

А. Ф. Бушмакин

МИНЕРАЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛОВ КАК РАЗДЕЛ МИНЕРАЛОГИИ ТЕХНОГЕНЕЗА

A. PH. BUSHMAKIN. MINERALIZATION OF METALS AS
DIVISION OF MINERALOGY OF TECHNOGENESIS.

Example of mineralization of metals as division of mineralogy of technogenesis is provided by products and processes of transformation of chemical composition and accompanying change of form and inner structure of the metal and metal-containing things under influence of the geological factors.

Со времени появления на Земле цивилизации в литосфере начались и неуклонно растут обусловленные технической деятельностью людей геологические процессы, отнесенные А. Е. Ферсманом к обширному классу гипергенных и названные им техногенезом [11]. Как отмечает Э. Ф. Емлин [6]: «Термин «техногенез» (от греч. technè — искусство, мастерство и genès — рождающий) с самого начала не отвечал его буквальному смыслу». Сейчас наиболее распространено представление о техногенезе как о совокупности геологических (естественных) процессов, вызванных человеком, вооруженным техникой. Однако существует и прямое понимание этого термина как целенаправленной геологической деятельности технически оснащенного человечества по перестройке биосферы, земной коры и околоземного космоса в своих интересах [1]. Такое различие в подходе к техногенезу приводит и к разному отношению к явлениям и веществам, наблюдаемым в зоне его действия; в первом случае они считаются природными или близкими к ним, а во втором — относятся к искусственным, технически созданным.

Накопленный опыт разностороннего исследования техногенеза показывает, что первый из названных подхо-

дов более продуктивен и лучше соответствует сути проблемы.

К настоящему времени выделились три крупных направления в изучении взаимодействия природы и техники : геология, геохимия и минералогия техногенеза.

Техническая активность людей кроме результатов, на достижение которых она направлена, создает условия для протекания в геологической (природной) среде побочных процессов, в которых образуются разнообразные вещества, попадающие в область интересов недавно оформившегося отдела минералогии — минералогии техногенеза [13].

Объекты, содержащие материалы для минералогии техногенеза, многочисленны. Условно их можно разделить на две большие группы: 1) созданные человеком объекты, в которых новые фазы возникают под влиянием естественных агентов (сооружения, свалки, отвалы, трубопроводы, скважины, древние поселения, захоронения, отдельные предметы и т. д.); 2) природные объекты, где современное минералообразование есть следствие воздействия на них человека (почва, угольные, колчеданные и другие месторождения, водоемы и т. п.) . Нередко определить в этих группах степень участия природы и техники сложно.

Предметом минералогии техногенеза служит так или иначе связанные с технической деятельностью людей процессы естественного минералообразования и их продукты — минералы зоны техногенеза или, по другому, техногенные минералы.

В минералогии техногенеза сформировались несколько направлений — разделов (см. статью С. С. Потапова в данном сборнике), один из них кратко называется «минерализация металлов».

Человек, перерабатывая природные химические соединения — руды, извлекает из них металл, переводя его в термодинамически неустойчивое состояние свободного элемента. В дальнейшем металл, существуя уже в виде какого-либо изделия, под действием окружающей среды изменяется, возвращаясь в более соответствующую обстановке минеральную форму. Такой процесс с позиций минералогии техногенеза рассматривается как минерализация металлов [12]. Минерализации подвергаются не только относительно чистые металлы и их сплавы, но и находя-

щиеся в связанном виде, например, вольфрам в форме карбида в победите.

Могут быть даны такие основные определения. Минерализация металлов — есть явление перехода технически полученных металлов в минеральную форму под действием природной среды. Исходя из данной формулировки образование на самородном элементе вторичных продуктов к минерализации не относится, поскольку первичный субстрат здесь уже минерал. Предметом минерализации металлов как раздела минералогии техногенеза служат продукты и процессы преобразования химического состава и связанное с этим изменение формы и внутреннего строения металлических и металлосодержащих вещей под влиянием геологических факторов.

Разрушение изделий из металлов и сплавов под действием физико-химических и биологических факторов, независимо от их природы, называется коррозией. Минерализация металлов является частью этого более широкого понятия и охватывает те её проявления, в которых в какой-то мере участвуют естественные причины.

