

НАЗВАНИЕ УЧРЕЖДЕНИЯ, В КОТОРОМ ВЫПОЛНЯЛАСЬ  
ДАННАЯ ДИССЕРТАЦИОННАЯ РАБОТА

На правах рукописи  
УДК xxx.xxx

ФАМИЛИЯ ИМЯ ОТЧЕСТВО автора

НАЗВАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Специальность ХХ.ХХ.ХХ —  
«Название специальности»

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата каких-то там наук

Научный руководитель:  
уч. степень, уч. звание  
Фамилия И.О.

Город – 20XX

# Содержание

Введение . . . . .	3
1 Теоретический обзор . . . . .	5
1.1 Влияниеnano- и микромасштабных частиц на атмосферу . . . . .	5
1.2 Достижение теоретического предела прочности частиц . . . . .	6
1.3 Теоретические формулы . . . . .	8
2 Свойства nano- и микромасштабных частиц, поступающих в окружающую среду при открытой разработке железорудных месторождений . . . . .	12
2.1 Введение . . . . .	12
2.2 Массовые взрывы на карьерах курско-белгородского региона . . . . .	13
2.3 Эксперимент 9 февраля 2006 года . . . . .	15
2.4 Исследование свойств частиц . . . . .	16
2.5 Заключение . . . . .	18
3 Наночастицы в опытах по разрушению скальных пород взрывом . . . . .	22
4 Образование nano- и микромасштабных частиц при хрупком разрушении горных пород . . . . .	26
4.1 Эксперименты по хрупкому разрушению горной породы . . . . .	27
4.2 Результаты . . . . .	28
Заключение . . . . .	30
Список рисунков . . . . .	32
Список таблиц . . . . .	33
Литература . . . . .	34
A Название первого приложения . . . . .	36
B Очень длинное название второго приложения, в котором продемонстрирована работа с длинными таблицами . . . . .	37
B.1 Подраздел приложения . . . . .	37
B.2 Ещё один подраздел приложения . . . . .	39
B.3 Очередной подраздел приложения . . . . .	39
B.4 И ещё один подраздел приложения . . . . .	39

# Введение

Обзор, введение в тему, обозначение места данной работы в мировых исследованиях и т.п.

Целью диссертационной работы является разработка методики отбора и анализа проб нано- и микромасштабных частиц в геосистемах, экспериментальное моделирование дробления горной породы с воспроизведением природных мелкодисперсных нано- и микромасштабных частиц, изучение свойств и проявлений нано- и микромасштабных частиц, формируемых в результате одно- и многократного дробления горных пород взрывами в гранитном массиве Фенноскандии около г. Выборга и железорудных месторождениях Лебединского ГОК, экспериментальная проверка справедливости известных распределений частиц по размерам для случая наномасштабных частиц. . . .

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Исследовать, разработать, вычислить и т.д. и т.п.
2. Исследовать, разработать, вычислить и т.д. и т.п.
3. Исследовать, разработать, вычислить и т.д. и т.п.
4. Исследовать, разработать, вычислить и т.д. и т.п.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Первое положение
2. Второе положение
3. Третье положение
4. Четвертое положение

Научная новизна:

1. Впервые . . .
2. Впервые . . .
3. Было выполнено оригинальное исследование . . .

Научная и практическая значимость . . .

Степень достоверности полученных результатов обеспечивается . . . Результаты находятся в соответствии с результатами, полученными другими авторами.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на: перечисление основных конференций, симпозиумов и т.п.

Личный вклад. Автор принимал активное участие . . .

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в XX печатных изданиях [1–5], X из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК [1–3], XX — в тезисах докладов [4, 5].

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и двух приложений. Полный объем диссертации составляет XXX страница с XX рисунками и XX таблицами. Список литературы содержит XXX наименований.

# Глава 1

## Теоретический обзор

### 1.1 Влияние нано- и микромасштабных частиц на атмосферу

Экологическая роль нано- и микромасштабных пылевых частиц в атмосфере в последнее время изучается все с большей широтой. Эти частицы и более крупные частицы, составленные из них, существенно влияют на климатические изменения, транспорт загрязнителей окружающей среды и биологических веществ, на оптические и электрические свойства атмосферы. Хотя основным источником пылевых частиц является поднимаемая ветром минеральная пыль и морская соль, извержения вулканов, обрушение крупных каменных лавин, большой вклад делают также и техногенные выбросы пыли в промышленных регионах мира при разработке полезных ископаемых, добычи энергоносителей и производстве энергии. Условно, в зависимости от размера, атмосферную пыль разделяют на три категории [6,7]: • Ядра Айткена (диаметр менее 0.1 мкм); • Частицы среднего размера (диаметр от 0.1 мкм до 2.5 мкм); • Крупные частицы (диаметр более 2.5 мкм). Кроме этого, в настоящее время выделяют сверхмелкие частицы с размером менее 10 нм. Разделение связано с тем, что характерные свойства частиц, источники, стоки и их химический состав варьируются в зависимости от размера частиц. Химический состав частиц может быть самым разнообразным и зависит от исходных минералов и способов создания частиц. Важными характеристиками атмосферных пылевых частиц является их время жизни в атмосфере и влияние на неё. Основными видами осаждения частиц из атмосферы являются – диффузия, гравитационное осаждение и влажное осаждение. Каждый из типов осаждения характерен для частиц определенного размера. Для частиц с диаметром менее 50 нм характерен диффузионный механизм выпадения. Частицы могут оседать, диффундируя до поверхности Земли (сухое осаждение), сталкиваясь с частицами больших размеров (межфазная коагуляция) или вырастая до больших размеров за счет конденсации газов. Время жизни частиц в атмосфере может изменяться от нескольких минут до нескольких недель в зависимости от диаметра и площади поверхности частицы. Для крупных частиц основным механизмом оттока из атмосферы является гравитационное осаждение из-за относительно больших размеров. Самое большое время жизни у частиц средних размеров, поскольку они не удаляются эффективно ни диффузией, ни гравитационным осаждением и живут в атмосфере от нескольких дней до нескольких недель. Действие частиц нано- и макромасштабных размеров на окружающую среду весьма разнообразно за счет влияния на оптические свойства атмосферы – начиная от ухудшения видимости из-за рассеяния и поглощения света и заканчивая серьезными климатическими изменениями. Воздействие пыли на атмосферу заметно различается в зависимости от её химического состава и размера частиц. Мелкие частицы дают большой вклад в понижение видимости, т.к. их размер сравним с длиной волны видимого света, а вклад сверхмелких и наномасштабных частиц не велик. Нано- и микромасштабные частицы в атмосфере

могут приводить к уменьшению глобальной температуры из-за отражения солнечного излучения и влияния на оптические свойства облаков и их время жизни. Также возможна задержка длинноволнового излучения Земли. В совокупности эти эффекты неоднозначно проявляются на климате Земли, действуя порой противоположно друг другу. Но они ещё недостаточно хорошо исследованы и нуждаются в дальнейшем изучении. По современным оценкам, около десяти процентов от общей массы аэрозолей имеют антропогенную природу; при этом большой вклад имеют открытые химические карьерные взрывы [8]. Также одним из возможных источников частиц нанодиапазона в атмосфере считаются крупномасштабные обрушения скальных склонов – оползни. Объем породы, подвергающейся разрушению, достигает миллиардов кубических метров. Причем суммарный объем частиц с размерами менее микрометра составляет 3-5% от общего объема разрушенной породы, т.е. от нескольких сотен до десятков миллионов кубических метров. По свидетельствам очевидцев, крупные оползни сопровождаются массовым выбросом пыли [9].

