МАГНИТНЫЕ СФЕРУЛЫ ИЗ ПОЧВ ВБЛИЗИ ШЛАКОВОГО ОТВАЛА НИЖНЕТАГИЛЬСКОГО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КОМБИНАТА

А. Б. Макаров, Б. М. Осовецкий, И. А. Антонова

Magnetic spherules from the soils near the slag dump of the Nizhny Tagil metallurgical plant

A. B. Makarov, B. M. Osovetskiy, I. A. Antonova

Magnetic spherules, which are widespread in soils, can have different origins, but spherules with cosmic origin are the most studied. At that, functioning of numerous industrial enterprises of metallurgical profile, thermal power stations, and motor transport can be their origin. According to the data of previous researchers, spherical magnetic particles in soils can serve as an indicator for quantitative assessment of erosion-accumulative phenomena. The authors studied magnetic spherules, isolated from soil samples taken near the dump of blast furnace and metallurgical slags of a large Nizhny Tagil metallurgical plant located on the left bank of the Olkhovka river, functioning since 1949. The way the dump forms is by draining slag along the slope. Consequently, adjacent territories are exposed to a significant dust load, associated with increased concentrations of a number of heavy metals: chromium, iron, manganese, vanadium, copper and zinc. The study of magnetic spherules performed for samples of soils taken at a distance of 50 and 100 m to the west of the dump showed that the content of magnetic fraction in them was 15.1 and 11.7% respectively, of the mineral part of the samples. The authors studied magnetic spherules on a scanning microscope JEOL JSM 6390LV, an at that provide their morphology and the chemical composition of magnetic spherules (18 analyzes) and aggregates on their surface (5 analyzes). Based on the presence of characteristic impurity elements, there are the following varieties: zinc, manganese, vanadium, determined by the peculiarities of metallurgical processes. Low concentrations of spherules in soils do not allow considering them as a significant source of pollution of natural environment, only a slight increase in the content of heavy metals characteristic for them is possible.

Keywords: Nizhny Tagil; dumps; slags of ferrous metallurgy; magnetic spherules; heavy metals.

Магнитные сферулы, достаточно широко распространенные в почвах, могут иметь различное происхождение, при этом чаще исследовались сферулы космического происхождения. В то же время их происхождение определяется работой многочисленных промышленных предприятий металлургического профиля, тепловых электростанций, а также автотранспорта. Согласно данным предыдущих исследователей сферические магнитные частицы в почвах могут служить индикатором количественной оценки эрозионно-аккумулятивных явлений. Авторами исследованы магнитные сферулы, выделенные из проб почв, отобранных вблизи отвала доменных и металлургических шлаков крупного Нижнетагильского металлургического комбината, расположенного на левом берегу р. Ольховки и функционирующего с 1949 г. Отвал формируется путем сливания шлака по откосу. Как следствие, прилегающие к нему территории подвергаются значительной пылевой нагрузке, с которой связаны повышенные концентрации ряда тяжелых металлов: хрома, железа, марганца, ванадия, меди и цинка. Исследование магнитных сферул выполнено в пробах почв, отобранных на расстоянии 50 и 100 м к западу от отвала, содержание в них магнитной фракции составило соответственно 15,1 и 11,7 % от минеральной части проб. Магнитные сферулы изучены на сканирующем микроскопе JEOL JSM 6390LV, показана их морфология, приведен химический состав магнитных сферул (18 анализов) и агрегатов на их поверхности (5 анализов). На основе присутствия характерных элементов-примесей выделены следующие их разновидности: цинковые, марганцевые, ванадиевые, наличие которых определяется особенностями металлургических процессов. Невысокие концентрации сферул в почвах не позволяют рассматривать их как значительный источник загрязнения природной окружающей среды, возможно лишь незначительное повышение содержания характерных для них тяжелых металлов.

Ключевые слова: Нижний Тагил; отвалы; шлаки черной металлургии; магнитные сферулы; тяжелые металлы.

