕНИЕ

Исторически угли большей частью считаются энергетическим сырьем, причем бурые угли, по сравнению с другими типами, не самого высокого качества из-за своей высокой зольности и низкой теплоты сгорания. В связи с этим, ТЭЦ стараются использовать угли с низкой зольностью, либо смешивать разные марки для повышения теплоты сгорания. В то же время интерес представляют высокозольные угли, так как зола содержит негорючие минеральные примеси, оставшиеся после выгорания, которые разделяются на две группы: внутреннюю (растительную) и внешнюю (минеральную). Внутренняя образуется в золе из минеральных остатков веществ растений, послуживших материалом для формирования данного топлива, а внешняя – состоит из минеральных примесей, не связанных с исходными растениями, а привнесенных извне [5].

Поэтому установление угольных бассейнов с различной зольностью представляет важную часть работ по изучению и разработке технологий извлечения ценных компонентов – благородных и редких металлов (БМ и РМ) и редкоземельных элементов (РЗЭ), которые могут содержаться в углях. Количество золы в различных видах твердого топлива варьирует в довольно широких границах – от 2 – 3 до 50% и больше [5]. Они используются также в сфере строительства как добавки к строительным материалам. Разрабатывают технологии получения из шлаков и золы кремния, алюминия и др..

Другим важным показателем для исследования углей считается такой параметр качества углей, как аналитическая (гигроскопическая) влажность, которая остается после высушивания угля и зависит только от его свойств. Она может быть использована как генетический показатель степени углефикации бурых углей [4].

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ И МЕТОДИКА

С целью изучения зольности и влажности в бурых углях в рамках данной работы были проанализированы технологические характеристики угля месторождений российских и некоторых зарубежных бассейнов, взятых из литературных источников [1, 2, 3, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12]. Рассмотрены Зейско-Буреинский, Подмосковный, Приморский, Канско-Ачинский, Восточно-Сибирский угольный район, Кузнецкий (КУЗБАСС) бассейны России. В качестве зарубежных бассейнов приведены Австралийская долина Латроб, Греческий Мегалополис, Испанские Пенароя и Арагон (табл.1).

Таблица 1 – Основные характеристики углей буроугольных месторождений.

| Страны | Бассейны | Характеристики | | | | | | |
|-----------|-----------------------------------|----------------|--------------------|-------------|-----------|------------|-----------|-----------|
| | | Q, МДж/кг | W ^a , % | C, % | H, % | A, % | S, % | V, % |
| Россия | Подмосковный | 25,12-31,4 | 4,3-24 | 54-75 | 2-6,3 | 20-47 | 1,3-8 | |
| Россия | Канско-Ачинский | 26,2-28,6 | 22-41 | 70,1-74,1 | 4,4-5,3 | 6-15,2 | 0,3-1 | 46-49 |
| | Восточно-Сибирский угольный район | 26,3-34,54 | 2-53,7 | 64-82 | 4,6-6 | 9,5-26 | 0,3-8,7 | 39-60 |
| | Кузбасс | 22,4-23,03 | 19-21 | 70,4-73,7 | 4,8-6 | 10-28 | 0,34-0,93 | 41-52 |
| | Зейско-Буреинский | 8,23-31,02 | 33-57,6 | 61,9-79,1 | 3-7,1 | 10-23 | 0,01-1,14 | 31,4-69,6 |
| | Приморский | 26,34-34,56 | 1,1-15,3 | 67-70 | 4-6,9 | 16,2-33,8 | 0,2-0,5 | 27-57 |
| Австралия | Долина Латроб | 25-29 | 48-70 | 65-70 | 4-5,5 | <4 | <1 | |
| Греция | Мегалополис | 5-8 | 37,25-50,41 | 38,73-39,88 | 1,66-3,35 | 33,4-40,51 | | |
| Испания | Пуэнтес | 9,76 | 40,8 | 62,38 | 5,51 | 21,2 | | 22,3 |
| | Мейрама | 8,2 | 53,81 | 64,52 | 6,1 | 14,5 | | 18,66 |

РЕЗУЛЬТАТЫ

Используя приведенные в таблице характеристики, была построена диаграмма, показывающая соотношение зольности и влажности бурых углей в различных бассейнах мира, благодаря которой можно анализировать их взаимозависимость для различных угольных бассейнов России и Зарубежья (рис. 1).

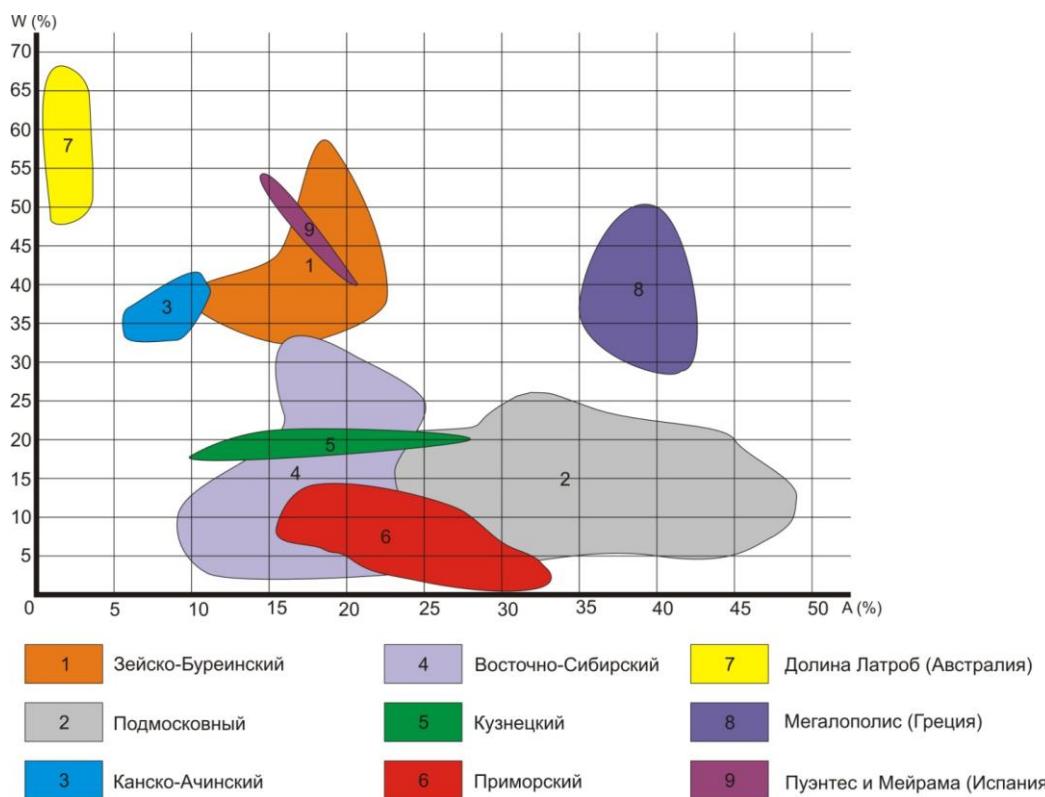


Рис.1. Диаграмма взаимозависимости влажности и зольности для различных угольных бассейнов.

В месторождениях России зольность бурых углей преимущественно находится в интервале от 15 до 27 %. В Зейско-Буреинском бассейне зольность находится в пределах от 10 до 23 %, в Подмосковном от 20 до 47 %, в Канско-Ачинском от 6 до 15,5 %, в Восточно-Сибирском от 9,5 до 26 %, в Кузнецком от 10 до 28 %, в Приморском от 16,2 до 33,8 %. В зарубежных бассейнах: в долине Латроб (Австралия) менее 4 %, Мегалополисе (Греция) от 33,4 до 40,51 %, в Испанских Пуэнтес и Мейраме от 14,5 до 21,2 %.

Средняя влажность в российских углях состоит в интервале от 3 до 21 %. В Зейско-Буреинском от 33 до 57,6 %, в Подмосковном от 4,3 до 24 %, в Канско-Ачинском от 22 до 41 %, в Восточно-Сибирском от 2 до 53,7 %, в Кузнецком от 19 до 21 %, в Приморском от 1,1 до 21 %. В зарубежных бассейнах: в долине Латроб (Австралия) от 48 до 70 %, Мегалополисе (Греция) от 37,25 до 50,41 %, в Испанских Пуэнтес и Мейраме от 40,8 до 53,81 %.

