

УДК 55:502/504

Е.А. Меньшикова, П.А. Белкин, С.М. Блинов, Е.М. Томилина

Пермский государственный национальный
исследовательский университет, Пермь

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ОСАДКОВ ОТСТОЙНИКА ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ЩЕЛОЧНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

Представлены результаты исследований минерального состава осадков в техногенном отстойнике в г. Березники (Пермский край, Россия), происхождение которых связано с процессами производства соды. Наряду с отходами производства соды, в отстойник также поступали сточные воды из других отраслей промышленности. Изучение состава накопленного осадка проведено по ненарушенным колонкам. Образцы были проанализированы с помощью рентгеновской дифракции и синхронного термического (ДСК/ТГ) анализа. Минеральный состав отложений в каждом слое всех исследованных колонок характеризуется преобладанием кальцита, осажденного из сточных вод. Наряду с кальцитом, благодаря присутствию магния и натрия в растворе, осаждались и другие карбонаты – доломит и натрий (натрон), а также сложные переходные карбонатные фазы (нортупит и трона). Вместе с карбонатными минералами были установлены хлоридные соли галит и сильвин, сульфаты – гипс и бассанит, а также пирит и самородная сера. Группа терригенных минералов представлена кварцем, полевыми шпатами и алюмосиликатами. В нижних слоях отложений возросла роль аморфной фазы и неминеральных соединений, что было установлено по результатам термического анализа. Полученные данные о вариациях минерального состава отложений представляют собой исходную информацию для выбора методов утилизации накопленных отходов.

Ключевые слова: производство соды, промышленные отходы, карбонатные минералы, рентгенофазовый анализ, термический (ДСК/ТГ) анализ.

DOI: 10.17072/chirvinsky.2026.132

В общих объемах образования промышленных отходов традиционно ведущее место занимают отходы горнодобывающей отрасли, которая, как правило, технологически совмещается с химической или металлургической переработкой сырья. Предприятием указанного профиля является АО «Березниковский содовый завод» (БСЗ), который осуществляет выпуск соды аммиачным методом (метод Сальве) и является одним из крупнейших производителей кальцинированной соды в России (Блинов и др., 2019). В процессе производства соды на БСЗ

образуется большое количество отходов. При аммиачном способе получения соды в процессе извлечения аммиака образуется хлорид кальция, который, с одной стороны, является важным побочным продуктом, с другой, стороны составляет большую часть отходов производства. В шламонакопители отходы поступают в виде пульпы, в которой преобладает жидкая фаза (до 98%), которая характеризуется сильнощелочной средой (рН 12,3) и высокой минерализацией (~180 г/л). В ее составе содержится значительное количество растворенных ионов – хлоридов, сульфатов, натрия и калия, аммония, миграционная способность которых достаточно велика.

Изучаемый объект был построен в 60-70-х годах прошлого века в промышленной зоне г. Березники и использовался в качестве резервного отстойника для сброса и отстаивания дистилляционной жидкости во время строительства основного шламохранилища БСЗ. Однако даже после ввода в эксплуатацию основного объекта размещения отходов отстойник долгое время оставался буферным резервуаром, принимая, вместе с отходами производства кальцинированной соды, и другие промышленные стоки. Кроме того, этот отстойник был гидравлически соединен с открытой канализацией промышленных стоков города, которая принимала стоки с нескольких предприятий. В результате смешивания дистилляционной жидкости со сточными водами различного состава, в том числе с металлургических заводов и предприятий органического синтеза, в отстойнике накопилась многометровая (до 5 м) толща отложений, с выраженными слоями различной мощности, каждый со своими уникальными характеристиками, в том числе и микробным разнообразием, несмотря на экстремальные щелочные и засоленные условия (Belkin et al., 2024).

Анализ космических снимков как в естественном цветовом диапазоне, так и посредством расчёта спектральных индексов свидетельствует о периодическом изменении состояния объекта, площади, покрытой водой. Комплексное изучение этих изменений и установление чётких временных границ формирования различных слоёв осадка способствуют определению условий образования и накопления отходов, что является полезным при выборе стратегий их утилизации (Дробинина и др., 2025).