Магнитные сферулы, согласно [1], – черные шарики космического происхождения, состоящие в основном из магнетита, иногда содержащие металлические ядра. В то же время магнитные сферулы, достаточно часто встречающиеся в почвах, могут иметь и техногенное происхождение. Ранее они были выявлены в грунтах различных промышленных зон и урбанизированных территорий [2–4]. Магнитные сферулы являются характерным компонентом зол, где образуются при раннем выплавлении низкотемпературных железистых эвтектик [5–7], наличие их в почвах связывается также с выбросами транспорта и тепловых электростанций. Наличие и количество магнитных включений, согласно [7–9], может служить критерием для количественной оценки эрозионно-аккумулятивных явлений в почвах, также возможно и использование

этих данных в качестве экологического индикатора. Субмикроморфология магнитных фракций почв изучалась А. М. Загурским и др. [10], в них выделены сферические, полиэдрические и глобулярные частицы. В то же время остаются слабо изученными вопросы минерального и химического состава магнитных сферул, что не дает возможности диагностировать источник их образования и выработки соответствующих критериев отличия магнитных сферул различного происхождения. Выявление магнитных сферул в почвах вблизи шлакового отвала НТМК определяет их происхождение. Полученные данные о их составе можно считать характерными для образований, связанных с процессами черной металлургии.

Территория города Нижний Тагил на Среднем Урале относится к одной из наиболее измененных процессами техногенеза вследствие длительной добычи и переработки железных руд. Только на территории города находится шесть отработанных месторождений железных и медноколчеданных руд, где естественный ландшафт преобразован в горнотехнический [11].

Нижнетагильский металлургический комбинат (НТМК) построен в 1932–1949 гг., вошел в строй действующих предприятий в 1940 г., работает по замкнутому циклу, выпускает чугун, сталь, прокат, кокс, огнеупоры. Две доменные печи объемом 1100 м³ были крупнейшими в СССР, а мартеновские считались самыми современными по уровню механизации технологического процесса.

В настоящее время одним из источников загрязнения природной окружающей среды здесь является шлаковый отвал НТМК, который характеризуется значительными концентрациями тяжелых металлов. Они обуславливают механическое и химическое загрязнение прилегающих территорий [11, 12].

Шлаковый отвал НТМК расположен на левом берегу р. Сухая Ольховка и функционирует с 1949 г. Формирование отвала, в северной части которого складировались мартеновские шлаки, а в южной – доменные, происходило путем сливания шлаков по откосу. Площадь отвала составляет 0,74 км², максимальное превышение над рельефом – 37 м. Наиболее потенциально опасными химическими элементами, оказывающими негативное влияние на природную окружающую среду, являются железо, титан,

Сферула 2

Сферула 3

Сферула 4

Сферула 6

Сферула 7

Сферула 8

Сферула 10

Сферула 11

Сферула 13

Сферула 14

Сферула 15

Сферула 16

Сферула 17

Сферула 18

Сферула 19

Рисунок 1. Морфология магнитных сферул.

Таблица 1. Химический состав магнитных сферул из почв вблизи отвала НТМК, мас. %.

Номера зерен	FeO*	MnO	SiO ₂	TiO ₂	V ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	As ₂ O ₃	CoO	NiO	CuO	ZnO	K ₂ O	MgO	Cl	Σ
1	92,02	0,93	–	0,23	0,98	0,64	0,18	0	0,32	0	0,37	0,36	–	–	–	96,03
1-1	95,47	0,93	0,66	0,22	1,14	0,60	0,15	0,13	0,31	0	0,19	0,18	–	–	–	100
2	93,99	0,92	1,26	0,15	0,72	1,05	0,21	0	0,32	0,12	0,26	0,18	0,51	–	0,30	100
3	93,30	4,47	0,72	0	0	0,69	0,05	0,10	0,25	0	0,20	0,22	–	–	–	100
4	96,01	1,75	–	0,22	0,57	0,38	0,25	0	0,31	0	0,23	0,28	–	–	–	100
5	94,76	2,09	0,97	0	0,08	0,75	0	0	0,24	0	0,65	0,45	–	–	–	100
6	90,74	1,21	1,07	0	0,27	0,89	0	0	0,21	0	0,34	0,33	–	–	–	95,06
7	90,99	0,62	4,76	0,60	0,20	1,39	0,05	0,15	0,39	0	0,29	0,53	–	–	–	100
8	86,78	0,94	7,59	0,31	0,29	2,26	0	0	0,24	0,08	0,33	0,21	–	0,97	–	100
8-1	86,35	0,83	7,44	0,20	0,25	2,54	0	0	0,31	0,14	0,62	0,27	–	0,49	–	100
9	93,39	0,68	2,60	0,07	0,15	1,34	0	0	0,22	0,16	0,60	0,77	–	–	–	100
11	91,36	1,12	2,05	0,38	1,77	1,79	0,14	0,26	0,26	0,15	0,38	0,34	–	–	–	100
12	92,99	1,73	0,66	0,61	1,48	0,65	0,27	0,10	0,26	0,08	0,62	0,54	–	–	–	100
13	92,86	2,19	1,87	0,26	0,39	1,40	0	0,14	0,27	0,09	0,31	0,23	–	–	–	100
14	95,50	0,12	1,63	0	0	1,28	0	0	0	0,19	0,52	0,48	–	0,29	–	100
18	91,18	1,24	2,58	0,29	0,55	2,11	0,21	0	0,33	0,11	0,39	0,20	0,22	0,59	–	100
19	89,25	3,45	2,76	0,16	0,27	2,14	0	0	0,38	0	0,34	0,36	0,31	0,33	–	100
20	86,75	1,23	0,70	0,12	1,06	0,75	0,28	0	0,41	0,10	0,41	8,20	–	–	–	100