По совокупности распределения в углях содержания зольности и влажности выделено три группы месторождений. В первую группу входят месторождения Канско-Ачинского, Зейско-Буреинского, Испанских Пуэнтес и Мейрама бассейнов. Они обладают повышенной влажностью (от 33 до 57 %) и небольшой зольностью (от 6 до 23 %). Вторая группа, состоящая из Кузнецкого, Восточно-Сибирского, Подмосковного и Приморского бассейнов, обладают низкой влажностью (от 2 до 22 %) и средней зольностью (от 17 до 32 %). В отдельной группе находится месторождение Мегалополис (Греция), которое обладает высокими показателями и влажности (от 30 до 50 %) и зольности (от 35 до 43 %).

ВЫВОДЫ

В результате проведенного анализа распределения бурых углей по зольности и влажности ряда месторождений России и некоторых зарубежных бассейнов, удалось выявить, что рассмотренные месторождения группируются в сообщества с определенными их соотношениями. В дальнейшем месторождения этих сообществ могут быть изучены с применением палеогеографических, тектонических, геохимических и других методов.

Литература

1. Волков К.Ю. Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР (Подмосковный бассейн и другие месторождения угля центральных и восточных областей европейской РСФСР). Т. 2. – М.: Недра, 1962. – 571 с.
2. Дацко Е.К. Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР (Угольные бассейны и месторождения Забайкалья, Якутской АССР, Дальнего Востока, о. Сахалин и островов ледовитого океана). Т. 9. Кн. 1. – М.: Недра, 1973. – 692 с.
3. Еремин И.В. Угольная база России. Угольные бассейны и месторождения Восточной Сибири (Тунгусский и Таймырский бассейны, Месторождения Забайкалья). Т. 4. – М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2001. – 493 с.
4. Ермолов В.А. Горно-промышленная геология твердых полезных ископаемых. – М.: «Горная книга», 2009. – 668 с.
5. Русчев Д.Д. Химия твердого топлива. – Л.: Химия. Ленингр. Отд-ние, 1976. – 255 с.
6. Череповский В.Ф. Угольная база России. Угольные бассейны и месторождения Восточной Сибири (Красноярский край, Канско-Ачинский бассейн; Республика Хакасия, Минусинский бассейн; Республика Тыва. Улугхемский бассейн и др. месторождения; Иркутская область, Иркутский бассейн и угольные месторождения Предбайкалья). Т. 3. – М.: ООО «Геоинформцентр», 2002. – 488 с.
7. Череповский В.Ф. Угольная база России. Угольные бассейны и месторождения Дальнего Востока (Хабаровский край, Амурская область, Приморский край, Еврейская АО). Т. 5. Кн. 1. – М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1997. – 371 с.
8. Яровский В.И. Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР (Кузнецкий, Горловский бассейны и другие угольные месторождения Западной Сибири). Т. 7. – М.: Недра, 1969. – 912 с.
9. Chassapis K., Roulia M., Nika G. Fe(III) – humate complex from Megalopolis peaty lignite: A novel eco-friendly fertilizer. // Fuel. 2010. Vol 89. No 7. P. 1480 – 1484. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.10.005
10. Kelepertsis A.E., Kontis E. Geochemical and mineralogical characteristics of Pleistocene lignites and associated sediments of Marathousa coal field, Central Peloponese, Greece. // Chinese journal of geochemistry. 1997. Vol 16. No. 1. P 8 – 19. DOI: 10.1007/BF02843368
11. Legarreta J.A., Arias P.L., De Marko I. Chemical and petrographic characterization and liquefaction yields of Spanish coals. // Fuel Processing Technology. 1987. Vol 15. P. 293 – 305. DOI: 10.1016/0378-3820(87)90052-X
12. Perry G.J., Allardice D.J., Kiss L.T. The chemical characteristics of Victorian brown coal. // ACS Symposium Series. 1984. Vol 264. P. 3 – 14. DOI: 10.1021/bk-1984-0264.ch001

БИОСФЕРНЫЙ АЭРОПЛАНКТОН И СПОСОБ ЕГО ИЗУЧЕНИЯ В ЗИМНЕЕ ВРЕМЯ

В.М. Катола

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск

В настоящее время на Земле обитает почти 5 миллионов видов растительных и животных организмов с суммарной массой 2,4 тератонны. Но из них лишь микроорганизмы заселяют практически все обследованные уголки нашей планеты. По приблизительным подсчетам их численность достигает $4\text{-}6 \times 10^{30}$ клеток, концентрирующих 350-550 млрд. тонн Сорг., что составляет 60-100% углерода, запасенного в растениях, 85-130 млрд. тонн N и 9-14 млрд. тонн P [13]. Почти полтора столетия считалось, что средами существования микроорганизмов на Земле являются лишь человек, животные, растения, почвы, придонные и прибрежные илы водоемов, реки, озера и океаны. При этом удивляет жизнеспособность микроорганизмов, их разнообразие, гибкость и выносливость. Многие бактерии существуют в жидким асфальте, урановых шахтах и радиоактивных отходах, в крепком рассоле Мертвого моря, даже в кристаллах соли возрастом 250 млн. лет. Археи *Pyrolobus fumarii* существуют в океанских впадинах при 113°C , где кипящая вода насыщена серой, а *Colwellia psychrerythraea* переносят температуру -196°C [6, 9, 12]. Но биологические свойства экстремальных бактерий описаны преимущественно у видов, обитающих в криогенных геосистемах – во льдах и водах Арктики, Антарктике и вечномерзлых почвах [1]. Например, из скважин вечной мерзлоты в Северо-Восточной Сибири выделены изоляты, которые способны расти при температуре 0°C , низком давлении (7 мбар) и в обогащенной CO_2 аноксической атмосфере [14]. По анализу 16S рибосомальной ДНК они идентифицированы как представители рода *Carnobacterium*.

Что касается атмосферы, то в ней жизнь микроорганизмов ранее отрицалась из-за низкого давления и влажности, губительного действия солнечной радиации и отсутствия питательных веществ. И это несмотря на то, что из нее закономерно выделялись *Micrococcus roseus*, *M. candidam*, *M. flavus*, *Bacillus subtilis*, *B. mycoides*, *B. mesentericus*, *Sarcina flava*, *S. alba*, *S. rosea*, *Actinomyces*, грибы *Penicillium*, *Aspergillus*, *Mucor*, патогенные виды и вирусы. Появление экологически значимых событий, более совершенных методов исследований и технологий еще в конце 80-х годов XX века привели к пониманию того, что атмосфера не только связующее звено земной и водной жизни, но и место постоянного существования микроорганизмов или аэропланктона. Их заносят в нее аэрозольные частицы разнообразного химического и минералогического состава, которые возникают при извержении вулканов, выветривании горных пород, лесных и степных пожарах, выносят морские соли и сезонные песчано-пыльные бури. Появившись в пустынях Монголии, северного Китая и восточного Казахстана, эти бури в виде плотных облаков проходят над Китаем, частью Дальнего Востока, Северной и Южной Кореей, над Японией, США и Канадой. Песчано-пылевую взвесь, несущуюся из Северной Африки на Восточное Средиземноморье, Северную Атлантику и Восточную Европу, поднимают активные средиземноморские циклоны [7, 9, 14]. Таким путем из пустыни Сахары на ледник Монблан перенесены представители родов *Tumebacillus*, *Phormidium*, *Massilia* и *Stigonema*, которые могут развиваться в снегу [4], а в Израиле после двух сахарских бурь начали доминировать грибы родов *Penicillium chrysogenum*, *P. griseoroseum*, *Aspergillus niger*, *A. fumigatum*, *Cladosporium cladosporioides*, *Alternaria alternata* [15]. Пыль с Ближнего Востока и Северной Африки обнаружена также на ледниках Кавказа, обогатив снега Эльбруса высокими концентрациями Si, Zn и Cd [3]. Притом, в приземных слоях атмосферы микроорганизмов летом больше, зимой меньше. Существенная их доля находится на высоте 1-1,5 км, на высоте же 8-15 км встречаются лишь 20% бактерий, что в 10 раз больше, чем количество грибов [6]. Микроорганизмы выявлена также в стратосфере на

высоте 17-50 км, хотя в свое время советский микробиолог А.А. Имшенецкий обнаружил споры грибов *Circinella muscae*, *Aspergillus niger* и *Papulaspora anomala* на высоте 77 км. Этому не верили до тех пор, пока во время запуска геофизических ракет споры не выявили в пробах воздуха, взятых с высоты 85 км.