Комплексный подход к оценке загрязнения осадков отстойника, сочетающего современные методы геохимического анализа и алгоритмы машинного обучения, которые позволили визуализировать разделение осадка по основным литогенным компонентам их состава с одновременным учетом нагрузки тяжелыми металлами, демонстрирует

относительную однородность нижней части осадков и пеструю верхнюю часть толщи, что отражает частую смену условий осадконакопления на протяжении последнего периода существования отстойника. Автоматизированный расчет данных позволил выделить слои осадка, характеризующиеся повышенной нагрузкой тяжелыми металлами. Наиболее загрязненные слои приурочены к средней части отложений (Белкин, Дробинина и др., 2025).

В 90-е годы прошлого века после промышленной реструктуризации это временное хранилище стало муниципальной собственностью, вышло из-под юрисдикции существующих компаний и теперь требует рекультивации. Согласно действующему законодательству, в связи с нахождением рассматриваемого объекта в пределах земель городского поселения и водоохранной зоны Камского водохранилища, консервация отходов на месте невозможна. Кроме того, специфика накопленных отходов (высокая минерализация и щелочная среда) не способствует разложению отходов при консервации объекта. В связи с этим рациональным способом ликвидации накопленных отходов является утилизация и переработка накопленных осадков. С учетом разнообразия стоков и отходов, которые попадали в него на протяжении десятков лет первым шагом к решению вопроса переработки накопленных отходов является достоверное установление его морфологических особенностей и вещественного состава (Белкин, Ушакова и др., 2025).

Минеральный состав образцов исследован методом рентгеновской дифракции с использованием порошкового дифрактометра XRD D2 Phaser (Bruker, Германия), оснащенного рентгеновской трубкой с медным анодом (излучающим $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), генератором с напряжением 30 кВ и током 10 мА, линейным детектором LYNX EYE и никелевым фильтром. Условия визуализации: расходящаяся щель 0,6 мм, щели Соллера: первичная $2,5^\circ$, вторичная $2,5^\circ$; угловой диапазон 2θ от 5° до 70° ; частота импульсов в каждой точке 1,0 с; шаг 0,03. Обработка кривых проводилась с использованием программного обеспечения DiffraC.Eva (версии 1.2), поиск минеральных фаз – базы данных порошковой дифрактометрии PDF-2 (2010 г.), количественный анализ – программного обеспечения Toras версии 4-2. Безреференсный анализ проводился на основе метода Ритвельда – процедуры минимизации отклонения между экспериментальными и теоретически рассчитанными дифрактограммами. Определялось только содержание кристаллической части породы, а сумма минеральных фаз доводилась до 100%.

Для изучения образцов также использовались методы термического анализа: дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК),

основанная на регистрации тепловых эффектов, сопровождающих физические превращения и химические реакции, происходящие с веществом при нагревании; термогравиметрический анализ (ТГ), основанный на получении и изучении закономерностей изменения массы вещества при нагревании. Основными результатами термического анализа являются термограммы, которые позволяют количественно оценить основные процессы, происходящие с веществом при нагревании, и предоставляют дополнительную информацию о формах элементов, включая аморфную фазу. Экспериментальные исследования проводились на синхронном термическом анализаторе STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия). Образцы после измельчения помещали в корундовый тигель и нагревали до температуры 1200°C со скоростью 30 °C в минуту. Образцы исследовали в динамической газовой атмосфере аргона (скорость потока газа 10 мл/мин для системы взвешивания и 20 мл/мин для измерительной камеры). Исследования проводились в Секторе наноминералогии центра коллективного пользования ПГНИУ.

Согласно рентгенофазовому анализу, минеральный состав кристаллической фазы осадков характеризуется преобладанием карбонатных минералов (табл.) (Belkin et al., 2025).

Таблица

Обобщенные данные о минеральном составе осадков (кристаллическая часть) по результатам рентгенофазового анализа, мас. %

Колонка	Стат. параметр	$\Sigma carb.$	$\Sigma Al-Si$	ΣS	ΣCl	Портландит
W	M	66.6	4.7	5.1	18.3	3.3
	σ	6.9	4.1	4.4	7.9	3.1
	Cv	10.3	88.7	87.0	43.2	94.2
N	M	73.6	9.5	2.8	12.1	—
	σ	9.8	10.4	0.6	3.4	—
	Cv	13.3	110.3	21.6	28.3	—
S	M	70.7	11.4	5.5	9.2	—
	σ	9.8	4.4	1.8	3.0	—
	Cv	13.8	38.9	33.1	32.9	—
E	M	74.2	2.7	7.6	12.8	0.8
	σ	9.9	1.5	4.4	7.2	0.4
	Cv	13.3	55.2	58.5	56.5	53.5