Примечания: зерна № 1–9 – проба на расстоянии 50 м от отвала; № 11–14, 18–20 – на расстоянии 100 м от отвала; № 7 – зерно с тонкошагреневой поверхностью; № 8, 8-1 – зерно с тонкозернистым (5–10 мкм) строением поверхности; № 13 – ядро сферулы (на сколе); № 19 – с сильнорезорбированной пористой поверхностью; FeO* – сумма FeO + Fe₂O₃.

Таблица 2. Химический состав агрегатов на поверхности магнитных сферул, %.

Номера зерен	FeO*	MnO	SiO ₂	TiO ₂	V ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	SO ₃	As ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅	CuO	ZnO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Cl	Σ
3-1	72,15	4,43	4,65	0,15	0	3,12	3,98	0,51	1,32	3,05	0,25	0,20	2,98	1,46	–	1,73	99,98
6-1	13,99	0,21	55,50	0,55	–	19,57	0,31	–	1,58	0,54	0,32	0,32	1,61	2,87	2,64	–	100
7-1	7,11	0,13	52,68	1,07	–	18,39	0,47	0,21	2,17	0,55	–	–	1,70	0,39	–	–	87,42
12-1	12,11	0,26	54,78	0,48	0,39	20,65	–	0,25	1,14	–	0,36	0,33	1,32	7,10	0,83	–	100
13-1	9,31	–	42,52	1,05	–	17,28	–	0,34	2,23	0,51	0,34	0,45	2,21	0,46	3,52	0,14	80,35

Примечания: № 3-1 – корочка на поверхности сферулы; № 6-1 – агрегатные скопления в углублении на поверхности; № 7-1, 12-1 – агрегаты в углублениях поверхности; № 13-1 – оторочка вокруг ядра; FeO* – сумма FeO + Fe₂O₃.

марганец, хром, медь и цинк. Шлаковый отвал НТМК разрабатывается как техногенное месторождение. Шлаки отвала в настоящее время перерабатываются в цехе переработки шлаков с получением товарного щебня.

На протяжении последних лет проводится экологический мониторинг шлакового отвала, включающий систематическое изучение компонентов природной окружающей среды: почвенного покрова, растительности, поверхностных и подземных вод и атмосферного воздуха [12]. По результатам мониторинговых исследований установлено, что шлаковый отвал НТМК оказывает влияние на загрязнение атмосферного воздуха по взвешенным веществам, оксиду марганца, железу, цинку, меди. Аналогичный в целом комплекс элементов проявляется также в пыли и в снеговом покрове вокруг шлакового отвала. Согласно [12], доля водорастворимой фазы для ванадия достигает 40,4 %, меди – 13,0 %, цинка – 20,0 %, что свидетельствует о высоком уровне их миграции в окружающую среду. Остальные тяжелые металлы накапливаются в основном в труднорастворимой пылевой фазе: доля хрома составляет 1,2 %, железа – 0,4 %, марганца – 0,3 %. Пылевая нагрузка на снеговой покров составляет от 0 до 69,2 кг/км² в сутки в юго-юго-западном направлении от отвала и до 1455,7 кг/км² в сутки в северо-западном направлении.

Для изучения форм нахождения металлов, поступающих в почвенный покров в труднорастворимой фазе, были отобраны пробы почв в зоне повышенной пылевой нагрузки в северо-западном направлении от отвала на расстоянии 50 и 150 м с последующей промывкой и изучением минеральной части. В первой пробе (50 м от отвала) весом 1,236 кг минеральная часть составила 186,61

г (15,1 %), во второй (150 м от отвала) соответственно 1,426 кг и 166,79 г (11,7 %). В немагнитной фракции минеральной части почв присутствуют преимущественно зерна главных породообразующих минералов: кварца, полевых шпатов, роговой обманки, граната, эпидота, а также обломков пород. Для магнитной фракции помимо магнетита выявлено небольшое количество магнитных сферул; других металлических включений не обнаружено.