## 1.2 Достижение теоретического предела прочности частиц

Большая роль нано- и микромасштабных частиц в атмосфере по-новому затрагивает вопрос о достижении теоретического предела прочности частиц при уменьшении их размера, так как количество и размерно-массовое соотношения частиц после измельчения определяются такими свойствами исходного материала как прочность. Фактический предел прочности — нагрузка, при которой происходит хрупкое разрушение материала — заметно отличается от теоретически рассчитанного из параметров кристаллической решетки значения, иногда разница соответствует нескольким порядкам величины. Такое поведение прочности связывают с наличием различных нарушений упорядоченной кристаллической структуры вещества — микротрецин и дислокаций, — которые выступают в роли концентраторов напряжений, увеличивая напряжение его на своих границах в сотни раз, и, реализуя локально теоретическую критическую нагрузку. Широкий разброс прочности для одного минерала или горной породы как раз и можно объяснить индивидуальным набором дефектов для каждого образца. Таким образом, с уменьшением размера частицы, вероятность наличия дефектов кристаллической структуры уменьшается, следовательно можно ожидать увеличения её прочности. Классическими стали опыты Гриффитса по вытягиванию тонких стеклянных волокон в 20-х – 30-х годах. Чем тоньше были полученные нити, тем они оказывались прочнее. Сначала их прочность увеличивалась медленно, но по мере того, как они становились очень тонкими, прочность возрастала весьма быстро. Прочность волокон диаметром около 2,5 мкм сразу после вытягивания составляла 600 кг/мм<sup>2</sup> и более, а спустя несколько часов падала примерно до 350 кг/мм<sup>2</sup>. Кривая зависимости прочности от диаметра волокна росла столь стремительно, что трудно было установить верхний (максимальный) предел для величины прочности. Гриффитс не мог ни изготовить, ни испытать волокна тоньше примерно 2,5 мкм. Однако он экстраполировал кривую "прочность-размер" в область ничтожно малых толщин, и оказалось, что прочность тончайших нитей должна быть около 1100 кг/мм<sup>2</sup>. Вычисленная величина прочности для его стекла была чуть меньше 1400 кг/мм<sup>2</sup>. Поэтому Гриффитс сделал вывод, что ему практически удалось приблизиться к теоретической прочности, и, если бы на самом деле можно было сделать более тонкие волокна, их прочность была бы очень близка к теоретической. Также известны опыты А. Ф. Иоффе по разрыву кристаллов каменной соли, в которых показано влияние состояния поверхности образца (наличие трещинок, царапин), а также среды, в которой он находится, на прочность. А. Ф. Иоффе измерял прочность кристаллов каменной соли на воздухе и при погружении в воду, и оказалось, что она увеличивается с 0,5 до 160 кг/мм<sup>2</sup>. Такое изменение можно объяснить растворением в воде приповерхностного слоя кристаллов и ликвидацией дефектов этого слоя. В целом, как

отмечал Гриффитс, дефекты на поверхности образца играют более важную роль в разрушении образца, чем внутренние. Ряд других работ также затрагивает вопрос достижения теоретической прочности. Например, в работе М. И. Койфмана [10] исследуется прочность кварца, корунда, искусственного корунда и карбида кремния в зависимости от размеров зерен, и устанавливается постепенное увеличение прочности при уменьшении размеров зерен. Минимальный размер зерен в опытах составил 90 мкм, что для карбида кремния дало увеличение прочности в 10 раз. Современные упоминания предела прочности связанны с получением идеальных наномасштабных структур из атомов кремния со свойствами, которые нельзя назвать ни хрупкими, ни пластичными [11]. Такие образцы, так как есть еще дополнительная возможность определять их форму, обнаруживают очень высокие прочностные характеристики. Опытные данные о зависимости прочности образцов от их размеров привели к созданию статистической теории прочности, которая находит себе применение в целом ряде вопросов [12]. Основные тезисы этой теории в том, что во всяком образце данного материала имеется некоторое количество дефектов, снижающих его прочность, причем предполагается, что дефекты распределены равномерным способом и известна их объемная концентрация в единице объема . Далее определяется степень опасности разных дефектов при разных напряжениях. Таким образом, вероятность того, что фактическая прочность образца лежит в единице интервала прочностей вблизи данного значения  $z$ , может быть вычислена с помощью формулы: , где — величины постоянные для данного материала. Наиболее вероятное значение этой прочности определяется условием . Также было обнаружено, что прочность зависит не только от объема, но и от времени в течение которого она измерялась[13]. А именно, прочность одного и того же образца оказывается тем меньше, чем дольше он подвергается растяжению. Так, например, в случае тонких стеклянных нитей при одних и тех же условиях прочность увеличивается в три раза при сокращении времени нагрузки от 24 часов до 0,01 сек. Это обстоятельство показывает, что дефекты, обуславливающие уменьшение прочности, не остаются неизменными во времени, но что при приложении нагрузки они становятся все более и более опасными. Закономерности распределения частиц пыли и порошкообразного материала Промышленные пыли и продукты измельчения материалов состоят из частиц, имеющих в подавляющем большинстве случаев неправильную геометрическую форму, и обычно являются полидисперсными системами. Для оценки степени дисперсности таких материалов могут быть использованы различные характеристики, например, наименьший и наибольший размер частиц, разность между наибольшим и наименьшим размерами, средний размер частиц, удельная поверхность и др. Однако наиболее полно дисперсность характеризуется дисперсным (гранулометрическим, зерновым) составом. При такой характеристике устанавливаются не только перечисленные выше параметры, но и процентное содержание частиц каждого размера. Они могут быть одно- или многокомпонентными. Свойства пылевидного материала удобно описывать функцией распределения массы материала по диаметрам частиц или связанной с ней функцией . Функция равна отношению массы всех частиц, диаметр которых меньше , к общей массе пылевидного материала. Функция определяется как отношение массы всех частиц, диаметр которых больше , к общей массе материала. Истинное зерновое распределение измельченного материала зависит только от условий его образования. Однако получаемые в результате эксперимента распределения одного и того же материала различны в зависимости от применяемого метода дисперсионного анализа. При этом, как правило, кривая распределения и кривая плотности распределения, построенные по результатам анализа, выполненного одним методом, отличаются от кривых, построенных по результатам, полученным другими методами. Это объясняется тем, что каждый метод обладает своими систематическими ошибками, которые вызваны допущениями, лежащими в основе метода. Для аналитического описания кривых распределения и плотности распределения измельченных материалов были предложены различные фор-

мулы. Формула каждой конкретной кривой получается путем подстановки в предлагаемые уравнения значений нескольких параметров, устанавливаемых экспериментальным путем — по результатам анализа дисперсного состава. Различные формулы, выражающие функции распределения, приведены в ряде монографий [14,15,16]. Они могут быть одно-, двух- и трех параметрическими, и подразделены на теоретические и экспериментальные зависимости. Теоретические формулы выведены на основе некоторых физических представлений о закономерностях распределения частиц пыли и порошкообразных материалов. Эмпирические получены на основе описания результатов дисперсионных анализов.