Примечания: M – среднее содержание по колонке, σ – стандартное отклонение, Cv – коэффициент вариации, %; $\Sigma carb.$ – сумма карбонатных минералов (кальцит, доломит, сода и др.); $\Sigma Al-Si$ – сумма алюмосиликатных минералов (полевые шпаты, глины, кварц); ΣS – сумма минералов с серой (гипс, пирит, бассанит, сера); ΣCl – сумма хлоридных минералов (галит, сильвин).

Все дифрактограммы исследованных слоев осадка имеют высокий фоновый уровень и отсутствие пиков при малых углах. Это указывает на присутствие рентгеноаморфного вещества. Результаты термического анализа (ДСК/ТГ) подтверждают этот вывод. Согласно результатам анализа, характерным эффектом, наблюдаемым в высокотемпературном диапазоне для исследованных осадков, является термическое разложение карбонатных соединений. Этот процесс происходит независимо от совершенства кристаллической структуры вещества и сопровождается поглощением тепла и потерей массы. Расчетные данные термического анализа содержания карбонатов (на основе потери массы в диапазоне разложения карбонатов, являющегося основной осадочной фазой) аналогичны данным рентгенофазового анализа, но только для образцов из верхней части исследованных колонок. Для других исследованных слоев содержание карбонатов значительно ниже, что указывает на присутствие аморфной фазы или неминеральных соединений. Полученные результаты подтверждают сложность решения задачи оценки форм элементного состава таких объектов, как техногенные отложения.

Содержание кальцита в кристаллической фазе исследованных образцов варьируется от 40% до 88%. Этот минерал образуется путем тонкого осаждения из жидкой фазы пульпы, которая является отходом при аммиачном методе производства соды. Наряду с кальцитом, благодаря присутствию магния и натрия в растворе осаждались другие карбонаты – доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ и сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (натрон), а также сложные переходные карбонатные фазы – нортупит $\text{Na}_3\text{Mg}(\text{CO}_3)_2\text{Cl}$ и трона $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В среднем кристаллическая фаза всех исследованных образцов содержит 71% карбонатных минералов (табл.).

Вторая по распространенности группа минералов в кристаллической части исследованных осадков – это хлоридные соли: галит (NaCl) и сильвин (KCl). В среднем они составляли 13% минерального состава всех исследованных образцов. Наличие этих минералов указывает на то, что исходные рассолы, из которых образовался осадок, были сильно минерализованы. Кроме того, насыщенные хлоридные рассолы являются компонентом дистилляционной жидкости, используемой при производстве соды по методу Сольве.

Среди обнаруженных в кристаллической части исследованных осадков минералов серы отмечены гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и полуводный гидрат сульфата кальция бассанит ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$). В ряде слоев также были обнаружены пирит (FeS_2) и самородная сера (S). В среднем, содержание минералов серы составляло 5%.

Группа терригенных минеральных компонентов в кристаллической фазе отложений включает кварц, полевой шпат и алюмосиликатные минералы. Их присутствие, вероятно, связано с привносом терригенного материала, переносимого ветром и поверхностным стоком с прилегающей территории. В среднем содержание этих минералов в исследованных образцах составило 7%.

Отмечено изменение минерального состава по глубине внутри каждой колонки. В западной части отстойника (колонка W), помимо типичных карбонатных минералов – доломита и соды – характерно присутствие в довольно больших количествах (до 7%) минерала портландита – гидроксида кальция. Этот минерал может также осаждаться из раствора в сильнощелочных условиях. В слое W6 были обнаружены как отдельные кристаллы, так и твердые желтые прослои толщиной до 1 см, состоящие на 86% из портландита.

Специфической особенностью осадка в восточной колонне E является максимальное содержание кальцита (до 88% в верхних слоях E9 и E7). Особенностью отложений колонны E является и высокое содержание бассанита. Его максимальное содержание наблюдается в слое 8 – до 10% и в нижних слоях E1–E3 – 7–11%.