Исследования сферул выполнены на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6390LV.

Морфология магнитных сферул показана на рис. 1.

Химический состав магнитных сферул приведен в табл. 1. Среди изученных магнитных сферул можно выделить следующие различия по наличию характерных элементов-примесей:

1 – **цинковые** (зерно № 20) с примесью ZnO – 8,20 %, и повышенным содержанием оксидов ванадия (1,06 %), марганца (1,23 %) и кобальта (0,41 %);

2 – **марганцевые** (зерна № 3, 12, 13, 19) с содержанием оксида марганца 1,79–4,47 % и иногда с повышенной долей оксида ванадия (до 1,48 %);

3 – **ванадиевые** (зерно № 11 с содержанием оксида ванадия до 1,77 %).

Появление подобных разновидностей, очевидно, определяется технологическими условиями процессов металлургии, в качестве примесей преобладают, прежде всего, легирующие металлы. В целом в числе постоянных примесей необходимо отметить медь, цинк и кобальт.

Химический состав агрегатов на поверхности магнитных сферул приведен в табл. 2. В углублениях на поверхности маг-

нитных сферул находятся агрегаты алюмосиликатного состава с присутствием сульфатов, фосфатов и хлоридов, а также, возможно, арсенатов.

Таким образом, исследование магнитных сферул из почв вблизи шлакового отвала дало возможность выявить их разновидности и характерные особенности. Весьма невысокие их концентрации в почвах не позволяют рассматривать эти образования как источник экологической опасности. Однако химическая неустойчивость магнитных сферул обуславливает их относительно быстрое разложение и повышение в окружающей среде содержания ряда токсичных элементов (Zn, V, Cu, Ni, Co, As).

ЛИТЕРАТУРА

1. Рыка В., Малишевская А. Петрографический словарь: пер. с польск. М.: Недра, 1989. 590 с.
2. Макаров А. Б., Талалай А. Г. Техногенно-минеральные месторождения и их экологическая роль // Литосфера. 2012. № 1. С. 172–176.
3. Макаров А. Б. Техногенно-минеральные месторождения Урала: дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. Екатеринбург: УГГУ, 2006. 327 с.
4. Селезнев А. А. Эколого-геохимическая оценка состояния урбанизированной среды на основе исследования отложений пониженных участков микрорельефа (на примере г. Екатеринбурга): дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Екатеринбург: УГГУ, 2015. 141 с.
5. Сокол Э. В., Максимова Н. В. Золы углей Челябинского бассейна // Уральский геологический журнал. 1999. № 6. С. 151–154.
6. Anshits A. G., Voskresenskaya E. H., Kondratenko E. V., Fomenko E. V. The Study of composition of novel high temperature catalysts for oxidative conversion of methane // Catalysis Today. 1998. Vol. 42. P. 197–203.
7. Кизильштейн Л. Я., Дубов И. В., Шпицглюз А. А., Парада С. Г. Компоненты зол и шлаков ТЭЦ. М.: Энергоатомиздат, 1995. 176 с.
8. Геннадиев А. Н., Олсон К. Р. Чернянский С. С., Джонс Р. Л. Количественная оценка эрозионно-аккумулятивных явлений в почвах с помощью техногенной магнитной метки // Почвоведение. 2002. № 1. С. 21–32.
9. Геннадиев А. Н., Чернянский С. С., Ковач Р. Г. Сферические магнитные частицы как микрокомпоненты почв и трассеры массопереноса // Почвоведение. 2004. № 5. С. 566–580.
10. Загурский А. М., Иванов А. В., Шоба С. А. Субмикроморфология магнитных фракций почв // Почвоведение. 2009. № 9. С. 1124–1132.
11. Переработка техногенных образований – эффективный путь реабилитации горнопромышленных территорий / В. П. Бобров [и др.]. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2000. 71 с.
12. Захаров А. В., Гуман О. М., Макаров А. Б., Антонова И. А., Ли Т. И. Экологическое состояние окружающей среды отвалов черной металлургии (по результатам мониторинга шлакового отвала НТМК) // Изв. УГГУ. 2014. Вып. 3(35). С. 51–56.

