© Ю.П. Галченко, 2007

УДК 622.502

Ю.П. Галченко

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ОСВОЕНИИ НЕДР

Семинар № 10

Главная особенность современного этапа развития человеческого общества заключается в том, что практически весь антропогенный мир построен и функционирует за счет разрушения определенных участков литосферы и последующего использования полученного при этом вещества. По последним данным, минеральное сырье дает исходные материалы и энергетическую основу производству 70 % всей номенклатуры производства технократической цивилизации. При этом, темпы роста объёмов добычи полезных ископаемых на каждого жителя Земли (9,98 % в год) втрое опережают темпы увеличения её народонаселения [1].

Состояние породного массива в зоне прямого техногенного воздействия горных работ определяется особенностями процессов извлечения полезных ископаемых, то есть – набором необходимых для этого неизбежных действий. Если отвлечься от частностей, то для осуществления главной целевой функции добычи минерального сырья – включения части ресурсов литосферы в оборот вещества и энергии антропосферы, необходимо обеспечить доступ с земной поверхности к месту залегания полезного компонента, придать участку литосферы, содержащему этот компонент, подвижность и выдать полученный материал на поверхность Земли.

Новое для вещества литосферы свойство – подвижность, может быть обеспечено в рамках применяемых геотехнологий либо путем дезинтеграции этого вещества в заданном объеме, либо изменением его агрегатного состояния, либо путем создания физических или химических условий для миграции полезного компонента [2]. При добыче твердых полезных ископаемых доминирующее положение занимают взрывное и механическое разрушение горных пород.

В результате развития минерально-сырьевого комплекса ежегодно из литосферы на земную поверхность перемещается не менее $0{,}9\times10^{12}$ тонн разрушенных таким образом горных пород различного состава, что составляет почти половину сухого веса мировой биомассы [1]. Применяемые при этом геотехнологии представляют собой сложную многокомпонентную систему, основанную на процессах целенаправленного разрушения вещества литосферы с использованием различных видов энергии. Движение потоков разрушенной горной массы сопровождается в свою очередь, дополнительным саморазрушением материала. Классификация источников ультрадисперсных частиц при освоении недр показана на рис. 1.