### 1.3 Теоретические формулы

Логарифмически нормальное распределение Логарифмически нормальное распределение (ЛНР) получается, если в нормальную Гауссову функцию распределения подставить в качестве аргумента не диаметр частиц, а логарифм диаметра. Кривая такого распределения имеет Гауссову форму, если по оси абсцисс откладывать логарифмы диаметров частиц, а по оси ординат — значения  $D$  или  $R$ . В этом случае значения диаметров, проставляемые через равные интервалы оси абсцисс, возрастают в геометрической прогрессии (так как прибавление логарифма соответствует умножению подлогарифмического выражения на постоянное число). Кривая плотности распределения при этом имеет симметричный вид. Справедливость логарифмически нормального закона для всех случаев, когда мы имеем дело с частицами вещества, полученными механическим измельчением в течение длительного времени, теоретически доказана Колмогоровым. Применимость этого закона для многих видов пыли и порошкообразных материалов подтверждается рядом экспериментальных исследований. При теоретическом исследовании помимо достаточно большого времени измельчения были сделаны следующие основные допущения: 1) за промежуток времени между и из одной частицы диаметром получается при дроблении несколько частиц, распределение которых по отношению не зависит от абсолютных размеров первоначальной частицы, от ее предшествующей истории (т. е. от того, в результате каких предшествующих дроблений она возникла) и от судьбы других частиц; 2) среднее число частиц, получающихся из одной частицы за промежуток времени между и конечно и больше единицы. Функция ЛНР массы материала по диаметрам частиц имеет вид: , где — медиана распределения; — стандартное (среднеквадратическое) отклонение логарифмов диаметров от их среднего значения [42]. Интеграл, входящий в уравнение не может быть выражен через элементарные функции. Для вычисления искомой функции ее преобразуют в функцию нового аргумента  $t$ :

Аргумент  $t$  называется нормированной нормально распределенной величиной. Среднее значение этой величины равно нулю. Произведя указанную замену, получают функцию аргумента  $t$ : , которая называется нормированной функцией нормального распределения и изменяется в пределах от 0 до 1. Логарифмически нормальное распределение удобно изображать графически на логарифмически вероятностной координатной сетке, т. е. в такой прямоугольной системе координат, по оси абсцисс которой откладываются логарифмы диаметров, а по оси ординат откладываются значения величины  $t$ . Вычерченный на такой сетке график ЛНР изобразится прямой линией, поскольку будет выражать зависимость  $t$  от , которая, как это следует из выражения является линейной. Угловой коэффициент этой прямой равен ; здесь — угол между прямой и положительным направлением оси абсцисс. Чем более полидисперсен порошкообразный материал, тем больше дисперсия и соответственно стандартное отклонение ее кривой распределения, а, следовательно, тем меньше угол . Чем ближе к вертикали линия распределения в логарифмически вероятностной координатной сетке, тем уже распределение, т. е. тем более однороден по своим размерам исследуемый материал. Более измельченному материалу соответствует меньший медиан-

ный диаметр и более высокое расположение линии распределения на логарифмически вероятностной сетке. Формулы Загустина Фаренвold и Загустин принимали, что весьма распространенный закон Максвелла, говорящий, что при многих физических процессах изменение во времени интересующего нас параметра пропорционально самому параметру, применим к процессу дробления материалов в следующем виде: скорость уменьшения массы каждой фракции прямо пропорциональна массе этой фракции в мельнице [17], т. е. , где  $m$  — масса фракции крупнее . Загустин принял, что , а также, что при дроблении отдельного куска одним ударом получается продукт, имеющий функцию распределения

где — диаметр исходного куска,  $k$  — постоянная, характеризующая рассыпаемость материала при разрушении (дроблении). На основе этих предположений он вывел сложное общее уравнение характеристики измельченного материала в зависимости от времени, которое для частных случаев принимает следующие выражения. Для  $k = 0$  (кварц и некоторые другие минералы, для которых  $k$  весьма мало) распределение массы по диаметрам после измельчения в течение времени описывается функцией , где — функция, характеризующая распределение исходного материала;  $a$  — постоянная, входящая в исходное равенство . Для и больших значений

Для и малых значений ( $< 1$ ) функция распределения  $D = 1 - R$  равна

Эмпирические формулы Пригодность эмпирических формул устанавливается путем сопоставления получаемых по ним расчетных данных с результатами опыта или путем сравнения расчетных и экспериментальных кривых Ввиду того, что исследователи изучали измельчение разнообразных материалов в различного типа помольных и дробильных агрегатах и зерновое распределение устанавливали по результатам анализов дисперсного состава, выполненных с применением разных приборов, предложенные формулы не являются общими, охватывающими все виды измельчения и анализа порошкообразного материала. Каждая из них описывает статистические распределения, отвечающие конкретным условиям измельчения и методу определения фракционного состава. Формулы Мартина—Андреасена Впервые продукт измельчения рассматривается как статистическая совокупность частиц различных размеров в работах Мартина. Он исследовал измельченный кварцевый песок. Размеры частиц определялись методом микроскопии. В первой серии опытов был взят диапазон 1,4—20 мкм, во второй — 10—50 мкм. Мартин предложил аппроксимировать экспериментально полученные кривые плотности распределения числа частиц по диаметрам следующей формулой (в принятых обозначениях): , где — частота наблюдения частиц, диаметры которых лежат в интервале , отнесенная к величине этого интервала;  $n$  — полное число частиц в просмотренном материале;  $b$  — постоянная, определяемая из опыта. Удобство этой формулы заключается в том, что в полулогарифмических координатах, когда на оси абсцисс откладываются размеры частиц , а на оси ординат — логарифмы значений плотность распределения изобразится прямой, определяемой уравнением

Андреасен, приняв во внимание, что масса частицы пропорциональна кубу ее диаметра (характерного линейного размера), предложил распространить формулу Мартина на распределения массы продуктов помола. Формула Розина—Раммлера Розин и Раммлер, рассматривая зерновое распределение продуктов измельчения как статистическую совокупность, нашли, что кривые распределения по данным ситовых анализов могут быть выражены уравнением

где и  $n$  — постоянные, легко определяемые в логарифмической форме этого уравнения по опытным данным. По своему физическому смыслу представляет собой такой диаметр, при котором масса частиц крепнее составляет 36,8Показатель степени  $n$  характеризует ширину распределения, т.е. степень однородности материала по размерам частиц: чем больше  $n$ , тем уже диапазон размеров частиц (при все частицы имеют размер ). Формула Розина—Раммлера подобрана на основании кривых Пирсона, оказавшихся наиболее

подходящими для выражения функциональных зависимостей, установленных из опыта. В одной из более поздних работ, посвященных распределению измельченных продуктов [18], Раммлер указывает, что приведенные выше формулы Розина—Раммлера не являются универсальными, а лишь приближенными, но применимы при многих способах измельчения. Он приводит несколько примеров, показывающих, что при некоторых видах измельчения плотность распределения значительно точнее описывается гауссовой кривой (металлический порошок, полученный путем распыления жидкого металла; порошки, полученные помолом при сушке распылением, при конденсации из пара и др.). Для практического применения формулы Розина—Раммлера показательное уравнение дважды логарифмируется:

Это уравнение описывает прямую в координатах  $\ln \rho$ ,  $\ln D$ , т. е. в двойной логарифмической координатной сетке. Распределение порошкообразных материалов, подчиняющихся закономерности Розина—Раммлера, должно в этих координатах изображаться прямыми. Параметр  $n$ , характеризующий ширину распределения (дисперсию), приобретает, согласно уравнению, значение тангенса угла наклона прямой. Краткий анализ и рекомендации по применению формул для описания зернового распределения Во всех случаях, где это возможно, желательно эмпирические данные аппроксимировать одно- и двухпараметрическими формулами указанными выше. К тому же в большинстве случаев они могут быть представлены в виде прямых, параметры которых очень просто определяются графически. Одно- и двухпараметрическими формулами аппроксимируются эмпирические кривые распределения, полученные в результате анализов дисперсного состава некоторых продуктов измельчения, выполненных определенными методами. Из них практическое распространение получили формулы Розина- Раммлера. Остальные формулы этой группы в практике дисперсионных анализов почти не применяются. Формула Розина—Раммлера получила весьма широкое распространение, хотя Раммлер, как отмечалось выше, считает ее не универсальной, а лишь приближенной, применимой при некоторых способах измельчения. Аналитические выражения кривых распределений могут быть в ряде случаев использованы для экстраполяции распределения по крупности частиц за пределы области, определяемой анализом. Однако такая экстраполяция не может считаться достаточно достоверной, так как вне пределов эксперимента возможны отклонения от найденных аналитических зависимостей. Основной причиной таких отклонений является то, что измельчение происходит со значительными отклонениями от теоретической схемы. Вследствие этого нельзя быть всегда уверенным в том, что закономерность распределения, экспериментально установленная для некоторого промежутка значений размеров частиц, сохраняется и вне этого промежутка. Отклонения вызываются главным образом тем, что измельчение (помол) складывается из двух процессов — истирания и раскалывания, причем раскалывание происходит по плоскостям, разделение по которым требует меньших усилий. Такие слабые места структуры имеются в громадном большинстве материалов, подвергаемых измельчению. Даже в стеклах и хорошо образованных кристаллах, например в кварце, имеются многочисленные дефекты структуры — пустоты, включения, внутренние и поверхностные трещины. При продолжающемся измельчении приходится прикладывать все большую силу. Однако наступает момент, когда увеличение давления не приводит к дальнейшему измельчению. Поэтому при любом размоле возникает нижний предел размера зерен, что аналитическими формулами не учитывается. Эта причина отклонений от аналитических зависимостей является общей как для эмпирических формул, так и для формул, основанных на некоторых физических представлениях о процессе измельчения. Второй причиной, могущей вызвать отклонения экспериментально найденных кривых распределения от ожидаемых согласно аналитическим формулам, являются систематические ошибки, присущие примененному методу анализа дисперсного состава. Как очевидно, желательно, чтобы аналитические формулы для кривых распределения вытекали из определенных фи-