Аэропланктон характеризуется самостоятельностью, разнообразием и подвижностью. Он состоит из бактерий, грибов, вирусов, мхов, водорослей, спор, пыльцы и мелких семян растений и членистоногих животных. Все они образуют стойкий биоаэрозоль размером от 10 до 2000 нм. В таком состоянии бактерии и грибы легко насыщают воздух и переносятся на большие расстояния как в горизонтальных, так и в вертикальных направлениях. Предположительно, через атмосферу из континента на континент ежегодно переносятся около 10^{18} живых клеток микроорганизмов, эндотоксины, микотоксины, тяжелые металлы и пр. [8]. Вместе с химическими веществами и пылью, с дождем и снегом микроорганизмы возвращаются из атмосферы на земную поверхность и проникают через вентиляционные системы, окна и двери в производственные и жилые помещения, где взаимодействуют с бытовой пылью, оксидами углерода, азота, серы, озоном, радоном и др. На таком фоне и при высокой концентрации патогенны способны инициировать микозы, приступы аллергии, инфекционные (ангина, грипп, корь, скарлатина и др.) и неинфекционные заболевания. В докладе Всемирной Организации Здравоохранения (ВОЗ) отмечено, что в 2012 году из-за низкого качества атмосферы умерло 3,9 млн. человек, болевших ишемической болезнью сердца (40%), инсультом (40%), хроническими обструктивными болезнями легких (11%), раком легких (6%) и острой инфекцией нижних дыхательных путей у детей (3%).

Считается, что некоторые бактерии непосредственно в облаках делятся, синтезируют белки, разрушают органические вещества, метаболитами модифицируют химический состав атмосферы, влияют на метеорологические явления и т.д. [10-12]. В конденсации облаков, состоящих при умеренных отрицательных температурах из смеси переохлажденных капелек и ледяных кристаллов, принимают участие грамположительные и грамотрицательные бактерии, но в 69- 100% случаев ядрами образования льда являются *Pseudomonas syringae* [5, 11]. Выпадающие снежинки отличаются друг от друга многообразием, величиной и сложной формой. В условиях морского климата (Прибалтика, Курильские острова, Сахалин) они иногда образуют мохнатые хлопья размером 5-10 см. Ежегодный снежный покров – одно из самых крупных сезонных явлений, которое оказывает существенное влияние на природу, климат, режим рек, ландшафты и хозяйственную деятельность человека, на качество его жизни и здоровье. Формирование снежного покрова обусловлено географической зональностью, рельефом поверхности и общей циркуляцией атмосферы. Одновременно он является удобным индикатором интегральной оценки загрязнения атмосферы и получения информации о миграции веществ из атмосферы на земную поверхность.

Но снежный покров может содержать не только атмосферные загрязняющие вещества. В него поступают разные компоненты из горных пород, подстилающих почв и свалок мусора, древесный опад, шерсть животных и т.д. Поэтому в отличие от традиционных сугробовых съемок (атмогеохимический метод, отбор проб снегоотборниками) нами исследовался состав непосредственно снежинок, выпадающих в безветренную погоду на территорию площади Победа г. Благовещенска. Для этого под снежинки подставляли стерильные чашки Петри с плотной питательной средой для роста микробов – мясо-пептонным агаром (МПА) и пустые стерильные чашки Петри для получения из снежинок талой воды [2]. В итоге на МПА выросли колонии бактерий *Serratia marcescens*, *Sarcina flava*, *Bacillus* sp., *Pseudomonas* sp., представителей рода *Penicillium* и темноокрашенных грибов. Но так как в экспериментах использована самая простая питательная среда такой биологический состав снежинок далек от действительности. При исследовании талой воды в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) визуализированы, помимо палочковидных бактерий, цепочки дрожжевых клеток (рис. а) и мицелий плесневых грибов (рис. б), а в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) – трудно культивируемые, полностью или частично утратившие клеточную стенку элементарные тельца L-форм бактерий, устойчивых к высыханию и действию УФ-лучей (рис. в). Все эти

морфотипы, находясь в атмосфере, сохраняли форму, но не содержали на поверхности каких-либо частиц. В то же время среди них находились фрагменты отмершего мицелия с множеством фиксированных частиц на поверхности (рис. *г, д*), похожие на обрывки мицелия, которые регулярно выявляются в препаратах-отпечатках с запыленных приборов и оборудования, в домашней (рис.*е*), угольной, силикатной и кремниевой пыли, летучей золы ТЭЦ и др. Это свидетельствует о том, что в холодных слоях атмосферы бактерии и грибы прямо не взаимодействуют с пылью и не образуют с ней органоминеральных комплексов – последние выносятся ветром в атмосферу с земной поверхности.

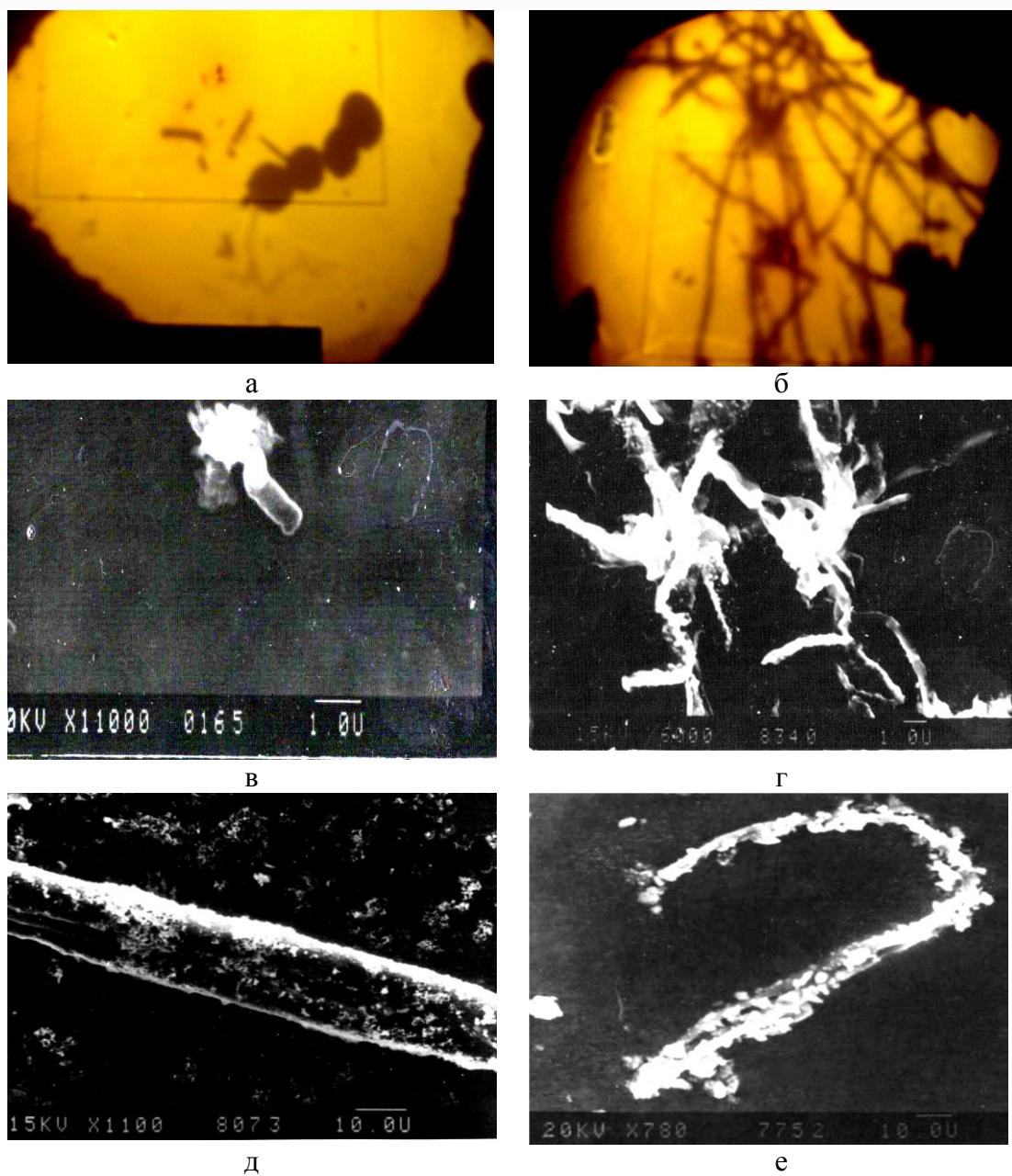


Рис. Электронная микроскопия талой воды из падающих снежинок.