Высокая энерговооруженность применяемых технологий, а также

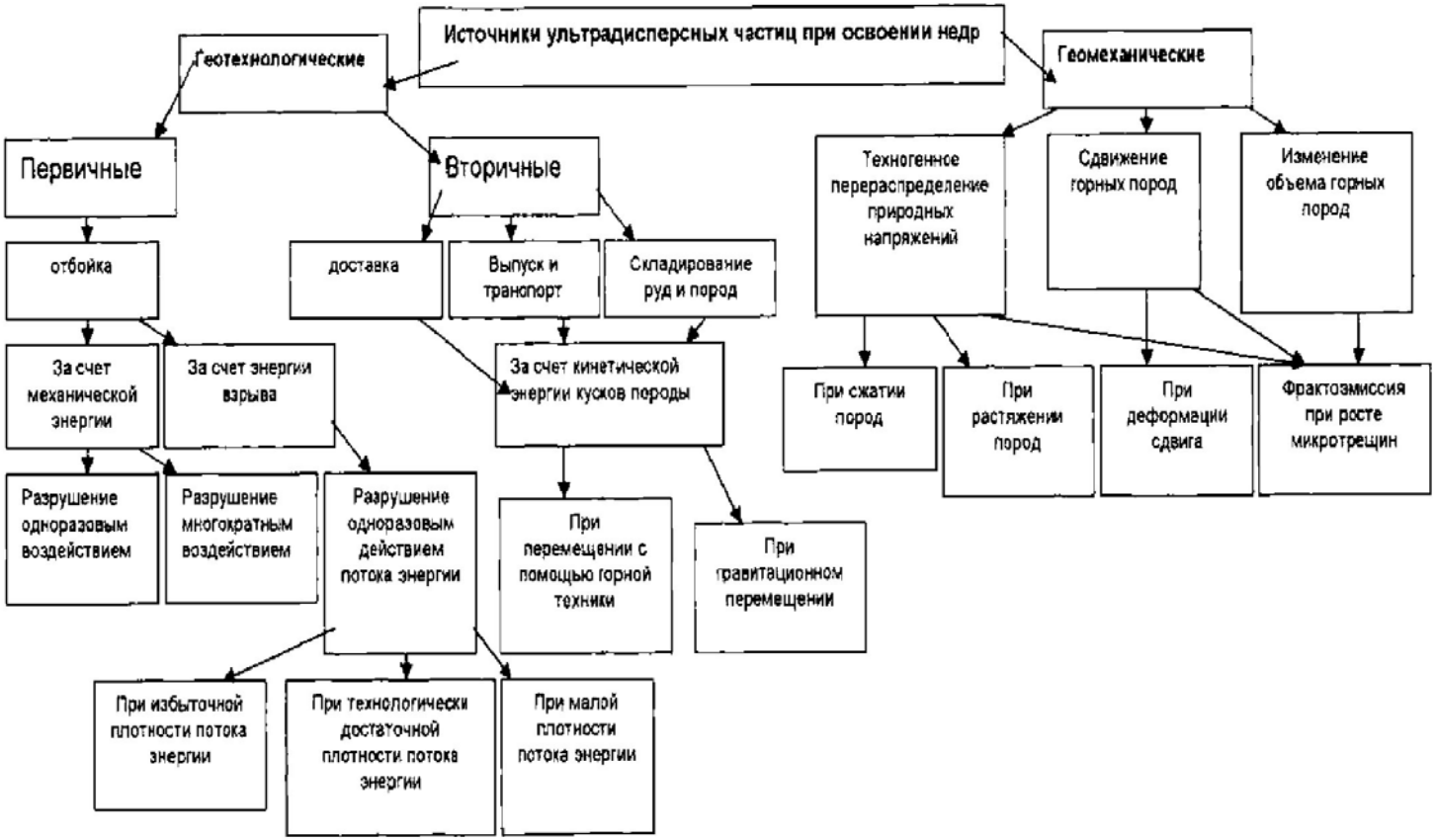

Рис. 1. Источники образования наноразмерных частиц при разработке месторождений

весьма ограниченные, современным уровнем знаний, возможности управления распределением энергии взрыва во времени и пространстве, приводят к тому, что получение технологически обоснованного качества дробления всего отбиваемого массива достигается за счет размещения в нем источников энергии (зарядов ВВ). При передаче этой энергии в обуренный массив в непосредственной близости от зарядов возникают энергетические потоки такой плотности, которой вполне достаточно для любой степени дезинтеграции горных пород, с образованием частиц как в микро-, так и в нанодиапазонах крупности.

Известно, что механическая прочность кристаллических материалов зависит от размеров зёрен. Этот эффект хорошо изучен на различных материалах, в том числе и на керамике, с размерами зёрен до 1 мкм. Закон Холла-Петча [3] устанавливает следующую связь прочности (σ) и размера частиц (d):

$$\sigma = \kappa \cdot d^{-\frac{1}{2}} + \sigma_0$$

где σ_0 – исходная прочность материала; к – постоянная.

Распространив этот закон на кристаллические горные породы можно предположить, что энергоемкость их дезинтеграции прежде всего – в зоне бризантного действия взрыва, будет возрастать с уменьшением крупности дробления примерно по тому же закону. При этом, под наночастицами понимают твёрдотелые объекты с характерным размером в диапазоне от 1×10^{-9} до 1000×10^{-9} м, у которых доля поверхностных молекул сравнима с их общим числом [3].

Учитывая характер и пути развития современных горных технологий, а именно, постоянное увеличение их энергонасыщенности, можно вполне обоснованно считать, что в обозримой перспективе темпы поступления ультрадисперсных фракций в атмосферу будут возрастать, по крайней мере, прямо пропорционально росту объемов добычи минеральных ресурсов из литосферы. Сегодня мы не располагаем сколько-нибудь достоверными данными об абсолютном и относительном количестве ультрадисперсных частиц, образующихся при выполнении основных геотехнологических процессов.

Но оценки, выполненные нами по результатам многочисленных натурных и лабораторных экспериментов, показывают, что при взрывном разрушении скальных пород доля нано и микроразмерных фракций в объеме дроблёного материала может находиться в пределах от 0,01 до 0,1 процента в зависимости от типа и минерального состава разрушаемой горной породы. При ударно-вращательном и ударно-поворотном бурении этих пород доля наноразмерных фракций в два-четыре раза выше, чем при взрывном разрушении.

