

Б. С. ПАНОВ, М. Д. ДОРФМАН, Н. Н. СМОЛЬЯНИНОВА

О НАШАТЫРЕ ИЗ ДОНЕЦКОГО БАСЕЙНА

Нашатырь на Украине впервые был обнаружен в 1970 г. в Донецком бассейне в терриконах угольной шахты 7/8 им. М. И. Калинина, где он образовался в результате псевдофумарольной деятельности, вызванной окислением пород. Терриконы сложены, в основном, углисто-глинистыми породами отработанных угленосных пластов. Изученный нашатырь происходит из отвалов пластов h_7 (Смольяновский) и h_8 (Прасковьевский) свиты S_2^3 . В настоящее время поверхностное горение прекратилось, и источник тепла сохранился только в глубине терриконов.

Из минералов, кроме нашатыря, в отвалах в значительных количествах встречены пирит и новообразованная сера.

Нашатырь осаждается в местах выходов горячих газов в виде порошковатых налетов, спутанноволокнистых агрегатов, плотных корочек и хорошо образованных кристаллов. Он покрывает обломки обгорелых пород и выполняет пустотки и трещинки в них.

Наиболее интересны корочки нашатыря, в строении которых можно различить более плотное основание и направленные к центру пустот и трещин хорошо образованные кристаллы. Основание корочек, прилегающее непосредственно к субстрату, мелкокристаллическое, отдельные кристаллы (не более 1 мм) представлены правильными тетрагон-триоктаэдрами с гранями n . Мелкокристаллическое основание корочек обычно сильно загрязнено пылевидными частичками породы, имеет грязно-серый цвет, иногда, в результате частичного растворения, превращено в губчатую, ячеистую массу.

Из мелкокристаллического основания как бы вырастают более крупные кристаллы (от 2—3 мм до 1 см), которые образуют друзовидные щеточки. Кристаллы прозрачные, не загрязненные частичками породы, бесцветные, реже светло-желтые от тонких включений серы; желтая окраска равномерная, иногда зональная. Среди этих кристаллов отмечено два типа: 1) изометричные — правильные тетрагон-триоктаэдры, тетрагонального облика, вытянутые по оси 4-го порядка, с неравномерно развитыми гранями n : в зоне $\rho = 65^\circ 54'$ грани $n(211)$ и (121) сильно вытянуты, а в зоне $\rho = 35^\circ 16'$ грани $n(112)$, притупляющие вершинки кристаллов, небольшие или отсутствуют совсем, в последнем случае кристаллы остроконечные. Иногда на псевдопирамидальных кристаллах имеются грани ромбо-додокаэдра $d(110)$ и пентагон-триоктаэдра $s(321)$. Форма кристаллов нашатыря в природном их развитии приведена на рис. 1.

¹ Образцы нашатыря обнаружены В. А. Сургиловым, студентом Донецкого политехнического института.

На псевдопирамидальных кристаллах часто наблюдаются ступенчатые фигуры роста (рис. 2), иногда кристаллы расщеплены на вершинке — многоголовые, иногда скипетровидные или с двумя индивидами, расположенными друг над другом вдоль оси 4-го порядка и имеющими одинаковую ориентировку граней. В небольшом количестве встречены очень мелкие сложные скелетные сростки — «елочки», подобные описанным П. В. Покровским (1949) из месторождения бурых углей в Монголии. В этих сростках по отношению к главному лучу боковые кристаллы расположены в 3 ряда под углом 120° друг к другу.

Кристаллы часто корродированы. Особенно характерный вид после частичного растворения приобретают скипетровидные кристаллы. Их основания превращены в тонкие ножки, а головки или сохранили свой первоначальный вид плоскогранного кристалла или, также подвергшись частичному растворению, стали округлыми с занозистой поверхностью, покрытой точечными ямками и мелкими бороздками; в последнем случае получились грибовидные образования (см. рис. 2).