Минеральный состав отложений южной колонны S также характеризуется преобладанием карбонатных минералов (кальцит до 76%, доломит до 4,1% и сода до 9,3% в слое S5). Среди сернистых соединений преобладает гипс (1,5%–8,3%), тогда как пирит и бассанит обнаружены не были. В средних и нижних слоях наблюдалась самородная сера (до 5,3%).

Таким образом, полученные данные о вариациях минерального состава осадков рассматриваемого объекта с дополнением исследований химического состава (Belkin et al., 2025) является исходными данными для выбора методов утилизации накопившихся отходов. Необходимые направления дальнейших исследований осадка включают определение содержания некоторых опасных токсикантов, углубленное изучение аморфной фазы осадка и детальное изучение органического вещества, содержащегося в осадке, определение токсичности накопившегося осадка.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 24-77-10062, <https://rscf.ru/project/24-77-10062/>.

Библиографический список

- Блинов С.М., Меньшикова Е.А. Использование отходов предприятий Пермского края // Вестник Пермского университета. Геология. 2019. Т. 18. № 2. С. 179–191. DOI: 10.17072/psu.geol.18.2.179
- Belkin P., Nechaeva Yu., Blinov S., Vaganov S., Perevoshchikov R., Plotnikova E.

- Sediment Microbial Communities of a Technogenic Saline-Alkaline Reservoir // Heliyon. 2024. T. 10. № 113. e33640. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e33640*
- Дробинина Е.В., Белкин П.А., Ваганов С.С., Перевошиков Р.Д. Особенности дистанционного изучения территорий долговременного складирования промышленных отходов // *Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса*. 2025. Т. 22. № 4. С. 276-287. DOI: 10.21046/2070-7401-2025-22-4-276-287
- Белкин П.А., Дробинина Е.В., Храмова С.И. Оценка загрязненности осадков в заброшенном шламохранилище и их стратификация с использованием алгоритмов машинного обучения // *Вестник Пермского университета. Геология*. 2025. Т. 24. № 4. С. 376-384. DOI: 10.17072/psu.geol.24.4.376
- Белкин П.А., Ушакова Е.С., Пугач В.В., Дробинина Е.В. Оценка потенциальных экологических рисков при долговременном складировании отходов промышленного производства соды // *Проблемы недропользования*. 2025. № 2 (45). С. 13-21. DOI: 10.25635/2313-1586.2025.02.013
- Belkin P., Blinov S., Drobina E., Menshikova E., Vaganov S., Perevoshchikov R., Tomilina E. Factors of Bottom Sediment Variability in an Abandoned Alkaline Waste Settling Pond: Mineralogical and Geochemical Evidence // *Minerals*. 2025. 15 (6). 662. DOI: 10.3390/min15060662

MINERAL COMPOSITION OF SLUDGE FROM A HIGHLY MINERALIZED ALKALINE INDUSTRIAL WASTE SETTLEMENT TANK

E.A. Menshikova, P.A. Belkin, S.M. Blinov, E.M. Tomilina

*Perm State National Research University, Perm
menshikova_e@list.ru*

The article presents the results of a study of the mineral composition of sediments in a man-made settling pond in Berezniki (Perm Krai, Russia), originating from soda production processes. Along with soda production waste, wastewater from other industries also entered the sedimentation pond. The composition of the accumulated sediment was studied using undisturbed columns. Samples were analyzed using X-ray diffraction and simultaneous thermal analysis (DSC/TG). The mineral composition of the sediments in each layer of all the studied cores is characterized by a predominance of calcite precipitated from wastewater. Along with calcite, due to the presence of magnesium and sodium in the solution, other carbonates—dolomite and sodium (natron)—as well as complex transitional carbonate phases (nortupite and trona)—were also precipitated. Along with carbonate minerals, chloride salts (halite and sylvite), sulfates (gypsum and bassanite), as well as pyrite and native sulfur, were identified. The group of terrigenous minerals is represented by quartz, feldspars, and aluminosilicates. In the lower layers of the sediments, the role of the amorphous phase and non-mineral compounds increased, as determined by thermal analysis. The obtained data on variations in the mineral composition of the sediments provide initial information for selecting methods for the disposal of accumulated waste.

Keywords: soda production, industrial waste, carbonate minerals, X-ray phase analysis, thermal (DSC/TG) analysis.