А – палочковидные бактерии и цепочка клеток дрожжевых грибов в талой воде (ПЭМ, $\times 3000$); *б* – мицелий плесневых грибов в талой воде (ПЭМ, $\times 3000$); *в* – элементарное тельце L-форм бактерий, отмеченное стрелкой (препарат-отпечаток, СЭМ, $\times 11000$); *г-д* – мицелий плесневых грибов с адсорбатом на поверхности (препараты-отпечатки, СЭМ, $\times 6000$ и $\times 1100$ соответственно); *е* – нагруженные адсорбатом гифы плесневых грибов в домашней пыли (препарат отпечаток, СЭМ, $\times 700$).

Таким образом, во время снегопада в снежинках находятся типичные палочковидные бактерии, одноклеточные дрожжевые грибы, фрагменты живого и мертвого мицелия плесневых грибов, трудно культивируемые элементарные тельца бактерий и масса плотных мелкодисперсных частиц (пыль). То есть, в зимней атмосфере сохраняются жизнеспособные микроорганизмы и не исключено, что бактерии и споры грибов совместно с пылевыми частицами могут быть центрами формирования снежинок. Однако доказательства того, что обнаруженные в снежинках микроорганизмы делятся в атмосфере, нами не получены. Но с уверенностью можно говорить о комплексном атмосферном загрязнении г. Благовещенска даже в зимнее время.

Литература

1. Абызов С.С., Мицкевич И.Н., Поглазова М.Н. Микрофлора глубоких горизонтов ледника Центральной Антарктиды // Микробиология. 1998 Т. 67, № 4 С. 547-555.
2. Катола В.М. Морфологическая характеристика бактерий и микроскопических грибов, выпадающих со снежинками на территорию Благовещенска // Бюл. физиол.и патол. дыхания. 2013.Вып.48.С.86-89.
3. Кутузов С.С., Михаленко В.Н., Шахгеданова М. и др. Пути дальнего переноса пыли на ледники Кавказа и химический состав снега на Западном плато Эльбруса // Лёд и Снег. 2014. № 3 (127). С. 5-15.
4. Чувочкина М. С. Бактериальное разнообразие снежного покрова ледника Монблан, содержащего почвенную пыль пустыни Сахара, и роль отдельных филотипов в его колонизации: автореф. дис... канд. биол. наук. Санкт-Петербург. 2011.18 с.
5. Christner B.C., Morris C.E., Foreman C. M. et al. Ubiquity of Biological Ice Nucleators in Snow // Science. 2008. Vol. 319.,№ 5867. P. 1214.
6. DeLeon-Rodriguez N., Lathem, T. L., Rodriguez-R L.M. et al. Microbiome of the upper troposphere: Species composition and prevalence, effects of tropical storms, and atmospheric implications // PNAS. 2013. Vol. 110, № 7. P. 2575-2580.
7. Goudie A.S., Middleton N.J. Saharan dust storms: nature and consequences // Earth-Sci. Rev. 2001. Vol. 56. P. 179-204.
8. Fenchel T. Biogeography for bacteria // Science. 2003. Vol. 301, № 5635. P. 925-926.
9. Kellogg C.A., Griffin D.W. Aerobiology and the global transport of desert dust // Trends in Ecology and Evolution. 2006. № 21. P. 638-644.
10. Kuhn M. The nutrient cycle through snow and ice, a review // Aquatic Sci. – Res. Across Boundaries. 2001. Vol. 63. P. 150-167.
11. Morris C.E., Georgakopoulos D.G., Sands D.C. Ice nucleation active bacteria and their potential role in precipitation // J. Phys. 2004; Vol. 121. P. 87-103.
12. Morris C. E., Sands D. C., Bardin M. et al. Microbiology and atmospheric processes: research challenges concerning the impact of airborne microorganisms on the atmosphere and climate // Biogeosciences. 2011. № 8. С. 17-25.
13. Moulin C., Lambert C.E., Dulac F., Dayan U. Control of atmospheric export of dust from North Africa by the North Atlantic Oscillation // Nature. 1997. Vol. 387, № 6634. P.691-694.
14. Nicholson W. L., Krivushin K., Gilichinsky D., Schuerge A.C. Growth of *Carnobacterium* from permafrost under low pressure, temperature, and anoxic atmosphere has implications for Earth microbes on Mars // Proceeding of the National of Sciences of United States of America. 2012. Vol. 110, № 2. P. 666-671.
15. Schlesinger P., Mamane Y. , Grishkan I. Transport of microorganisms to Israel during Saharan dust events // Aerobiologia. 2006. № 22. P.229.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПЫЛИ

В.М. Катола

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск

Ежегодно в окружающую среду выбрасывается огромное количество вредных веществ, которые загрязняют культурный и естественный ландшафты, воздействуют на экологическое равновесие территории и биоразнообразие. По данным Минприроды [2] в 2015 году в России общий объем выбросов в атмосферу загрязняющих веществ составил 31268,6 тыс. т., в том числе стационарными источниками 7295,7 тыс.т. (8 млн. т. твердых, 15,5 млн.т. – жидким и газообразных) и 13818,6 тыс. т. – автотранспортом, где на долю твердых частиц (сажи) приходится 188%. С учетом наибольшего уровня загрязнения воздуха (свыше 10 ПДК м.р.) в приоритетный список включено 11 городов, включая Благовещенск, причем, не первый год, Биробиджан, Корсаково, Уссурийск и Южно-Сахалинск. По последним данным Всемирной Организации Здравоохранения (ВОЗ) ежегодной причиной смерти 13 млн. человек являются неблагоприятные факторы внешней среды. Так, в 2010 году только из-за плохого качества атмосферного воздуха на планете умерло 3,1 млн. жителей, а при увеличении содержания пылевых частиц размером 10 мкг/м³ и меньше суточная смертность возросла на 0,2-0,6%. В 2012 году в городах и сельских районах по этой же причине умерло 3,0 млн. человек, страдавших ишемической болезнью сердца (40%), инсультом (40%), хроническим обструктивным заболеванием легких (11%), раком легких (6%) и острой инфекцией нижних дыхательных путей у детей (3%). Не менее опасно низкое качество воздуха и внутри помещений – оно привело к преждевременной смерти 4,3 млн. человек. В настоящее время 92% населения планеты живет в районах с чистотой воздуха внутри и вне жилых помещений, выходящей за пределы пороговых среднегодовых значений для частиц диаметром меньше 2,5 мкм.

Пыль – один из самых распространенных поллютантов среди загрязнителей воздуха. Она представляет собою аэродисперсную систему, состоящую из дисперсионной среды (воздух) и дисперсной фазы – твердых частиц различного физико-химического состава и генезиса. Ее ежегодное поступление в атмосферу составляет примерно 1 куб. км. Самыми постоянными природными (70%) и антропогенными (30%) источниками пыли являются космическое пространство (12 т. ежегодно), почвы, теплоэнергетические и промышленные предприятия, все виды транспорта, сельское хозяйство, извержение вулканов, выветривание горных пород, пыльные бури, а также техногенные отвалы, особенно вскрышные породы, образующиеся во время добычи полезных ископаемых и др. На рис. 1-5 представлен гранулометрический состав хвостов шлихобогатительной установки Софийского прииска (Хабаровский край), пыли с террикона ручной сортировки руд Кировского рудника (Амурская область) и пыли из дезинтегрированных медно- никелевых руд, осевшей в плавильном цехе Надежинского металлургического завода (г. Норильск). Как видно, частицы каждого техногенного продукта различаются между собою структурой (формой), размерами и заселены микроорганизмами. Последние можно обнаружить в любой осевшей пыли: домашней, книжной (рис. 6), угольной, на приборах и оборудовании, в летучей золе ТЭЦ и др. Таким образом, избавиться от пыли невозможно, она присутствует постоянно везде и всегда.