зических представлений о природе образования полидисперсного материала, достаточно логичных и вероятных. Тогда отклонение данных анализа дисперсного состава от аналитических выражений можно объяснить либо тем, что процесс образования материала не соответствует схематическому представлению о нем и поэтому истинное распределение плохо описывается принятой формулой, либо систематическими ошибками метода анализа, либо, наконец, совместным влиянием обеих причин. Какая из названных причин повлияла на расхождение между опытной и расчетной кривыми распределения, можно выяснить, проводя анализ дисперсного состава несколькими методами. На определенных представлениях о механизме образования полидисперсных материалов основано, как было указано выше, логарифмически нормальное распределение. Вероятным представляется и допущение Фаренволда и Загустина о применимости к процессу дробления закона Максвелла. Однако применение полученных Загустином функциональных зависимостей затруднительно, вследствие чего они не получили распространения в практике. Схема процесса дробления, принятая Колмогоровым при математическом обосновании применимости логарифмически вероятностного закона к зерновому распределению продуктов помола, представляется логичной для тонкоизмельченных материалов и пыли. Следует отметить вслед за Самсоновым [19], что ЛНР приемлемо для описания ненарушенного зернового состава раздробленных материалов, если же состав нарушен просеиванием или аэродинамическими процессами, связанными с витанием пыли в воздухе, то нет уверенности в его применимости. Приведенный анализ закономерностей зернового распределения однокомпонентных полидисперсных материалов позволяет сделать следующие практические выводы. 1. Наиболее обоснованным для тонкоизмельченных однокомпонентных материалов и пыли является ЛНР. Однако распределения, получаемые в результате анализа дисперсного состава порошкообразных материалов и пыли, могут и не подчиняться логарифмически нормальному закону. Отклонения могут вызываться как механизмом образования полидисперсного материала, частности нарушением его зернового состава уже после окончания процесса измельчения, так и систематическими ошибками метода дисперсионного анализа, вызывающими отклонение наблюдаемого распределения от истинного. 2. Во всех случаях, где это окажется возможным, целесообразно зерновое распределение однокомпонентных полидисперсных материалов, определяемое по результатам анализа дисперсного состава, выражать: а) для продуктов измельчения — с помощью ЛНР, формул Розина—Раммлера; б) для пыли, витающей в относительно спокойном воздухе или в другой среде, — с помощью формулы Ромашова[16]. Чтобы выяснить, какая из этих формул наиболее точно описывает распределение, полученное при анализе дисперсного состава, экспериментальные точки следует наносить на логарифмически вероятностную сетку, на двойную логарифмическую сетку и т.д. Спрямление кривой распределения в одной из названных систем координат будет свидетельствовать о применимости соответствующих формул. В заключение необходимо отметить работы Петроля [20], который на основе исследования закономерностей процесса измельчения материалов предложил теоретически обоснованную четырехпараметрическую функцию и показал, что широко применяемые формулы Розина—Раммлера, ЛНР и др. являются ее частными случаями.

# Глава 2

## Теоретический обзор

### 2.1 Получение распределения частиц по размерам

Размерно-массовое распределение частиц в диапазоне от десятков нанометров до миллиметров — важная характеристика грунта, с помощью которой осуществляется анализ его некоторых свойств и особенностей происхождения. Получение распределения в данной работе разбито на два этапа. Сначала образец, для которого строится массово-размерное соотношение, последовательно просеивается через набор стандартных сит с размерами ячеи 2,5; 1,6; 1; 0,63; 0,4; 0,315; 0,2; 0,16 и 0,06 мм. Все полученные фракции взвешиваются и затем строятся предварительные распределения массового количества частиц по размерам для диапазона 0,06—2,5 мм в координатах Розина–Раммлера. После отсева, частицы пылевидной фракции с размером менее 60 мкм анализируются на растровом электронном микроскопе. По анализу изображений частиц в разных масштабах строится распределение по размерам в области от 50 нм до 60 мкм и затем эти данные сплачиваются с данными ситового рассева. Получение распределения частиц по размерам с помощью электронного микроскопа Общие технические характеристики микроскопа JEOL 6460 LV, с помощью которого были получены изображения частиц, представлены в таблице. Разрешение 3,0 нм (30 кВ, рабочее расстояние 8 мм, изображение во вторичных электронах в режиме с высоким вакуумом) Увеличение От 5 до 300 000 (136 шагов) Ускоряющее напряжение От 0,3 до 30 кВ (55 шагов) Реальная разрешающая способность прибора, которой удалось достичь, ниже заявленной в описании из-за особенностей исследуемого материала. Идеальным объектом для наблюдения в электронный микроскоп является проводящая пыль на проводящей подложке с максимально большой разницей атомного номера вещества пыли и вещества подложки. Для анализа непроводящего образца обычно наносят на него тонкий слой проводящего вещества (обычно напыляют золото или углерод). Из-за диэлектрических свойств пыли, при бомбардировке электронным пучком её частицы заряжаются, и возникают помехи из-за влияния заряда на траекторию вторичных электронов, а так же начинается движение самих частиц пыли. Для анализа непроводящих веществ на данном микроскопе присутствует режим низкого вакуума (LV), в котором обеспечивается отвод заряда от образца воздухом, но при этом максимальное разрешение заметно падает. В данном режиме удалось наблюдать частицы с минимальным размером порядка 1 мкм. Поэтому пришлось выбрать для исследований режим высокого вакуума с регистрацией вторичных электронов, но с низким ускоряющим напряжением (порядка 3 кВ, наиболее оптимально использование 30 кВ), что тоже снизило разрешение, но всё-таки удалось наблюдать частицы размером до 60 нм. Методика приготовления образца для анализа включает в себя нанесение пыли на двусторонний проводящий скотч приблизительно в один слой. Отмечается, что прямой контакт со скотчем имеют в основном крупные частицы — от 2 мкм, а мелкие обнаруживаются только на крупных. Также, часто, во время

наведения, при сильном увеличении, частица заряжается и начинает движение, иногда довольно резко, так как крепление между частицами обычно слабое. Общая схема работы на микроскопе состоит из следующих этапов: 1. подготовка микроскопа — включение, откачка, прогрев катода; 2. подготовка образца — нанесение на специальный столик двухстороннего проводящего скотча с пылью; 3. настройка микроскопа в начале работы — ток катода, параметры электронной линзы, положение диафрагмы, 4. получение изображения образца — последовательное увеличение с настройкой изображения, которая заключается в постоянном выполнении следующих операций до получения необходимого качества:

- подстройка фокусного расстояния
- подстройка стигматизма для исправления формы поперечного сечения пучка электронов
- размагничивание линзы

Если необходимо, то изменяется напряжение ускорения электронов или диаметр пучка электронов. При этом общая закономерность такова — чем меньше размер пучка, тем лучше разрешение. Но в режиме просмотра тогда много шумов и возникают сложности с установкой фокусного расстояния и выправления стигматизма, так как теперь приходится после каждой настройки смотреть на результат изменения в режиме с большим накоплением (когда происходит усреднение шума) в котором изображение обновляется за несколько десятков секунд. Когда получена хорошая настройка, выполняется максимально качественное сканирование, и изображение сохраняется на жесткий диск.