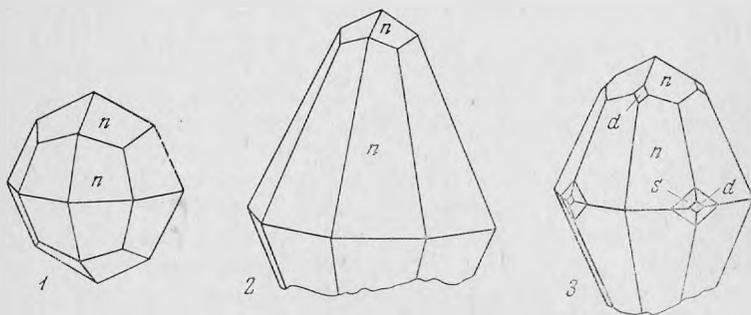


Рис. 1. Формы кристаллов нашатыря в природном их развитии

1 — изометричная; 2, 3 — псевдопирамидальные

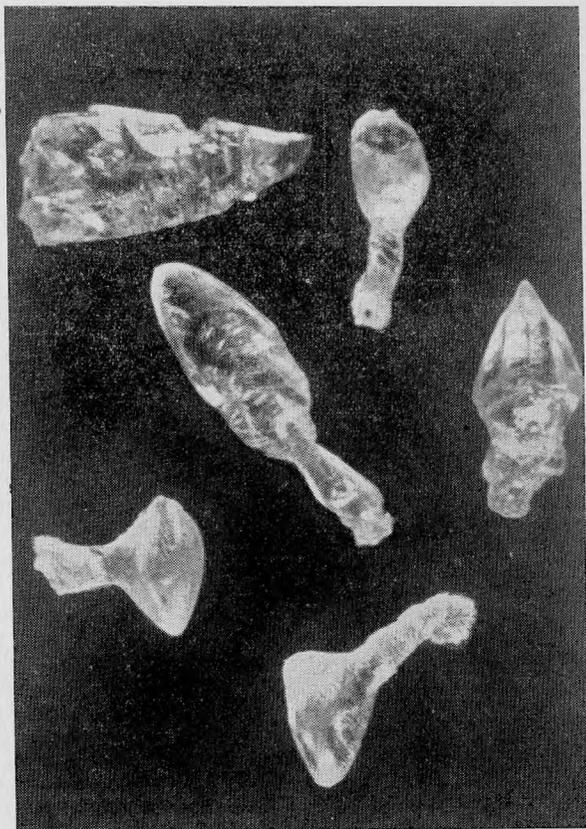


Рис. 2. Формы роста и растворения кристаллов нашатыря, увел. 8

Признаков существенного перерыва во времени при образовании основания корочек нашатыря и более крупных его кристалликов во внутренних частях полостей не наблюдалось. Процесс, очевидно, был в общем единовременным лишь с характерными для кристаллизации из газовой фазы местными замедлениями или ускорениями его, с явлениями прерывистого роста и доращивания кристаллов, что выразилось в разной степени кристалличности нашатыря и в появлении скипетровидных и других сложных форм выделения.

Химический анализ нашатыря, выполненный в Институте геологических наук АН УССР, дал следующие результаты (вес. %): NH_4 33,74, Cl 66,48, Br 0,134, J 0,001. Спектральным анализом установлены следы Mg , Si , Ca , Ti , Fe , Mn , Al , связанные, вероятно, с механической примесью породы.

Термическими исследованиями (рис. 3), выполненными Г. О. Пилоном, установлено, что при температуре $185 \pm 5^\circ \text{C}$ происходит фазовый переход структуры типа CsCl в структуру типа NaCl . По литературным данным (Нові, 1970), температура перехода равна $183,1^\circ \text{C}$. Второй эндотермический эффект связан с двумя процессами: разложением и сублимацией NH_4Cl . Этот эффект регистрируется в интервале $200-420^\circ \text{C}$.

ИК-спектры поглощения природного NH_4Cl , полученные Е. С. Рудницкой, характеризуются двумя интенсивными полосами: одной в области $3600-2800 \text{ см}^{-1}$ с максимумом около 3140 см^{-1} , отвечающей валент-

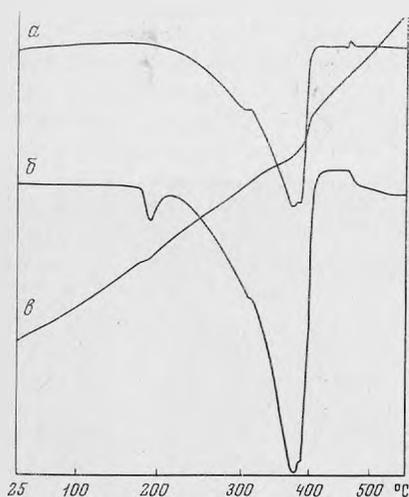


Рис. 3. Дериватограмма нашатыря

- а — дифференциально-термогравиметрическая (ДТГ);
- б — дифференциально-термографическая (ДТА);
- в — термографическая

ным колебаниям $\text{N}-\text{H}$, и второй в области $1400-1280 \text{ см}^{-1}$ с максимумом 1405 см^{-1} , соответствующей деформационным колебаниям связей $\text{N}-\text{H}$.