При санитарном надзоре за загрязнением атмосферного воздуха, воздуха помещений или рабочей зоны производственных предприятий фракции пыли выражают в процентах илиолях от общей массы либо общего числа частиц, хотя существуют и другие методы анализа [1]. По составу выделяют неорганическую пыль из частиц минералов (кварца, песчаника, песка, гранита, асбеста и др.) или металлов (железа, свинца, ртути, марганца, мышьяка), органическую из частиц животного (шерстяная, костная, кожевенная, пылевые клещи и др.) и

растительного происхождения (зерновая, древесная, хлопковая, угольная, различных видов муки, сахара и табака), из микроорганизмов и вирусов. Кроме того, выделяют еще резиновую пыль, пыль из пластмасс, синтетических волокон и пр. Смешанная пыль обычно состоит из смеси неорганических и органических частиц. Самыми вредными признаны масса ($\text{мг}/\text{м}^3$) пыли в воздухе, пылевая нагрузка на органы дыхания и химический состав, затем следуют ее растворимость и дисперсность. От генезиса пыли зависят ее химический состав, удельный вес и ряд других свойств. Она может быть растворимой в воде, крови, лимфе, желудочном соке и пр. Хорошо растворимая пыль быстрее удаляется из организма, но если хорошо растворяется и высокотоксичная пыль, то кровь быстро насыщается вредным веществом. Гигиенисты придают большое значение размеру пылевых частиц (степени дисперсности), определяющих ее свойства, продолжительность пребывания в воздушной среде, увеличение их суммарной поверхности, соответственно, физическую и химическую активность. Пыль малых размеров и с активной поверхностью собирает в себя не только другие мелкие частицы, но и газы, которые обволакивают каждую частицу, тем самым обеспечивая ей длительное нахождение в воздухе и глубину проникновения в дыхательные пути. С учетом дисперсности дифференцируют мелкодисперсную пыль (размер частиц менее 0,1 мкм), среднедисперсную пыль (размер частиц 10 – 0,1 мкм), крупнодисперсную видимую пыль (размер частиц 100-10 мкм) и аэросусペンзии (их размер превышает 100 мкм). Аэросусペンзии и крупнодисперсная пыль с различной скоростью выпадают из воздуха, тогда как мелкодисперсные аэрозоли не оседают, а закономерно проникают в дыхательные пути и скапливаются в легких, ухудшая здоровье человека и сокращая продолжительность жизни [3, 5-7]. Следовательно, частицы размером 0,3-5 мкм, в первую очередь фракция 1–2 мкм наиболее опасны. В общей массе пыли доля частиц размером до 1 мкм составляет 70%, с размерами до 5 мкм – 10-25%.

Поскольку пыль неистребима, человек дышит не чистым воздухом, а воздушно-минеральной смесью, вдыхая с вдохом до миллиона минеральных частиц [8]. Чаще всего в ней обнаруживаются соединения кремния, кальция и углерода, реже оксиды железа, магния, марганца, цинка, меди, никеля, свинца, сурьмы, висмута, селена, мышьяка, бериллия, хрома, кадмия, кобальта, молибдена и асBEST. Например, в лаважной жидкости (промывные воды крупных и мелких бронхов) совершенно здоровых лиц, не занятых в производстве, больных силикозом, асBESTозом и у сварщиков наряду с Cu, Fe, Ni, Pb, Ti, W, Zn и редкоземельными элементами, бактериями и несовершенными грибами найдены силикаты, кремний, инертные пылевые частицы и органические кислоты [9-12]. Но отдельную проблему создает только производственная пыль. Первые упоминания о возможности поражения легких вдыханием пыли во время горнорудных работах встречаются в древнегреческой и древнеримской литературе. О вредном действии рудничной пыли писал уже Гиппократ (460-377 гг. до н.э.), Плиний старший отмечал опасность вдыхания пыли при добыче серы и киновари, в XV-XVI веках Агрикола Парацельс сообщал о тяжелом труде горняков и воздействии на их здоровье запыленности на рудниках. Тем не менее, основоположником науки о заболеваниях, вызванных профессиональной деятельностью, по праву считается итальянский врач, профессор Бернардино Рамаццини (1633-1714). В своей книге «Рассуждения о болезнях ремесленников» он со всей тщательностью изложил вопросы гигиены труда с описанием клиники профессиональных заболеваний. В настоящее время особенности технологического процесса способствуют большому образованию пыли в добывающей, металлургической, машиностроительной и доменной промышленности, на предприятиях стройматериалов, обработке льна, хлопка, дерева, стекла (шлифовка), при электросварочных работах, на ТЭЦ и пр. Хотя естественный фильтр организма – носоглотка задерживает до 50% пылевых частиц размером 1-5 мкм, определенная их часть величиною до 2 мкм и меньше все-таки попадает в легкие, что сказывается на организме и на отдельных органах и тканях.

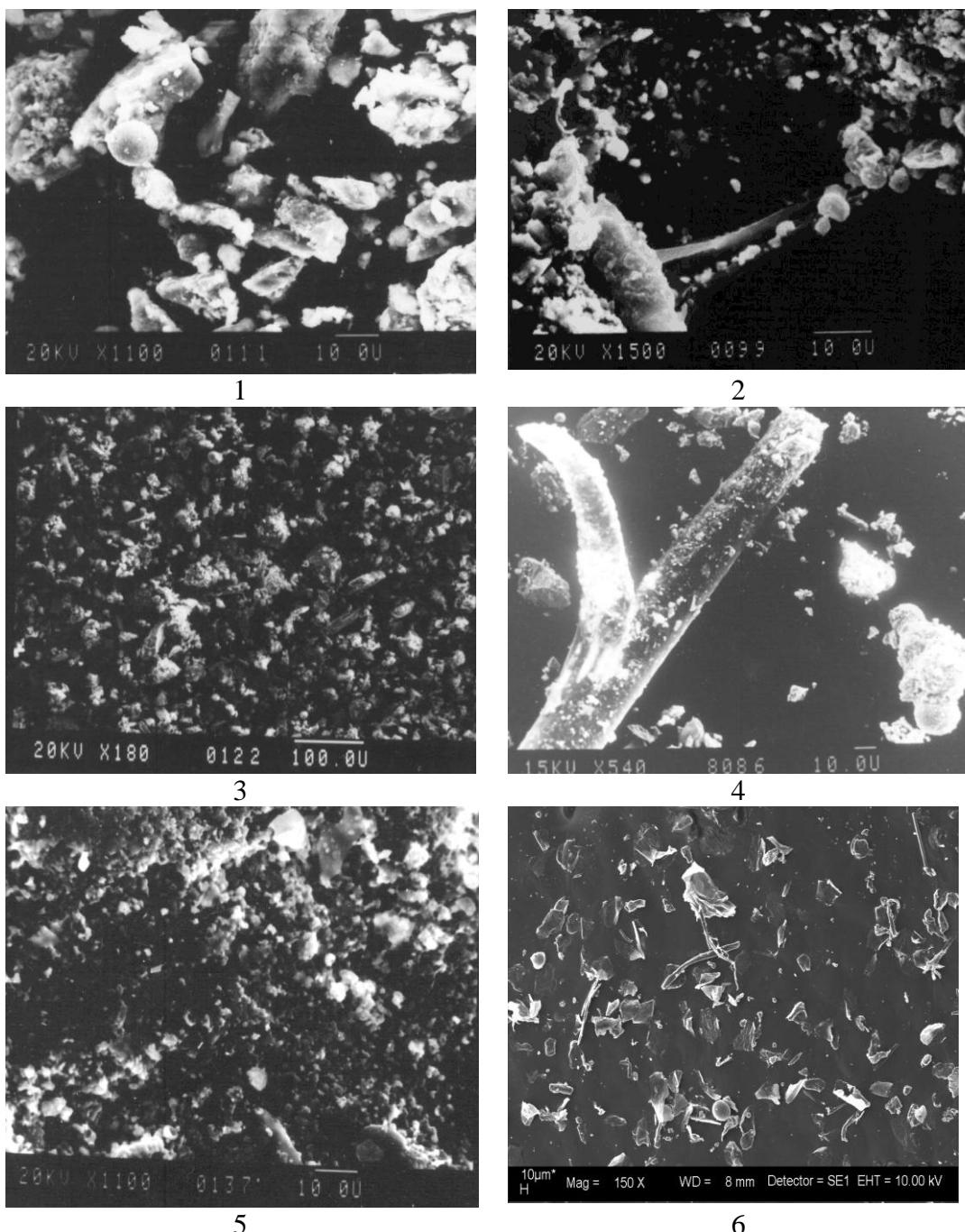


Рис. Сканирующая электронная микроскопия: 1-2 – частицы из хвостов шлихообогатительной установки (х 1100 и 1500 соответственно); 3-4 – частицы из террикона Кировского рудника (х 100 и 540 соответственно); 5 – пыль дезинтегрированных медно- никелевых руд из Норильска (х 1100); 6 – книжная пыль (х 150).

Стрелками отмечены споры несовершенных грибов.