При использовании горных технологий, основанных на механическом разрушении массива, доля ультрадисперсных фракций в общем объеме соизмерима со взрывной отбойкой в верхней части диапазона колебаний показателя. То есть, при общем объёме добычи твердого минерального сырья из литосферы в $0{,}9\times10^{12}$ т/год, в атмосферу может поступать до одного миллиарда тонн наноразмерных минеральных частиц. Причем цифра эта имеет тенденцию к росту со скоростью не менее 10 % в год.

Технологическое значение самого факта образования наноразмерных частиц – очевидно отрицательное, так как это приводит к совершенно не нужному перерасходу энергии и взрывчатого вещества (а значит и средств) на отбойку и

дробление горных пород (рис. 1) при развитии минерально-сырьевого комплекса.

По различным оценкам, доля общей энергии, затрачиваемой на образование субмикронных фракций на два-три порядка превосходит количественную долю в общем пылевом потоке. При этом, экологические последствия от наличия в нем наноразмерных фракций пока системно не рассматривались.

Рассматривая эти последствия, необходимо, прежде всего, отметить что при освоении недр существует как бы две экологии (если под экологией понимать изучение всех аспектов взаимодействия объекта с окружающей его средой):

внешняя – в которой воздействующим объектом является хозяйствующий человек в форме горного предприятия, а средой – является естественная природная система, защита которой и является конечной целью экологии, как системы действий;

внутренняя – в которой работающий человек выступает в двух качествах. С одной стороны, он, применяя определенные геотехнологии, формирует внутришахтную среду, а с другой – он должен защищать себя от воздействия этой среды.

В первом случае обеспечение экологической безопасности возможно то-лько путем управления внешними свойствами воздействующего объекта путем изменения его внутренних свойств (в нашем случае – применяемой геотехнологии) при заданных характеристиках окружающей природной среды.

Во втором случае – экологическая безопасность достигается посредством изменения свойств окружающей среды в соответствии с биологическими ограничениями для человека.

Для каждой из этих экологий наличие наноразмерной составляющей в общем пылевом потоке горного производства имеет совершенно различное значение.

Выше уже говорилось о том, что развитие минерально-сырьевого комплекса сопровождается огромными по массе и быстро растущими во времени выбросами наноразмерных частиц в геосферу Земли.

Применяемые способы и технологии разработки приводит к тому, что основное количество этих частиц попадает в атмосферу. Экологическое значение этого факта можно оценить, получив представление о концентрации поллютанта, его свойствах, особенностях транзита и депонирования.

В настоящее время добыча полезных ископаемых производится практически по всей территории суши, (за исключением Антарктиды), поэтому выброс наноразмерных твёрдотель-ных объектов в атмосферу можно считать глобальным фактором. Если предположить, что этот поллютант равномерно распределяется в объеме тропосферы (до 12 км), то ежегодный выброс этих частиц из горных пред-приятий обеспечит их концентрацию в среднем $0{,}25\times10^{9}$ шт./м^{3} (то есть среднее расстояние между соседними частицами в этом объёме составит всего 9 см). Нетрудно посчитать, что при существующих объёмах выбросов это снижает интенсивность общего светового потока и интегральное альбедо на 1×10^{-3} % в год. Как показал анализ научно-технической литературы, существует целый ряд особенностей рассеяния и поглощения света минеральными наночастицами, которые называются размерными эффектами оптических свойств. Применительно к рассматриваемой проблеме, наиболее существенны два размерных эффекта, нарастающих по мере уменьшения размеров частиц:

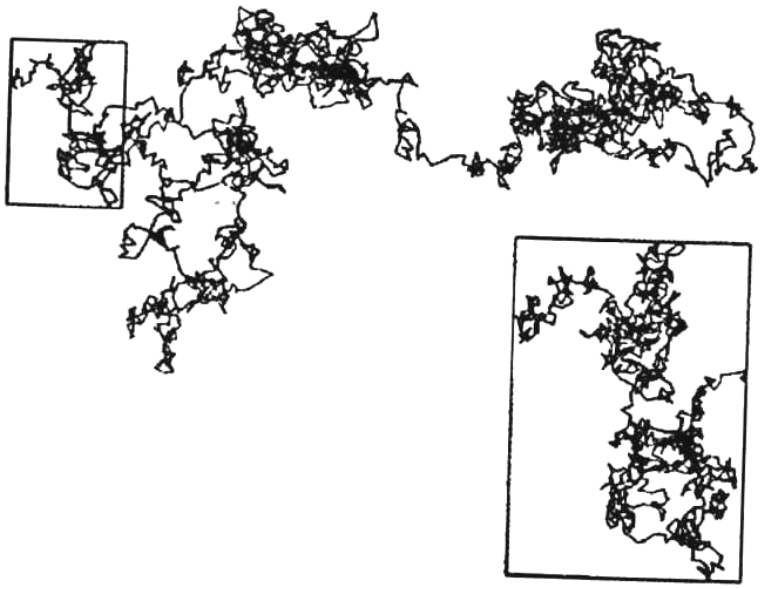

Рис. 2. Броуновская траектория движения наночастиц в атмосфере

- расширение полосы поглощения света [4];
- красное смещение резонансного пика поглощения света [5].