5. после завершения съемки — выключение микроскопа. В итоге, после дополнительной графической оптимизации изображений, на каждый образец имеется 40-60 снимков. Обычно это несколько обзорных планов (длина масштабного отрезка — 20 – 100 мкм), 5-10 планов средней приближенности (1 – 20 мкм) и остальное — крупные (0,06 – 1 мкм). Такое распределение необходимо для того, чтобы при подсчете количества частиц, число частиц разных масштабов было примерно одинаково. Обработка изображений для получения сведений о количестве и размерах частиц Для удобства получения информации о размерах частиц была специально реализовано программное обеспечение. Основная задача программы — сбор информации о количестве и размерах частиц с разных снимков и получение итогового распределения по размерам. Итоговое распределение получается благодаря сведению всех снимков в один масштаб, путем умножения количества частиц на отношение единичной площади к площади снимка. Масштаб изображения определяется из информационных файлов, сопровождающих файл изображения. Перед началом работы с конкретным изображением, определяются интервалы размеров частиц, которые будут фиксироваться. Это необходимо для того, чтобы фиксировать только те частицы, для которых разрешения достаточно. Затем пользователь, рисуя мышью прямоугольники, выделяет частицы, и программа фиксирует их размер, который вычисляется из размера диагонали прямоугольника, разделенного на корень из 2 (таким образом, образуя альтернативный средний квадрат). В итоге, для каждого снимка определяется распределение частиц по интервалам размеров. Далее: 1. выполняется сведение к эталонной площади (какое количество частиц было бы для данного диапазона на эталонной площадке) 2. для данных одного диапазона, но с разных снимков, производится усреднение 3. из усредненных данных сформировывается единое распределение от малых до крупных размеров 4. осуществляется перевод количества и размеров частиц в массу всех частиц данного диапазона 5. масса частиц всего диапазона сводится к массе остатка менее 0,06 мм, полученного после ситового анализа, путем одновременного умножения всех масс диапазонов на рассчитанный коэффициент

# Глава 3

## Свойства нано- и микромасштабных частиц, поступающих в окружающую среду при открытой разработке железорудных месторождений

Проведено исследование свойств нано- и микромасштабных пылевых частиц, образующихся при массовых взрывах на железорудном карьере Лебединского горно-обогатительного комбината, в широком диапазоне размеров от 60 нм до 200 мкм. В ходе исследований получены данные о морфологии частиц, их магнитных свойствах, минералогическом и гранулометрическом составах. Обнаруженные минералы — кварц, магнетит и слюда. Основная часть пыли состоит из частиц разнообразной морфологии железистого кварцита, в массиве которого и производился взрыв.

### 3.1 Введение

В настоящее время существенное внимание уделяется изучению нано- и микромасштабных объектов в природных и техногенных системах [6, 7]. Нано- и микромасштабные частицы обнаруживаются в земной коре, в тропосфере, стратосфере, ионосфере и магнитосфере Земли [8–15] и играют значительную роль в явлениях, определяющих образование пылевых облаков и изменение химического состава вещества в окружающей среде. Атмосферные нано- и микромасштабные частицы и образуемые ими более крупные частицы существенным образом влияют на климатические изменения, на прозрачность и электрофизические свойства атмосферы, на перенос загрязнителей окружающей среды и биологических веществ. Наномасштабные частицы и аэрозоли участвуют в химических процессах в оболочках Земли и влияют на состояние биоты экосистем и здоровье человека.

В науках о Земле нано- и микроразмерные компоненты выступают в качестве основных элементов ее структуры, и поэтому исследования нано- и микроразмерных объектов могут привести к расширению наших представлений о фундаментальных процессах геологии [6]. Особый интерес с точки зрения геологии рудных месторождений представляет исследование нано- и микромасштабных пылевых частиц, образующихся при разработке полезных ископаемых и, в частности, при взрывах.

В геологических процессах важную роль играют взрывы при извержениях вулканов. Так, например, твердые продукты извержения образуются при мощных газовых взрывах. Считают, что взрывные процессы, связанные с падением крупных метеоритов на Землю (1–1.5 млрд. лет назад), повлияли на формирование минералов высокобарических фаз кремнезема и других соединений, шоковые (или планарные) структуры минералов,

импактиты (ударные брекчии, состоящие из стекла, цементирующего обломки пород и минералов), раздробленные и брекчированные породы и т.д.

Взрывы используются и для дробления рудных тел. Так, например, данные, полученные в Мурманской области в экспериментах "Днепр-1" и "Днепр-2 подтвердили расчетную эффективность использования ядерных взрывов для дробления рудных тел.

Существенно менее мощные массовые взрывы на карьерах горнообогатительных предприятий являются одним из источников мгновенного выделения нано- и микромасштабной пыли в атмосферу – из всех источников пылеобразования при эксплуатации карьеров 60–80% общего количества пыли приходится именно на долю массовых взрывов [16, 16]. Значительные объемы горного производства открытым способом определяют высокую значимость проблемы воздействия массовых промышленных взрывов на окружающую среду.

Темпы роста добычи полезных ископаемых на каждого жителя Земли, составляющие около 10% в год, существенно опережают темпы увеличения её народонаселения [6]. Рост добычи полезных ископаемых приводит к увеличению массы одновременно взрываемых взрывчатых веществ, которая может достигать 1000 т и более. При этом имеют место энергетические потоки такой плотности, которая оказывается достаточной для любой степени дезинтеграции горных пород с образованием минеральных частиц нано- и микромасштабного размера.

В данной работе приведены результаты исследования нано- и микромасштабных частиц, образованных при массовом взрыве на карьере Лебединского горно-обогатительного комбината (ГОКа). Приведено описание экспериментов, в которых были собраны частицы. Проведен анализ минералогического и гранулометрического составов частиц, что позволяет выявить их свойства. Подразумевается, что полученные знания о нано- и микромасштабных частицах, образованных при массовом взрыве на карьере, дадут возможность создания технологий с меньшими рисками угрозы окружающей среде и здоровью человека.

### 3.2 Массовые взрывы на карьерах курско-белгородского региона

Большинство крупных массовых взрывов на Европейской территории РФ проводится на карьерах Курского-Белгородского региона. В настоящее время только на Лебединском ГОКе с регулярностью раз в три недели производится массовый взрыв с массой взрывчатого вещества порядка 1000 т. Подобные массовые взрывы сопровождаются образованием мощных пылегазовых облаков, достигающих высоты до 2 км и распространяющихся на расстояние 10–12 км. Исследования дальности распространения пылегазового облака показывают, что на расстояниях, значительно превышающих санитарно-защитные зоны, концентрация пыли в несколько раз превышает предельно допустимую норму.

В пылегазовом облаке количество пыли составляет от 27 до 170 г/м<sup>3</sup> или 35–200 г на каждый килограмм используемого взрывчатого вещества [16]. Количество образованной пыли и ее дисперсность изменяются в широких пределах и зависят от типа и крепости горных пород взрываемого массива, степени их обводненности, удельного расхода взрывчатых веществ и др.

По мере движения пылевого облака с воздушными массами происходит выпадение частиц пыли на поверхность. По данным [17], частицы с размерами более 100 мкм осаждаются на примыкающей к карьеру территории – на расстояниях 15–20 км за время около 1 ч, а частицы, составляющие пылевой аэрозоль с размерами менее 100 мкм, мо-

гут достигать значительных расстояний и существовать в облаке 2–3 суток. Например, частицы с размером 10 мкм могут перемещаться на расстояния в 1000 км.