Именно с запыленностью воздуха ассоциируется рост токсических, аллергических, мутагенных, канцерогенных и фиброгенных заболеваний, механизм развития которых неоднозначен [4]. Помимо хронических пылевых и токсико-пылевых бронхитов, аллергического контактного дерматита, крапивницы и экземы развиваются различные виды пневмокониозов. Наиболее распространенный и тяжело протекающий из них – это **силикоз**. Он возникает в результате длительного вдыхания пыли, содержащей свободную двуокись кремния (SiO_2), чаще у горнорабочих различных рудников (бурильщики, забойщики, крепильщики и др.), рабочих литьевых цехов (пескоструйщики, обрубщики), выпуска огнеупорных материалов и керамических изделий. Вдыхание пыли, содержащей двуокись кремния, магний, кальций, железо, алюминий и другими элементы, вызывает **асбестоз, талькоз и цементоз**, некоторых

металлов – **бериллиоз, сидероз, алюминоз** и т.д. У шахтеров, работающих на выемке угля, развивается **антракоз**, который в отличие от силикоза развивается более благоприятно, а фиброзирование в легких протекает по типу диффузного склероза. Неспецифическое действие пыли проявляется заболеваниями верхних дыхательных путей, слизистой оболочки глаз, кожных покровов, развитием пневмонии и туберкулеза. Асбестовая пыль может вызвать рак легких.

Чтобы обезопасить рабочих от чрезмерной пылевой нагрузки, законодательством предусмотрены предельно допустимые концентрации (ПДК) пыли в рабочей зоне. Если в ней отсутствует SiO_2 , то такая пыль считается **нетоксичной** и ее концентрация в воздухе допустима в пределах $10 \text{ мкг}/\text{м}^3$. В **токсичной** пыли всегда имеется SiO_2 : если ее доля более 70%, то ПДК должно быть $1 \text{ мкг}/\text{м}^3$, если 10-70% – то $2 \text{ мкг}/\text{м}^3$, если менее – то $4 \text{ мкг}/\text{м}^3$. Для предупреждения запыленности производственной среды необходимо совершенствовать технологический процесс, механизацию и автоматизацию производства и вентиляцию. На медицинских работниках лежит контроль за сохранением здоровья и трудоспособности рабочих. С этой целью проводятся предварительные и периодические медицинские осмотры. В первом случае – при поступлении на работу для уточнения состояние здоровья и пригодности к выполнению работы в условиях профессионального риска, во втором случае – уже для динамического наблюдения за состоянием здоровья в условиях вредностей. Добавим также, что впервые устанавливать диагноз хронического профессионального заболевания имеют право только врачи- профпатологи, которые решают экспертные вопросы о причине заболевания и степени утраты трудоспособности, о клиническом и трудовом прогнозе и т.д.

Литература

- Горбатенко Ю.А. Аэрозоли и их основные физико-химические свойства. Екатеринбург. 2014. 35 с.
- Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2015 году». М.: Минприроды России; НИА-Природа. – 2016. – 639 с.
- Жук Л.И., Хаджибаева Г.С., Кист А.А. и др. О влиянии выбросов алюминиевого комбината на элементный состав биосубстратов человека // Гиг. и сан. 1991. № 10. С. 12-18.
- Измеров Н.Ф. Профессиональная патология: национальное руководство. М.: ГЭОТАР- Медицина. 2011. 784 с.
- Книжников В.А., Шандала Н.К., Комлева В.А. и др. Сравнительная оценка канцерогенного риска при воздействии радиации и загрязнения атмосферного воздуха угольной золой и бенз(а)пиреном // Гиг. и сан. 1993. № 6. С. 4-6.
- Нестеровский Я.И., Алексеева Р.С. Экологические аспекты болезней органов дыхания в промышленной области // Пульмонология, 1994. № 2. С. 14-17.
- Ревич Б.А. Атмосферный воздух и здоровье населения России. Экология и промышленность России (ЭКиП). 1997, 2. С.14- 17.
- Юшкин Н.П. Минеральный мир и здоровье человека // Вестник отделении наук о Земле РАН. 2004. № 1. с. 1-10.
- Bariffi F., Marangio E., Pesci A. et all. Lavaggio bronchoalveolare (BAL) nella diagnostica della pneumopatie de aerocontaminanti in organici // Riv. Patol. Clin. Tuberc. 1985. № 3. P. 337-346.
- Dietemann-Molard A., Majer E., Pelletier A. et all. Etude multi-elementare des composants inorganiques duliquide de lavage broncho-alveolaire chez le sujet normal et dans diverses pathologies pulmonaires (Silice et fibres d'amiante exclues). // Rev. Resp. 1989. V. 6, P. 511-517.
- Gaudichet A., Pairon J.C., Malandain O. et all. Etude mineralogique des particules non fibrouses de liquide de lavage broncho-alveolaire // Rev. Resp., 1987. № 5. P. 237-243.
- Laverenz J.U., Muller K.M. Bronchoalveolare lavage Patologisch-anatomische Befunde // Atemwegs-Lungenkr. 1989. V.15, № 11-15. P. 583-587.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ ПОРТРЕТ ЗДОРОВЫХ ЖИТЕЛЕЙ БЛАГОВЕЩЕНСКА

В.М. Катола

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск

На ранних этапах эволюции человеческие популяции подвергались непосредственному и разнонаправленному действию биотических и абиотических экологических факторов. В итоге в разных климато-географических зонах сформировалось разнообразие адаптивных типов людей с особой нормой биологической реакции на комплекс условий окружающей среды. У них была установлена значительная территориальная изменчивость строения тела и показателей обмена веществ, отражающих не только прошлое, но и формирующихся в настоящее время, даже если их популяции не связаны между собою генетически. На такой основе выделяют **арктический адаптивный тип, континентальный адаптивный тип, тропический адаптивный тип (самый древний), аридный адаптивный тип, высокогорный адаптивный тип (самый молодой) и адаптивный тип умеренной зоны**. Не вдаваясь в подробности характеристики этих типов, отметим лишь их общий элементный портрет – потребность в биологически значимых минеральных биоэлементах, необходимых для жизнедеятельности, сохранения и поддержания здоровья [1]. Так, Fe, Co и Cu требуются для кроветворения, Cu – для синтеза коллагена, Zn – для участия во многих физиологических процессах, включая поддержание иммунного статуса, Ca, Co, Mg, F, Se – для образования неорганической фракции костной ткани. Биоэлементы поступают в организм в основном с растительными продуктами питания, водой и вдыхаемым воздухом и содержатся в тканях и клетках в очень малых количествах [3, 10, 11]. Все биоэлементы подразделяются на макро- и микроэлементы. Концентрация макроэлементов (O, C, H, N, Na, K, Ca, Mg, P, CL, S) превышает в организме 0,001%, тогда как содержание микроэлементов (B, I, Co, Cu, F, Fe, Mn, Mo, Zn и др.) менее 0,001 %. Еще меньшая доля приходится на ультрамикроэлементы Ag, Al, Au, Cd, Hg, Rb, Pb, Sb, Sn, Sr, Ti, Zr, W и др., роль которых изучена крайне недостаточно, но известно, что в больших дозах все они токсичны. Принято, что в организме присутствует 81 элемент, хотя в зольном остатке умерших и кремированных людей из Санкт-Петербурга, Ростова-на-Дону, Новосибирска, Новокузнецка и Екатеринбурга обнаружено только 62 элемента [5].

Природными источниками микроэлементов являются химическое выветривание горных пород, минералов и почвы. Среднее содержание элементов в почвах представляет собою усредненные значения этих же элементов в горных породах [1, 10]. Воды Мирового океана, поверхностные и подземные воды отличаются друг от друга по составу и виду растворенных веществ, в том числе по комплексным соединениям. Некоторые элементы (Bi, B, Fe, Sb, Ti и др.) поступают в окружающую среду со сточными водами стекольных, metallurgических, машиностроительных, текстильных и других предприятий, а также с бытовыми стоками. На концентрацию биоэлементов в организме влияют географические и климатические условия, химический состав питьевой воды, образ жизни человека, возраст, трудовая деятельность и пр. В последние годы появились сообщения, что из-за биогеохимических особенностей и антропогенного загрязнения окружающей среды у жителей северо-западной и европейской части России, Урала, Сибири и Дальнего Востока концентрация микроэлементов сильно варьирует [8, 9]. Более того, установлено, что 80% населения России страдает от нарушений минерального обмена. Причина тому – проживание людей в больших мегаполисах, вредное воздействие факторов окружающей среды, неправильное питание, стрессы, радиация, курение и алкоголизм. Избыток элементов наблюдается у населения, проживающего в местах расположения предприятий обрабатывающей и добывающей промышленности, деятельность которых формирует техногенные биогеохимические провинции с повышенным содержанием Cd, Mn, As, Ni, Ag, Pb F и прочих элементов. Повышенные концентрации ионов металлов

влияют на перенос генетической информации, ускоряют канцерогенез и мутагенез. Наибольшее число генетических дефектов у человека связано с обменом Cu (болезнь Вильсона – Коновалова, болезнь Менкеса). Нарушение микроэлементного состава отмечено при различных хирургических состояниях (перитонит, эмпиема плевры, острый панкреатит, травмы и др.), дефицит отдельных элементов появляется при острых и хронических терапевтических заболеваниях, при осложнениях беременности, у детей, «трудоголиков» и спортсменов. Продолжительные экстремальные воздействия уменьшают содержание в крови Ca, Fe, Mg, Na и Zn. Таким образом, загрязнение атмосферы, плохое качество продуктов питания и питьевой воды способны нарушать приток минеральных элементов и стать причиной многих болезней, даже смерти.