Это означает, что насыщение атмосферы техногенными минеральными наночастицами приводит к ускоренному снижению общей интенсивности светового потока, с наиболее интенсивным поглощением низкочастотной части его спектра, что неизбежно приводит к уменьшению продуктивности фотосинтеза и угнетению растительной части биоты.

Перемещение наноразмерных частиц в атмосфере в силу их размеров в наибольшей степени соответствует броуновскому движению. В этом случае траектория частицы является простейшим случайным фракталом. Несмотря на достаточно сложную форму траектории каждой частицы (рис. 2), можно определить её фрактальную размерность (D):

$$D = \lim \frac{\ln N}{\ln\left(\frac{1}{l}\right)} = 2$$

где $N = \frac{R^2}{l^2}$ – среднее число отрезков пути при движении частицы на расстоянии R и “шагами” с характерной длиной каждого l.

На плоскости такая траектория является достаточно плотной, но в случае диффузии в трехмерном пространстве броуновская траектория наночастицы не заполняет всего предоставленного ей объёма и вероятность возвращения её в любую, сколь угодно малую окрестность произвольно выбранной точки (в нашем случае – земной поверхности) оказывается существенно меньше единицы. Это означает, что техногенные наночастицы имеют тенденцию к накоплению в атмосфере, которая в этом случае является как транзитной, так и депонирующей средой.

Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок частиц, полученных при разрушении горных пород в процессе добычных работ

Особенности депонирования наночастиц при этом определяются другими масштабными эффектами – повышенной гидрофобностью и низким коэффициентом инерционного захвата. Именно поэтому данный класс частиц не выносится из атмосферы с каплями воды и почти не выпадают из воздуха в турбулентных потоках.

В нижней части нанодиапазона минеральные техногенные частицы могут вести себя, как газ, перемещаясь по законам молекулярной диффузии и обретая повышенную способность к коагуляции (рис. 3).

В природе существует множество естественных источников атмосферных наночастиц (вулканы, эоловые частицы почв, частицы морской соли и т.п.). Они могут создавать локальные экологические проблемы, но в эволюционном плане – относятся к периодическим факторам окружающей среды и не нарушают общих законов развития циклических сукцессий в природных системах.

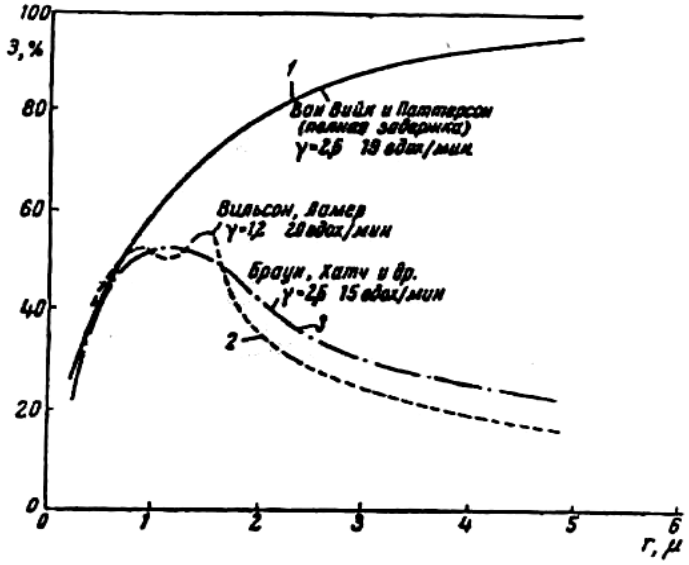

Рис. 4. Экспериментальная зависимость осаждения аэрозолей в дыхательных путях от крупности частиц

Техногенные минеральные аэрозоли накапливаются в атмосфере достаточно высокими темпами, соответствующими темпам развития минерально-сырьевого комплекса. В экологическом плане – это новый, быстро растущий непериодический фактор окружающей среды. Его влияние на развитие биоты очевидно, но характер и закономерности этого влияния пока практически не изучены.