С целью уточнения типа модификации структуры нашатыря был определен параметр элементарной ячейки, оказавшийся равным $a_0 = 3,84 \pm 0,02 \text{ \AA}$, который отвечает типу структуры CsCl , т. е. низкотемпературной модификации. Высокотемпературная разновидность обладает структурой типа NaCl с $a_0 = 6,54 \text{ \AA}$ (Справочник «Минералы», 1963).

Терриконы, в которых обнаружен нашатырь, насыщены углистым веществом, способным, как известно, адсорбировать кислород и вступать с ним в химическое взаимодействие. Такая реакция сопровождается выделением тепла. Окисление пирита, находящегося в угленосных породах, также способствует повышению температуры. С глубиной температура пород резко возрастает. В приповерхностных частях терриконов (на глубине всего нескольких сантиметров) температура пород составляет $90-110^\circ$, на глубине $20-40 \text{ см}$ она достигает уже 325° . Если образующееся

тепло достаточно быстро не рассеивается, то может произойти самовозгорание углей, раскаливание и оплавление пород в терриконах. Температура в зоне горения доходит до 800—1200° С. Процесс этот сопровождается выделением значительного количества газов. Температура таких выходящих газов 240—245° С. Их химический состав приведен в таблице

Химический состав выходящих газов из террикона *
(данные О. М. Орлова)

Компоненты	Вес. %	Компоненты	Вес. %
CH ₄	25—27	H ₂ S	0,026
CO ₂	5,2	HCl	0,055
CO	0,025—0,018	NO ₂	нет
SO ₂	0,0064	NO	нет
NH ₃	0,052—0,070		

* Пробы отбирались зимой на глубине до 0,5 м.

При отборе и изучении проб газа обратило на себя внимание резкое (в 40 раз) снижение содержания NH₃ от 0,070—0,052 до 0,0013% в газовых струях при охлаждении от +245° до -10° С, что связано с образованием нашатыря. Этот минерал (Глинка, 1971) может образовываться путем непосредственного соединения газообразных аммиака и HCl по схеме: NH₃ + HCl = NH₄Cl + 42 ккал. Реакция экзотермическая, сопровождается заметным выделением тепла, способствующего нагреванию пород в местах образования нашатыря до 100° С и более. Образование NH₃ в очагах горения, где температура достигает нескольких сот градусов, может идти по схеме: N₂ + 3H₂ ⇌ 2NH₃ + 22 ккал. Присутствие катализаторов в виде окислов Fe, Al и K усиливает этот процесс. Водород и азот постоянно входят в состав углей, где их количества достигают, соответственно, 4—6 и 1,2—1,7%. Газообразный HCl также, очевидно, образуется при разложении углей, в состав которых входит некоторое количество хлора.

Из новообразований, кроме нашатыря, в терриконах в местах выходов горячих газов встречается самородная сера. Основная масса ее в виде сплошных корочек толщиной до 2—3 см наблюдается в приповерхностных участках терриконов, где породы нагреты до 90—110°.

Можно полагать, что нашатырь и сера являются не единственными образованиями современного процесса минералообразования в терриконах угольных шахт. Внимательное изучение сублиматов в местах псевдофумарольной деятельности в терриконах может привести к обнаружению и других минеральных видов, в первую очередь нитратов.

Литература

- Глинка Н. Л. Общая химия. М., «Химия», 1971.
 Покровский П. В.— Нашатырь из месторождения бурых углей Хамарин-Хурал-Хид в Монгольской Народной республике.— Записки Всес. мин. общ-ва, 1949, ч. 78, вып. 1.
 Справочник «Минералы», т. II, вып. 1. М., Изд-во АН СССР, 1963.
 Novi V. Fase transition in ammonium and deuterio-ammonium halides.— In: Nonmetallic kristals. London — New York, 1970,