К сожалению, не лишена экологических проблем и Амурская область. Так, в 2016 году в ее атмосферу только стационарными источниками выброшено 135,208 тыс. т. твердых и газообразных загрязняющих веществ. Особенно высоким загрязнением приземной атмосферы взвешенными частицами, бенз(а)пиреном, диоксидами серы и азота и цинком отличается г. Благовещенск. Одновременно в водные объекты сброшено 82,67 млн. м³ сточных вод, включая шахтно-рудничные и коллекторно-дренажные, в том числе в поверхностные водные объекты – 77,17 млн. м³. В бассейн р. Зея, где сосредоточены золотодобывающая и угольная промышленность, выпущено 48,07 млн. м³, из них 66,3 % приходится на Ерковецкий угольный разрез. Но подавляющее количество сточных вод или 78,33 млн. м³ (98,93 %) отведено в бассейн р. Амур, куда самый крупный загрязнитель АО «Амурские коммунальные системы» (г. Благовещенск) сбрасывает со стоками нитраты, сульфаты, нефтепродукты, формальдегид и цинк. В результате в этой реке концентрации солей Fe, Mn, Cu и Zn значительно превышает ПДК. [4]. Однако необходимо отметить, что химический состав воды р. Амур формируется не только промышленными и хозяйствственно-бытовыми стоками Благовещенска, но и природными факторами, стоками рек Зея и Бурея и хозяйствственно-бытовыми сбросами КНР. Тем не менее, нарушение естественного состава химических элементов в окружающей среде приводит к изменениям их содержания в организме жителей Благовещенска.

С продуктами питания растительного и животного происхождения, водой и воздухом биоэлементы попадают в организм в виде ионов, распределяются в нем и формирует разнообразные органические соединения, растворы и таких минералов как апатит, карбонаты кальция, кремнезем и пр. Составляя всего лишь 4% массы тела, микроэлементы участвуют во всех видах обмена веществ, входят в состав ферментов, гормонов, белковых комплексов, витаминов, пигментов, обеспечивают физическую целостность клеток и тканей. При этом неразрывно сопряжены с водным балансом организма, от чего зависит их биологическая активность. У взрослого человека количество воды в организме индивидуально, тем не менее, в условиях комфорта составляет в норме 2,5 л в сутки. Из них около 2 л поступает с пищей и питьем, а остальной объем образуется в процессе метаболизма. Вода и ионы находятся в жидкостных фазах организма – внутриклеточной (40-45 % от массы тела), межклеточной (16 % от массы тела), в плазме крови (5 %) и других жидкостях (2% от массы тела). Хотя общий объем воды и содержание ионов поддерживаются на одном и том же уровне регуляторами водно-солевого обмена, их уровень в отдельных органах и тканях различается. Расстройство минерального обмена происходит в трех случаях: при изменении поступления солей в организм, нарушении их выведения из организма и ухудшении распределения между клетками и межклеточной средой. При минеральном дисбалансе или дефиците изменяется обмен жиров, белков, углеводов и витаминов, синтез ферментов, ослабляется иммунитет и пр.

Учитывая, что в элементном статусе населения, проживающего в различных регионах России, имеются существенные различия, нами определено содержание ряда биоэлементов у здоровых жителей города Благовещенска и сопоставлено с элементным составом р. Амур и питьевой воды из городской водопроводной сети.

Материал и методика исследований

Валовые концентрации Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb и Zn в цельной крови 15 практически здоровых жителей г. Благовещенска в возрасте от 18 до 47 лет исследовали с помощью спектрофотометра фирмы «Hitachi», концентрацию Hg – на газопаровом ртутном анализаторе АГП-01 с использованием амальгамации на золотом сорбенте. Полученные результаты сопоставляли со среднестатистическими данными у человека, в воде реки Амур и питьевой воде, опубликованные в ряде источников.

Результаты и их обсуждение

Из представленной таблицы видно, что в отличие от средней стандартной концентрации элементов в цельной крови у людей, проживающих в различных регионах [2], содержание элементов в цельной крови практически здоровых жителей г. Благовещенска существенно различается. Например, Со больше в 3,5 и более раз, Cs – в 15 раз, Li – в 4,5 раза, Mn – в 34, 3 раза, Ni – в 4 и более раз, примерно одинаков уровень Ca и Cd, тогда как количество Cu, Fe, Hg, K, Na, Mg, Rb и Zn заметно меньшее. Причиной подобных различий являются комплексное контаминация городской экосистемы тяжелыми металлами и прочими поллютантами, микроэлементный состав местных и привозных продуктов питания, а также индивидуальные и особенности организма горожан и пр. Что касается воды реки Амур около Благовещенска, заодно и питьевой воды из сети и сооружений системы городского водоснабжения, то в целом они содержат одинаковые с организмом горожан микроэлементы, но в значительно меньшем количестве, а имеющиеся различия по отдельным из них не существенны.

Таблица. Сравнительное содержание химических элементов в цельной крови человека, речной и питьевой воде

| Элементы | Элементы в цельной крови здоровых людей (мг/л) | | Среднее содержание элементов в реке Амур в меженный период (мг/л) [7] | Среднее содержание элементов в питьевой воде Благовещенска (мг/л) [6] |
|----------|--|---|---|---|
| | У жителей Благовещенска | Среднее содержание элементов по данным литературы [2] | | |
| Ca | 60,48 ± 5,62 | 60,5 | 7,2 | 0 |
| Cd | <0,005 | 0,0052 | 0,00011 | 0 |
| Co | 0,14 ± 0,01 | 0,0002-0,04 | 0,001 | 0,0018 |
| Cr | 0,12 ± 0,02 | 0,006-0,11 | 0,0003 | 0,001 |
| Cu | 0,63 ± 0,05 | 1,01 | 0,0034 | 0,003 |
| Fe | 300,90 ± 15,7 | 447,0 | 0,10 | 0,17 |
| Hg | 0,0054 ± 0,0008 | 0,0078 | 0,0002 | 0,0001 |
| K | 906,0 ± 111,7 | 1620,0 | 1,30 | 0 |
| Li | 0,018 ± 0,002 | 0,004 | - | 0 |
| Mg | 32,41 ± 1,72 | 37,8 | 0,54 | 0 |
| Mn | 0,055 ± 0,019 | 0,0016-0,075 | 0,0025 | 0,029 |
| Na | 1206,0 ± 52,2 | 1970,0 | 5,06 | 0 |
| Ni | 0,21 ± 0,05 | 0,01-0,05 | 0,0051 | 0,0055 |
| Pb | 0,16 ± 0,04 | 0,21 | 0,0015 | 0,004 |
| Rb | 0,57 ± 0,003 | 2,49 | - | 0 |
| Zn | 4,51 ± 0,23 | 7,0 | 0,0043 | 0,007 |

Примечание: (-) – элемент не выявлен, 0 – элемент не определяли.

Выводы

- Суммарное содержание каждого из микроэлементов, участвующих в метаболическом обмене у здоровых жителей Благовещенска, сильно различается.
- Элементный ресурс здоровых жителей Благовещенска сбалансирован пищевым рационом, экологическими условиями и состоянием их индивидуального здоровья.