Пылевые частицы, образующиеся при взрывном разрушении горных пород, могут достигать различных высот в атмосфере и оставаться там в течение долгого времени – от нескольких минут до нескольких недель в зависимости от диаметра и площади поверхности частиц. Основными стоками частиц служат диффузия, гравитационное осаждение и влажное осаждение, причем каждый из трех типов характерен для частиц определенного размера. Для крупных частиц (с диаметром более 2.5 мкм) основным механизмом оттока из атмосферы является гравитационное осаждение. Самое большое время жизни у частиц средних размеров (от 0.1 до 2.5 мкм), так как они не удаляются эффективно ни диффузий, ни осаждением и живут в атмосфере от нескольких дней до нескольких недель [12]. Суммарная эффективность осаждения пылевых частиц из атмосферы отображена на рисунке 2.1.

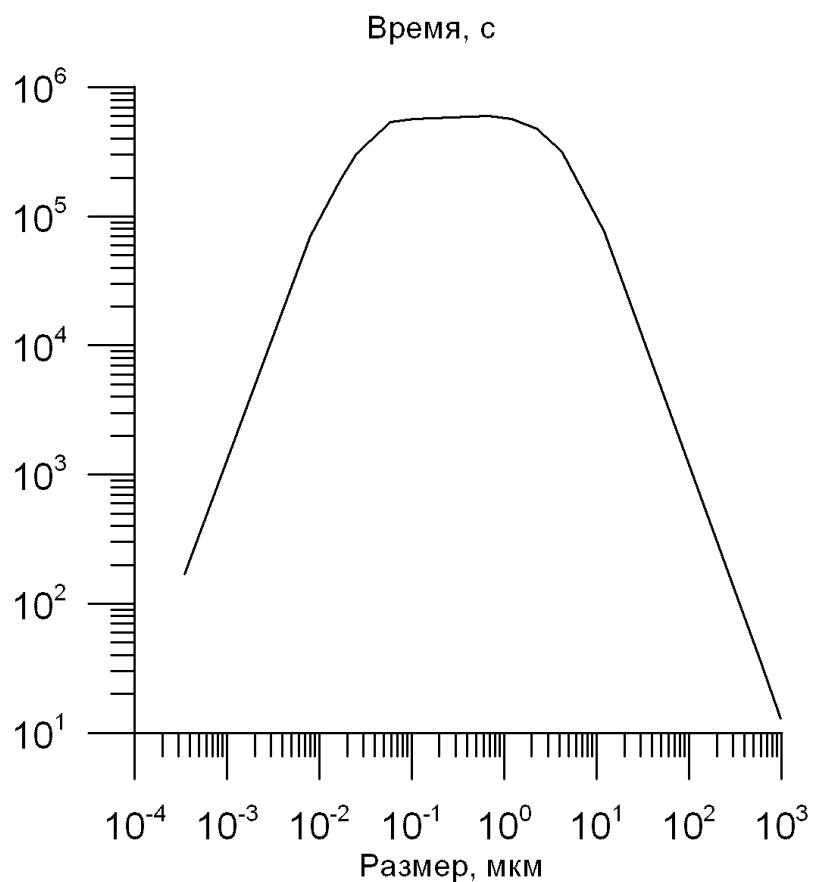


Рисунок 3.1: Время жизни пылевых частиц в атмосфере в зависимости от размера частиц на высоте 1.5 км.

Действие частицnano- и макромасштабных размеров на окружающую среду весьма разнообразно за счет влияния на физико-химические свойства атмосферы – начиная от ухудшения видимости из-за рассеяния и поглощения света и заканчивая серьезными климатическими изменениями. Воздействие пыли на атмосферу заметно различается в зависимости от ее химического состава и размера частиц. Поэтому для оценки последствий массовых взрывов на карьерах необходимо знать такие характеристики пыли как химический и гранулометрический состав.

### 3.3 Эксперимент 9 февраля 2006 года

9 февраля 2006 г. на Лебединском ГОКе был проведен плановый массовый взрыв общей массой 2 156 т. Было разрушено 15 блоков горной породы. Параметры массового взрыва приведены в табл. 2.1: номера взрываемых блоков, масса взрывчатых веществ в каждом блоке, число скважин и групп, задержка взрыва соответствующего блока по отношению к моменту начала взрыва блока 31. Блок 31 состоял из известняка, остальные блоки – из железистого кварцита. Расположение блоков представлено на рис. 2.2.

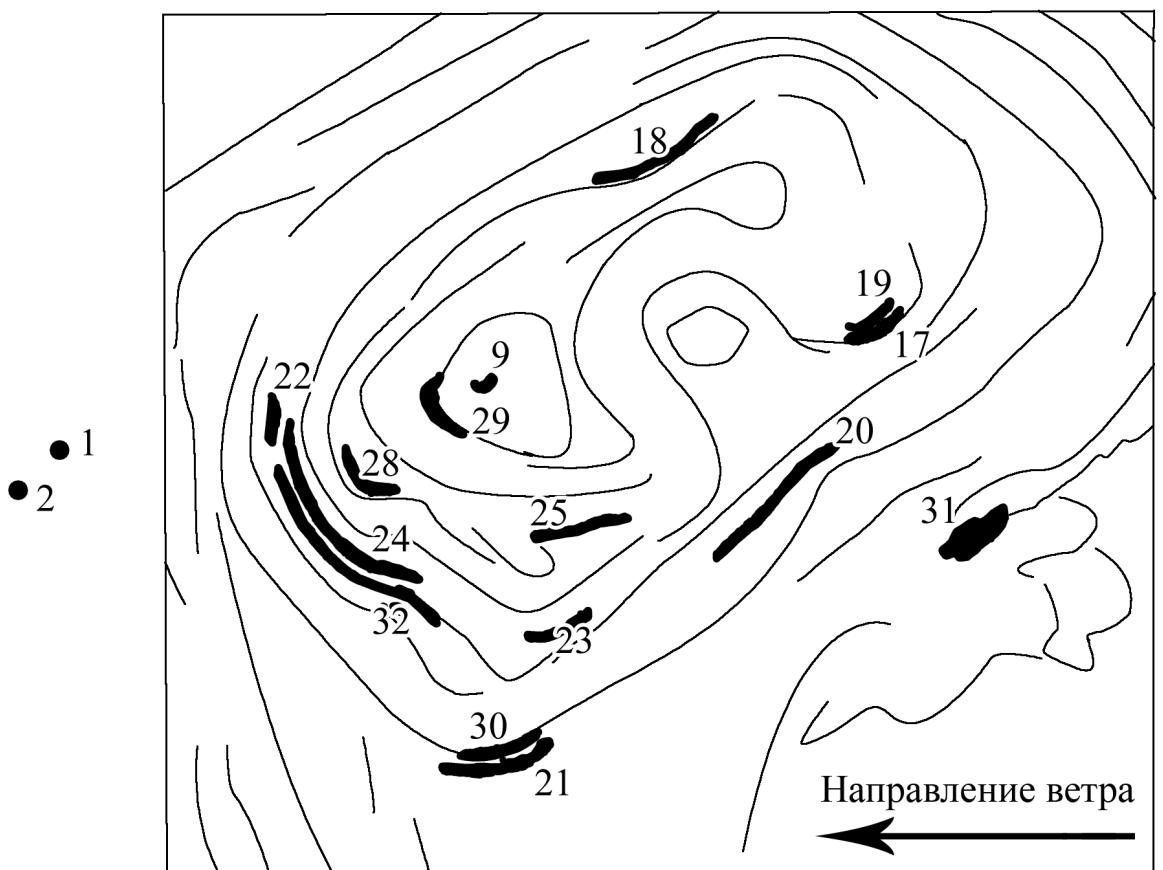


Рисунок 3.2: Схема расположения блоков (отмечены жирными линиями) при массовом взрыве 9 февраля 2006 г. на Лебединском ГОКе. Нумерация блоков соответствует данным табл. 2.1. В точках 1, 2 проводился сбор нано- и микромасштабных частиц.