Случаи минерализации металлов многочисленны и разнообразны. Как пример приведем образование малахита и куприта на бронзовых и медных вещах из язычского кургана [7], зеленую патину на медных крышах старинных памятников архитектуры Англии [9], наслоения, состоящие из англезита, пенфильдита, фосгенита и других минералов, на свинцовых штоках затопленных в Средиземном море римских кораблей [17], образование корок англезита, церуссита и гидроцеруссита на остатках пуля на стрельбище в районе Хельсинки [10], формирование гидроксидов железа на материале корпуса затонувшего в 1912 году знаменитого «Титаника» [5]. Некоторые продукты изменения металлических и металлосодержащих предметов (статуй, слитков, древних шлаков) вошли в фонд минералогии: абхурит, ромаркит, хальконатронит, вюльфингит и др. [16].

Условия минерализации металлов весьма разнообразны и составляют широкий спектр от крайне агрессивных в горящем терриконе до обычных условий атмосферы и почвы.

Отвалы угледобывающих предприятий содержат металлические предметы (тросы, трубы, рельсы, кабели, проволоку и т. д.), которые попадают туда вместе с пустой

породой или являются частью технологического оборудования отвалов. Металлические изделия в зависимости от стадии существования отвала и места в нем могут находиться в разных, порой резко различающихся обстановках. Всего можно выделить четыре их основных типа: 1) негоревший отвал, в котором на предмет действуют компоненты атмосферы и растворимые в воде составляющие отвального материала; 2) зона горения отвала, где существует окислительная среда с высокой температурой и химически активными газами; 3) «черный блок», отличающийся от предыдущей зоны восстановительными условиями и иным составом газов; 4) прогоревший отвал, в котором уже измененный предмет находится под влиянием атмосферы и растворимых продуктов выветривания вещества бывших зоны горения и «черных блоков». Перечисленные обстановки могут сменять друг друга в одной и той же части отвала или накладываться.

В зависимости от того, воздействие каких сред испытал металл, находится состав продуктов его минерализации. Причем продукты минерализации, сформировавшиеся в одних условиях, попадая в другие, также изменяются, например, сульфиды из «черного блока» в зоне горения трансформируются в оксиды, а карбид железа когениит в остывающем терриконе переходит в гидроксиды железа. Благодаря наложению разных условий, полиморфным превращениям, распаду твердых растворов, поглощению и переработке вмещающих предмет пород, формирующаяся по нему псевдоморфоза нередко имеет сложный состав и строение, отражающие сложность истории ее образования [4]. Металлическая вещь подвергается в отвале воздействию разных сред от нескольких часов до нескольких лет.

Металлические предметы, заключенные в почве или в подпочвенном слое, находятся под менее интенсивным воздействием по сравнению с горящим терриконом, но время воздействия может исчисляться тысячами лет. Один из наиболее интересных примеров минерализации в таких условиях — изменение древних изделий из металла [8], в результате которого образуются оксиды, хлориды, сульфаты, карбонаты и другие соли кислородных и бескислородных кислот, содержащие обычно воду и гидроксил.

Изучение минеральных новообразований имеет важное значение для археологии. Только по их составу возможно определение первичного материала полностью измененных предметов. Данные о составе и структуре минеральных наслоений на изделия лежат в основе реконструкции его прежних размеров и формы [3].

Состав продуктов минерализации говорит и о среде, в которой древний предмет долгое время находился. При этом одни составляющие свидетельствуют о свойствах небольшого объема, непосредственно примыкавшего к предмету, другие отражают состав грунтовых вод, характерный для больших территорий. Так, нахождение в захоронении медного предмета с коркой фосфатов меди указывает на его тесное соседство с телом погребенного, а такие же минералы из раскопок жилища говорят о пребывании вещи в месте, богатом органикой животного происхождения. Карбонаты металлов могут быть связаны с составом вод и с присутствием древесины, при гниении выделяющей большое количество углекислого газа. Хлориды обязаны своим появлением высокой концентрации хлора в почвенных растворах.

Образующиеся при минерализации металлического предмета химические соединения постепенно распространяются от него в окружающий материал и вступают во взаимодействие с прилегающими к изделию телами, облекая или замещая их. Благодаря этому, минеральные корки на металлических предметах сохраняют некоторые элементы ближайшего окружения.

Таким образом, минерализация металлических предметов, с одной стороны, — вредное явление, приводящее к порче или уничтожению древних вещей, а с другой — она служит источником богатой «записанной» минералами информации о составе предметов, ближайшем их окружении и среде, в которой они находились.