Литература

1. Агаджанян Н. А., Скальный А. В., Детков В. Ю. Элементный портрет человека: заболеваемость, демография и проблема управления здоровьем нации // Экология человека. 2013. № 11. С. 3–12.Алексеенко В.А. Экологическая геохимия. М.: Логос, 2000.
2. Горбачев А.Л. Элементный статус населения в связи с химическим составом питьевой воды // Микроэлементы в медицине. 2006. № 2. С. 11-24.
3. Государственный доклад об охране окружающей среды и экологической ситуации в Амурской области за 2016 год. Благовещенск, 2017. 349 с.
4. Дериглазова М.А, Барановская Н.В. Биоименные особенности накопления химических элементов в зольном остатке организма человека // Успехи современного естествознания. 2014. № 6. С. 29-31.
5. Катола В.М. Токсичные металлы в окружающей среде Благовещенска // Экол. и пром. России. 2010. № 3. С. 27-29.
6. Пискунов Ю.Г., Моисеенко Н.В., Лопатко А.С., Кулик Е.Н. Результаты экологических исследований вод Верхнего и Среднего Амура // Вестник АмГУ. 2006. Вып. 33. С. 83-85.
7. Похилюк Н.В. Содержание некоторых химических элементов у жителей различных этно-демографических групп Магаданской области // Самарский научный вестник. 2014. №4. С.101-103.
8. Скальный А.В., Мирошников С.А. Нотолва С.В. и др.. Региональные особенности элементного гомеостаза как показатель эколого-физиологической адаптации // Экология человека. № 9. 2014. С. 14-7.
9. Скальный А.В. Микроэлементы: бодрость, здоровье, долголетие. М., 2010. 288 с.
10. Сульдина Т.И. Содержание тяжелых металлов в продуктах питания и их влияние на организм // Рациональное питание, пищевые добавки и биостимуляторы 2016. № 1 С. 136-140.

УДК 553.95 (571.61/64)

ФИТОЛИТЫ: УСТОЙЧИВОСТЬ И СОХРАННОСТЬ В РАЗЛИЧНЫХ ЛАНДШАФТНЫХ УСЛОВИЯХ

Н.Ю. Леусова

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г.Благовещенск

Фитолиты – микрометрические частицы аморфного кремнезема, формирующиеся внутри клеток или межклеточном пространстве растений в течение жизненного цикла. Содержание фитолитов может составлять более чем 8 % на сухой вес растений, что особенно характерно для покрытосеменных. Форма и размеры фитолитов чрезвычайно разнообразны, но, как правило, для определенных семейств растений характерна своя отличительная структура фитолитов. В настоящее время применение фитолитов для реконструкций палеорастительности и палеоландшафтов начинает находить все большее применение в палинологических исследованиях, основными объектами которых до недавнего времени были в основном пыльца и споры растений.

Наличие фитолитов было впервые установлено авторами в углях Сергеевского, Ерковецкого буроугольных месторождений Амурской области [2, 4]. Был детально изучен фитолитный состав Сергеевского буроугольного месторождения. Показано, что основными продуцентами данной формы биогенного кремнезема являются покрытосеменные растения. Детализирован состав флоры покрытосеменных растений следующих подсемейств Panicoideae, Poodeae, Cloridoideae (рис.). Основываясь на данных фитолитного состава, сделан вывод, что угленосные отложения данного месторождения формировались в гумидном и теплом климате.

Других данных о находках фитолитов в углях авторами не установлено. Имеются сведения о наличии фитолитов в современных дальневосточных растениях и палеопочвах, установленных при археологических исследованиях, что свидетельствует о широком их

распространении в прошлом и возможности длительной сохранности в разнообразных ландшафтных условиях.

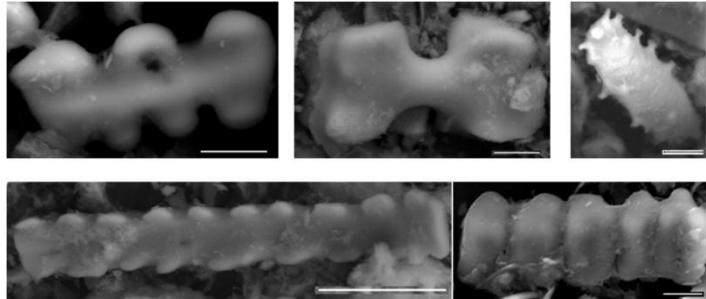


Рис. Главные морфотипы фитолитов из бурых углей Сергеевского месторождения, метка 5 мкм.

Исследуя проблему устойчивости, Л.Е. Новороссова (1951) отмечала, что в подзолистых почвах, в условиях кислой среды, растворение фитолитов и вынос кремния не могут быть существенными и, с течением времени, происходит накопление кремнезема фитолитов в почвенном профиле в значительных количествах [3]. С.М. Кутузовой (1970) при изучении воздействия микроорганизмов – кислотообразователей и щелочеобразователей на биогенный кремнезем зарегистрирована устойчивость фитолитов в кислой среде ($\text{pH} < 7$). При щелочном же значении pH ($\text{pH} > 7$) происходит их растворение и мобилизация кремния [1]. Процесс растворения усиливается при увеличении pH , большую роль играет и продолжительность щелочных условий среды. Кроме того, Р. Сивер (1983) считает, что на распределение и состав кремневых образований влияют геодинамические причины - в том числе движение плит, определяющие палеогеографические обстановки и поставку биогенов [6]. Возможно, в зонах поднятия существуют благоприятные условия, как для высокой продукции, так и сохранности биогенного опала в осадках. Окислительные условия среды также способствуют высокой сохранности фитолитов. Все это может служить косвенным доказательством поднятия впадины в режиме кислотного окислительного характера среды, что и обуславливает высокую сохранность биогенного кремнезема Сергеевского буроугольного месторождения, формирование которого связано с одним из этапов угленакопления в пределах Зейско-Буреинского бассейна, определяемого интервалом 23-11,6 млн лет [5].

Таким образом, наличие фитолитов покрытосеменных растений в углях Сергеевского месторождения свидетельствует о широком возрастном диапазоне его существования (от миоцена до голоцен) с высокой степенью сохранности его форм. Особенности морфологии и структурных особенностей фитолитов могут быть использованы при комплексном подходе в восстановлении региональных палеоэкологических событий, имевших место на протяжении кайнозоя, а также для решения проблем локализации металлоносных углей.

Литература

1. Аристовская Т.В. Микробиология процессов почвообразования. Л.: Наука. 1980. 187с.
2. Леусова Н.Ю., Рождествина В.И. Реконструкция палеоклимата и ботанического состава растений-углеобразователей посредством изучения фитолитов // Сто лет изучения динозавров Приамурья: науч. Сессия. Посвящ. А.Н. Рябинину: Благовещенск: 18 дек. 2015 г. сб. докл. Благовещенск: АмурНЦ ДВО РАН. С. 70-72.
3. Новороссова Л.Е. О биологическом накоплении кремнекислоты в почвах еловых лесов // Почвоведение. 1951. № 2. С. 115-118.
4. Рождествина В.И., Леусова Н.Ю. Биогенный кремнезем в бурых углях Зейско-Буреинского бассейна // Вопросы геологии и комплексного освоения природных ресурсов Восточной Азии: Вторая Всерос. Науч. Конф., Благовещенск, 15-16 окт. 2012 г. : сб. докл. Благовещенск: ИГиП ДВО РАН, 2012. С. 174-177.
5. Сорокин А.П., Артёменко Т.В., Попов А.А. Структурный и литолого-фацальный контроль размещения металлоносных кайнозойских угленосных отложений в Зейско-Буреинском бассейне // Комплексное использование потенциала каменных и бурых углей и создание комбинированных экологически безопасных технологий их освоения: Всерос. конф. с междунар. участием, 19-22 сентября 2017 г. : сб. докл. Благовещенск: АмурНЦ ДВО РАН, 2017. С. 103-111.
6. Siever R. Evolution of chert at active and passive Continental Margins // Siliceous Deposits in the Pacific Region : Development in Sedimentology. 1983. P. 7-24.

Научное издание

**Вопросы геологии и комплексного освоения
природных ресурсов Восточной Азии**

**Пятая Всероссийская научная конференция
с международным участием
(02-04 октября 2018 г., г. Благовещенск)**

Сборник докладов

(Том 2)

Составитель сборника

к.б.н. Леусова Наталья Юрьевна

Утверждено к печати Ученым советом ИГиП ДВО РАН

Технический редактор

Полякова Юлия Владимировна

Доклады печатаются в авторском оформлении

Подписано в печать 20.09.2018г. Формат 60x84/8.

Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Times New Roman.

Усл. печ. листов 14,5. Заказ № 000 Тираж 300.

Отпечатано с готового оригинал-макета в Издательско-полиграфическом центре «Рекарт»,
Издательство «Царское Слово».

675000, Благовещенск, ул. Зейская, 225 (Дом художника), рекламное агентство «Художник».
тел.: +8 (4162) 215 212 директор Сасим Игорь Михайлович тел.: +7 914 559 4930 E-mail: rek-art@bk.ru