Перед массовым взрывом на разных расстояниях от карьера в направлении ожидаемого ветрового сноса пылевого облака размещались контейнеры для сбора пыли. При данном массовом взрыве контейнеры располагались в двух точках, которые отмечены на рис. 2.2 черными кружками – 1 и 2. Процесс формирования и распространения облака фиксировался с помощью видеокамер. Сбор выпадающих из пылевого облака твердых частиц осуществлялся в течение всего времени прохождения облака над пунктом наблюдений.

Контейнер для сбора пылевых частиц представлял собой цилиндрический сосуд диаметром 50 мм и высотой 20 мм, на дне которого размещался фильтр Петрянова (АФА-РСП-10). Чтобы избежать влияния пыления поверхностного слоя грунта в месте проведения измерений, контейнеры располагались на высоте примерно 1 м от земной поверхности.

Было зарегистрировано выпадение твердых частиц из наиболее устойчивого во времени пылевого облака, сформировавшегося в результате взрыва блоков 22 и 24 с общей массой

Таблица 3.1: Основные параметры массового взрыва

№ блока	Горизонт, м	Масса взрывчатых веществ в блоке, т	Число скважин	Число групп	Средняя масса взрывчатых веществ в группе, т	Задержка взрыва, сек
31	130...125	35	505	44	0.795	0
9	-180...-195	45	51	19	2.37	31
29	-150...-165	130	143	39	3.33	31
28	-75...-90	105	122	32	3.28	38
25	-60...-75	105	118	47	2.23	43
24	-15...-30	340	389	110	3.09	67
22	0...-15	410	549	182	2.25	67
32	15...0	6.5	12	6	1.08	67
23	-30...-45	45	60	28	1.61	107
30	60...45	70	83	34	2.06	126
21	75...60	185	162	65	2.85	126
20	30...15	340	260	94	3.62	164
19	-60...-75	55	74	27	2.04	195
17	-45...-60	95	104	33	2.88	195
18	-60...-75	190	206	73	2.60	225

взрывчатых веществ 750 т. Расстояние от центра блоков до точек наблюдения составляло 850 и 970 м.

Усредненный химический состав пыли, выбрасываемой при массовом взрыве, по данным лаборатории Лебединского ГОКа, представлен в табл. 2.2.

Таблица 3.2: Химический состав пыли

Компоненты	Содержание, %
$FeO$	13.76
$Fe_2O_3$	24.51
$SiO_2$	42.3
$Al_2O_3$	5.08
$CaO$	1.72
$MgO$	3.27
$TiO_2$	0.34
$P_2O_5$	0.21
$Na_2O$	0.33
$S$	0.48

### 3.4 Исследование свойств частиц

Образец пыли, осажденный на фильтр из пылевого облака, использовался для проведения анализа минералогии и морфологии частиц, а также их гранулометрического состава.

Для получения интегрального минерального состава пыли применялся рентгеноструктурный анализ. С помощью дифрактометра "Siemens D5000" ( $CuK\alpha$ -излучение, длина волны излучения 0.15406 нм) и графитового монохроматора была получена дифрактограмма (фиг. 2.3) порошкообразного образца с Лебединского ГОКа. Сканы были проведены для углов рассеяния в диапазоне от  $2^\circ$  до  $72^\circ$  ( $2\theta$ ) с шагом  $0.03^\circ(2\theta)$ . Дифрактограммы были обработаны с помощью программы "EVA 10.0 (Bruker)".

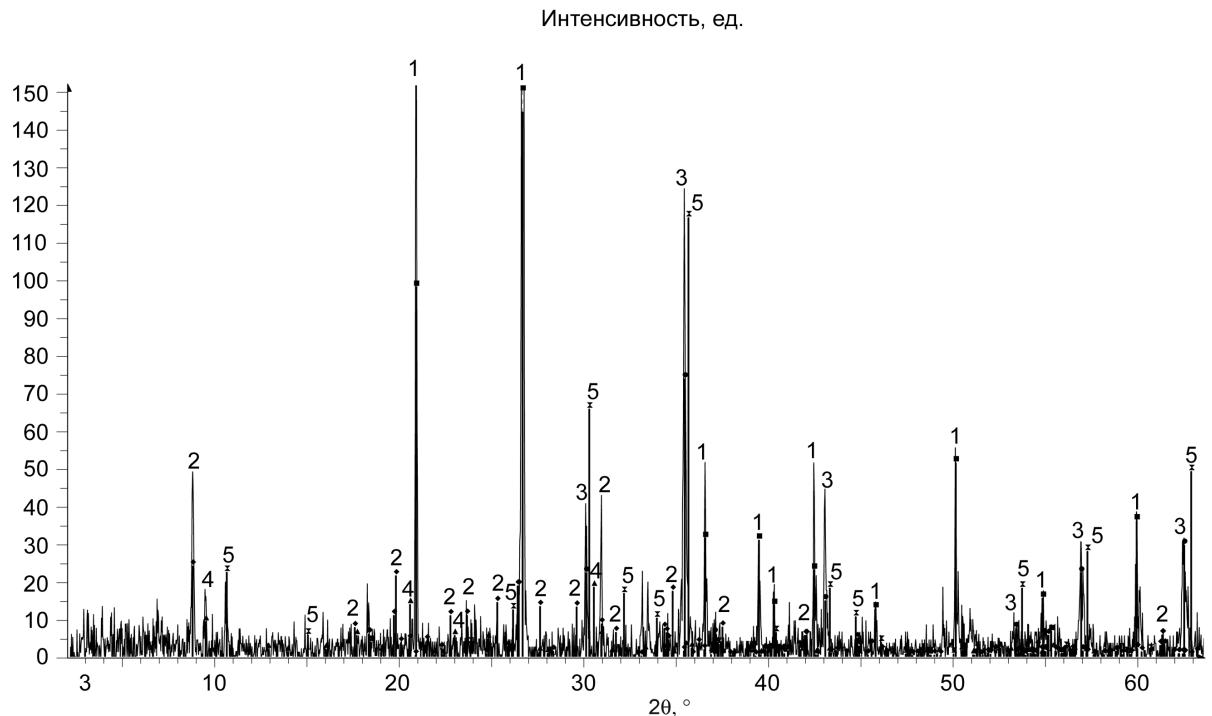


Рисунок 3.3: Дифрактограмма рассеяния для порошкообразного образца с Лебединского ГОКа. 1 – кварц; 2 – мусковит; 3 – магнетит; 4 – шабазит; 5 – маггемит.

Основные минеральные фазы, которые были найдены: кварц, магнетит/маггемит, слюда (мусковит/иллит).

В меньшей степени обнаруживаются цеолитоподобные минералы так же, как и Al-, Ca- и Mg- содержащие фазы. Полевые шпаты не выявлены. Высокое содержание магнитных минералов – магнетита и маггемита – легко демонстрируется прикладыванием постоянного магнита к образцу – ферромагнитные частицы выравниваются вдоль линий магнитного поля. Слабомагнитные частицы собираются на дне стеклянного сосуда.

Для изучения морфологии и поведения частиц образца в зависимости от их минерального состава был использован растровый электронный микроскоп “Philips XL 30 FEG” при ускоряющем напряжении 15 кВ и давлении в вакуумной камере порядка 100 Па. Благодаря режиму низкого вакуума и особой конструкции детектора вторичных электронов в микроскопе для подготовки образца не требуется напылять на него углерод или золото, тогда как в обычных высоковакуумных растровых электронных микроскопах напыление необходимо для того, чтобы избежать накопление заряда.

Энергодисперсионный рентгеновский анализ проводился на детекторе Sapphire Si (Li) от фирмы "EDAX" охлаждаемом жидким азотом, и выполнялся при напряжении 15 кВ. Время измерения менялось от 2 до 10 мин; для получения элементного состава было выполнено 128 кадров с 5-ти минутной записью для каждого.