REFERENCES

1. Ryka V., Malishevskaya A. 1989, *Petrograficheskiy slovar'* [Petrographic Dictionary], Moscow, 590 p.
2. Makarov A. B., Talalay A. G. 2012, *Tekhnogenno-mineral'nye mestorozhdeniya i ikh ekologicheskaya rol'* [Technogenic-mineral deposits and their ecological role]. *Litosfera* [Litosphere], no. 1, pp. 172–176.
3. Makarov A. B. 2006, *Tekhnogenno-mineral'nye mestorozhdeniya Urala: dis. ... d-ra geol.-mineral. nauk* [Technogenic mineral deposits of the Urals: the dissertation of the doctor of geological and mineralogical sciences], Ekaterinburg, 327 p.
4. Seleznev A. A. 2015, *Ekologo-geokhimicheskaya otsenka sostoyaniya urbanizirovannoy sredy na osnove issledovaniya otlozheniy ponizhenykh uchastkov mikrorel'efa (na primere g. Ekaterinburga): dis. ... kand. geol.-mineral. nauk* [Ecological-geochemical estimation of a condition of the urbanized environment on the basis of research of adjournment of the lowered sites of a microrelief (on the example of Ekaterinburg): dissertation of the candidate of geological and mineralogical sciences], Ekaterinburg, 141 p.
5. Sokol E. V., Maksimova N. V. 1999, *Zoly ugley Chelyabinskogo basseyna* [Ash coals of the Chelyabinsk basin]. *Ural'skiy geologicheskii zhurnal* [Uralian Geological Journal], no. 6, pp. 151–154.
6. Anshits A. G., Voskresenskaya E. H., Kondratenko E. V., Fomenko E. V., Sokol E. V. 1998, The Study of composition of novel high temperature catalysts for oxidative conversion of methane. *Catalysis Today*, vol. 42, pp. 197–203.
7. Kizil'shteyn L. Ya., Dubov I. V., Shpitsgluz A. A., Parada S. G. 2002, *Komponenty zol i shlakov TETs* [Components of ashes and slags of thermoelectric plants], Moscow, 176 p.
8. Gennadiyev A. N., Olson K. R., Chernyanskiy S. S., Dzheons R. L. 2002, *Kolichestvennaya otsenka erozionno-akkumulyativnykh yavleniy v pochvakh s pomoshch'yu tekhnogennoy magnitnoy metki* [Quantitative assessment of erosion-accumulation phenomena in soils with the help of an anthropogenic magnetic tag]. *Pochvovedenie* [Eurasian Soil Science], no. 1, pp. 21–32.
9. Gennadiyev A. N., Chernyanskiy S. S., Kovach R. G. 2004, *Sfericheskie magnitnye chastitsy kak mikrokomponenty pochv i trassery massoperenosa* [Spherical magnetic particles as microcomponents of soils and mass transfer tracers]. *Pochvovedenie* [Eurasian Soil Science], no. 5, pp. 566–580.
10. Zagurskiy A. M., Ivanov A. V., Shoba S. A. 2009, *Submikromorfologiya magnitnykh fraktsiy pochv* [Submicromorphology of magnetic fractions of soils]. *Pochvovedenie* [Eurasian Soil Science], no. 9, pp. 1124–1132.
11. Bobrov V. P. et al. 2000, *Pererabotka tekhnogennykh obrazovaniy – effektivnyy put' reabilitatsii gornopromyshlennykh territoriy* [Reprocessing of technogenic formations – an effective way of rehabilitation of mining territories], Ekaterinburg, 71 p.
12. Zakharov A. V., Guman O. M., Makarov A. B., Antonova I. A., Li T. I. 2014, *Ekologicheskoe sostoyanie okruzhayushchey sredy otvalov chernoy metallurgii (po rezul'tatam monitoringa shlakovogo otvala NTMK)* [Ecological condition of the environment of dumps of ferrous metallurgy (based on monitoring of the slag dump of Nizhny Tagil Metallurgy Plant)]. *Izv. UGGU* [News of the Ural State Mining University], vol. 3(35), pp. 51–56.

Анатолий Борисович Макаров,
gprmpi@ursmu.ru
Ирина Александровна Антонова
Dolinina_ira@mail.ru
Уральский государственный горный университет
Россия, Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30

Борис Михайлович Осовецкий
opal@psu.ru
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
Россия, Пермь, ул. Букирева, 15

Anatoliy Borisovich Makarov,
gprmpi@ursmu.ru
Irina Aleksandrovna Antonova
Dolinina_ira@mail.ru
Ural State Mining University
Ekaterinburg, Russia

Boris Mikhailovich Osovetskiy
opal@psu.ru
Perm State National Research University
Perm', Russia