Рассматривая вопросы “внутренней” экологии, т.е. особенности воздействия на человека шахтной среды, насыщенной пылевидными поллютантами различной дисперсности, следует, прежде всего, отметить, что при современных принципах построения геотехнологий и систем разработки, большую часть рабочего времени человек находится внутри пыленесущих воздушных струй. Причём существующие средства индивидуальной защиты не защищают его от наноразмерной составляющей общего пыле-вого потока. Влияние минеральных наночастиц на человека проявляется через задержку этих частиц в дыхательных путях и через воздействие уловленных частиц на организм и, прежде всего, на легкие. Как показал анализ литературных данных, счита-ется установленным, что частицы крупнее 10 мкм практически полно-стью осаждаются в верхних дыхательных путях. Частицы с размерами около 5 мкм за счёт механизма седиментации осаждаются большей своей частью в бронхах. Частицы размером от 800 нм до 1600 нм осаждаются в бронхах и альвеолах. Большая часть (до 80 %) частиц диаметром 300-800 нм выводится из организма при выдохе. Но частицы с размерами менее 300 нм почти полностью задерживаются в альвеолах за счёт изменения механизма осаждения на диффузионный. В целом, внутри дыхательной системы задерживается 55-60 % от общего количества наноразмерных фракций (рис. 4).

Наибольшую опасность для здоровья человека представляют наночастицы кварцсодержащих пород и токсичных природных соединений свинца, ртути, сурьмы и других металлов, образую-

щихся при разрушении зёрен рудных минералов.

Следует отметить, что в вопросе о вреде наночастиц для организма нет единого мнения. Это определяется трудностью идентификации этих частиц как в воздушной среде, так и в организме, а также отсутствием общепринятой теории объясняющей механизм вредного влияния пыли вообще и сверхтонкой в частности. Применительно к рассматриваемой нами проблеме, принципиальное значение имеет тот факт, что все противоборствующие позиции существен-но расходятся в оценках механизмов и степени опасности для здоровья человека наноразмерных минеральных частиц, но единогласно признают сам факт существования этой опасности.

Поведение наноразмерных частиц в шахтной атмосфере наибольшим образом соответствует теории детерминированного хаоса, когда при общем "броуновском" характере движения, каждая частица движется в одном направлении вдоль вектора скорости вентиляционной струи [3]. При описанных выше свойствах наночастиц, возможности выделения их из воздушного потока связаны прежде всего с целенаправленным повышением вероятности их столкновения (и коагуляции) друг с другом, с более крупными частицами или твёрдой поверхностью и управления вентиляционными потоками.

В целом, эта проблема только обозначена. Для её решения необходимо проведение комплекса фундаментальных исследований по раскрытию механизмов образования наноразмерных минеральных частиц в геотехнологических процессах, а также по изучению законов их транзита и депонирования в абиоте и биоте природных и антропогенных экосистемах. По мере накопления знаний в этих областях, появится возможность обоснования путей развития геотехнологий снижающих (вплоть до полного уничтожения) данный вид экологической опасности или использующих уникальные свойства минеральных наночастиц для решения других задач.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Трубецкой К.Н., Галченко Ю.П., Бурцев Л.И.* Экологические проблемы освоения недр при устойчивом развитии природы и общества. – М.: Научтехиздат, 2003. – 262 с.
2. *Трубецкой К.Н., Галченко Ю.П., Замесов Н.Ф., Родионов В.Н., Куликов В.И.* Структура техногенно измененных недр при их освоении. //Вестник РАН, т.72, №11, С. 969-975.
3. *Гусев А.И., Ремпель А.А.* Нанокристаллические материалы. М., Физматгиз, 2001, 221 с.
4. *Аве Н., Schuize W., Tesche B.* //Chem. Phys. 1980. V.47, №1, P.95.
5. *Smithard M.A., Dupree R.* //Phys.stat.sol.(a).1972, V 11, №3, P.703. ГИАБ

Коротко об авторах

Галченко Ю.П. – доктор технических наук, чл.-корр. РЭА, ИПКОН РАН.

Доклад рекомендован к опубликованию семинаром № 10 симпозиума «Неделя горняка-2006». Рецензент д-р техн. наук, проф. *Е.А. Ельчанинов.*