Минерализация металлических и металлсодержащих предметов — есть процесс замещения металла минеральным веществом, при этом часто возникают полные или частичные псевдоморфозы; особенно они характерны для горелых отвалов [15]. Псевдоморфозы наследуют форму предмета, но с искажением пропорций согласно установленному правилу [2]: наибольшее изменение испытывает наименьший размер. Неодинаковое относительное увеличение размеров приводит в общем случае к тому, что ми-

нерализованный предмет по мере развития процесса псевдоморфизации приобретает все более изометричный облик. Предельному преобразованию металлического изделия — рассеянию его вещества в окружающем пространстве — соответствует форма распределения продуктов изменения, приближающаяся к сфере. Примером этого может быть пятно тенорита, отмеченное в одном из прогоревших отвалов, образовавшееся, вероятно, при высокотемпературном обжиге медного предмета [14].

Подход к изменению металла под действием естественных факторов как к природному процессу дает выгоды и специалистам, занимающимся коррозией, и минералогам. Первые получают в свое распоряжение достижения минералогии и геохимии, а также богатый арсенал минералогических методов и приемов исследования вещества. Минералогия же приобретает своеобразный экспериментальный материал, т. к. часто многие факторы, обусловившие образование того или иного продукта минерализации, как и состав и свойства исходного субстрата, могут быть достаточно точно определены. И тогда появляется возможность использовать результаты своего рода экспериментов по минералообразованию в условиях, трудно достижимых или вообще недостижимых современными методами, в том числе: высокие температуры, сохраняющиеся долгое время в больших объемах, и длительности «опыта» в сотни и тысячи лет.

Литература

1. Баландин Р. К. Геологическая деятельность человека: техногенез. Мн.: Выш. школа, 1978. 303 с.
2. Бушмакин А.Ф. Изменение размеров и формы металлических предметов при их минерализации // Минералогия месторождений Урала. Тез. докл. II регион. совещ. «Минералогия Урала». Свердловск. 1990. С. 169—172.
3. Бушмакин А. Ф. Минералогические исследования древних металлических предметов // Материалы 3-й Международной научной конференции «Россия и Восток : проблемы взаимодействия». Ч. V. кн. 2. Челябинск: Челяб. гос. ун-т, 1995. С. 107—110.

4. Бушмакин А. Ф., Миронов А. Б., Быков В. Н. Состав и строение псевдоморфозы по стальному рельсу из горелого террикона // Уральский минералогический сборник № 4. Миасс: Имин УрО РАН, 1995. С. 147—159.
5. Горшков А. И., Богданов Ю. А., Сивцов А. В., Балашова В. В., Сагалевич А. М. Минеральный состав продуктов коррозии корпуса судна «Титаник» // Докл. РАН, 1993. Т. 330, № 2. С. 237—241.
6. Емлин Э. Ф. Техногенез колчеданных месторождений Урала. Свердловск: Изд-во Урал. ун-та, 1991. 256 с.
7. Еремеев П. Обзор минералогических исследований за 1870 год. III. Кислородные соединения // Горный журнал. 1872. № 1. С. 121—136.
8. Калиш М. К. Изменение древних бронз вследствие почвенной коррозии // Сообщения ВЦНИЛКР. М., 1969. Вып. 24—25. С. 125—148.
9. Калиш М. К. Естественные защитные пленки на медных сплавах. Коррозия и сохранение памятников искусства. М.: Металлургия, 1971. 200 с.
10. РЖ «Геология», 1993, 5В57.
11. Ферсман А. Е. Геохимия. Л., ОНТИ: Химтеорет, 1934. 354 с.
12. Чесноков Б. В. Минерализация черных и цветных металлов в отвалах угледобывающих предприятий Челябинского бассейна // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Западно-Сибирской плиты и ее складчатого обрамления. Тез. докл. 4-й годичной конф. Тюмень. 1983. С. 185—189.
13. Чесноков Б. В. Актуальные проблемы минералогии техногенеза на Урале // Материалы по минералогии месторождений Урала. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984. С. 59—62.
14. Чесноков Б. В., Михаль Т. А., Дерябина Т. Н. Типы техногенной минерализации отвалов Челябинского угольного бассейна // Минералы месторождений Южного и Среднего Урала. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1985. С. 47—58.
15. Чесноков Б. В. Высокотемпературная минерализация горелых отвалов челябинского угольного бассейна // Минералогия: Докл. сов. геологов на XXVIII сес. Международ. геол. конгр. (Вашингтон, июль 1989 г.). С. 204—210.

16. Clark A. M. Hey's mineral index. 1993.
17. Goni I., Guillemin C., Perrimond-Fronchet R. Description d'especes minerales néogenes formees sur des ias d ancrs romaines immergees. // Bull. Soc. franc mineral. et cristallogr., 1954, 77, № 1—3, 474—478.