Типичная для образца область была диагностирована поэлементно. Железосодержащие частицы имеют лучшую, по сравнению с кремниевыми содержащими частицами, электропроводность, поэтому они выделяются более контрастно. Частицы кварца четко обозначаются в кремниевом скане. Частицы, видимые одновременно в Mg-, Al-, Si- и K- сканах, определяются как слюда. В незначительном количестве частиц присутствует кальций. На фиг. 2.4 представлены вариации морфологии частиц кварца, слюды и магнетита/маггемита. Для всех частиц была отмечена характерная черта – «налипание» мелких частиц на крупные.

Для определения гранулометрического состава пыли были получены изображения частиц с помощью растрового электронного микроскопа "JEOL 6460 LV" в диапазоне увеличений от 30 до 150 000. Съемка производилась при ускоряющем напряжении 30 кВ и рабочем расстоянии от 8 до 10 мм в режиме высокого вакуума. После общей обработки изображений было получено распределение количества частиц в зависимости от размера от 60 нм (предел разрешения микроскопа) до 200 мкм.

Для удобства получения информации о размерах частиц и объединения результатов анализа в единую систему было реализовано программное обеспечение [18]. Основная задача программы – суммирование информации о количестве и размерах частиц с разных снимков и получение итогового распределения по размерам. Итоговое распределение получается благодаря приведению всех снимков в один масштаб: путем умножения количества частиц на отношение единичной площади к площади снимка. Частицы, налипшие на другие частицы, анализируются отдельно, при этом вместо единичной площади учитывается суммарная площадь свободных частиц.

Результаты подсчета свободных и налипших частиц для образца с Лебединского ГОКа показаны на фиг. 2.5. Данные характеризуются тем, что практически все частицы наномасштабного размера находятся на поверхности более крупных и отсутствуют в свободном виде. Этот результат свидетельствует об образовании наномасштабных частиц при взрывах на карьере и об их низкой скорости стока по сравнению с микромасштабными частицами.

Для анализа размерно-массовых соотношений также были построены распределения (фиг. 2.6) в координатах Розина–Раммлера [19]. Видно, что обе зависимости хорошо спрямляются в координатах для теоретического распределения Розина–Раммлера, которое характерно для однократного дробления:

$$m(x) = m_0 \exp\left(-\frac{x}{x_0}\right)^n,$$

где  $x$  – размер частицы,  $m_0$  – общая масса вещества,  $m(x)$  – общая масса частиц, размер которых больше  $x$ , а  $x_0$ ,  $n$  – параметры распределения.

Количество частиц при разрушении горной массы на Лебединском ГОКе определяется в соответствии с распределением Розина–Раммлера при значении параметров распределения  $n = 0.8$  и  $x_0 = 0.6$  м [20]. При этом в атмосферу выбрасываются частицы пыли с размерами менее 300 мкм. Масса частиц с размерами от 60 нм до 1.5 мкм, которые неэффективно осаждаются, при данных предположениях, составит 0.4 г на 1 кг взрывчатого вещества или 0.8 кг после каждого массового взрыва на Лебединском ГОКе.

### 3.5 Заключение

Приведены результаты исследований нано- и микромасштабных пылевых частиц, образованных при массовом взрыве на карьере Лебединского ГОКа. В ходе исследований получены данные о морфологии частиц, их магнитных свойствах, минералогическом и

гранулометрическом составах. Обнаруженные минералы — кварц, магнетит и слюда. Основная часть пыли состоит из частиц разнообразной морфологии железистого кварцита, в массиве которого и производился взрыв. Существуют гипотезы о том, что железо токсично из-за его способности образовывать сильно окисляющий гидроксил-радикал. В биологических системах гидроксил-радикал может привести, например, к разрыву ДНК [21]. Широкий спектр размеров частиц в образце — от 60 нм (предел разрешения микроскопа) до 200 мкм — предполагает разнообразное воздействие их на окружающую среду, так как включает три интервала размеров с качественно разным поведением частиц. Частицы с размерами меньшими 50 нм могут оказаться высоко токсичными [17]. Осаждаясь в больших количествах в легких человека, они затормаживают или губят фагоциты, снижая способность организма к выведению посторонних частиц. Также, ввиду малого размера, эти частицы могут пересекать эпителиальный барьер и далее разноситься по всем органам. Частицы с размерами от 100 нм до 2.5 мкм эффективно влияют на рассеяние видимого света, вызывая понижение видимости и нарушая климатический баланс. В ближней окрестности карьера (до 5 км) выпадение частиц наномасштабных размеров, вследствие их низкой скорости стока по сравнению с микромасштабными, осуществляется в основном за счет налипания на поверхность более крупных частиц. При этом основная часть частиц наномасштабных размеров остается в облаке и разносится на большие расстояния от карьера.

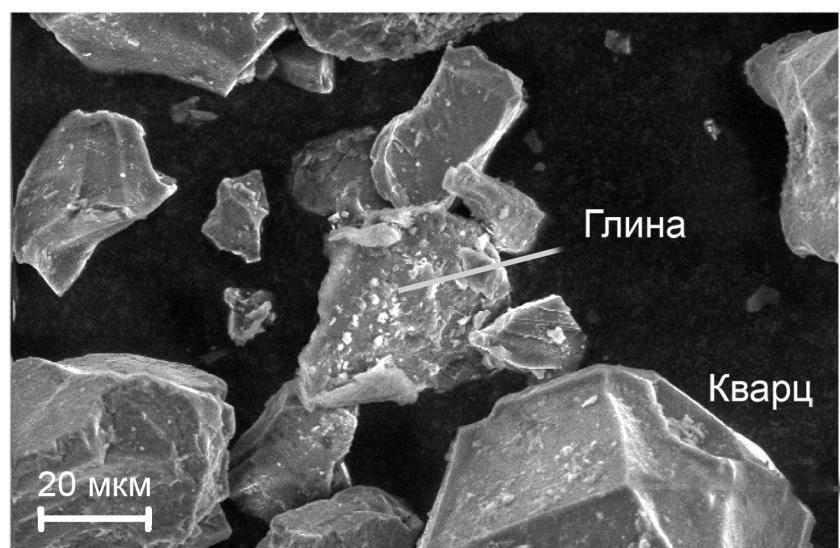
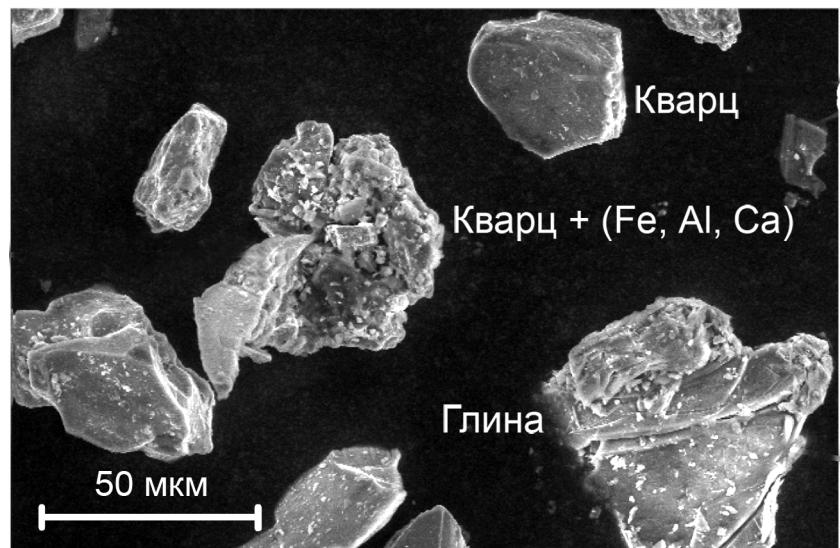


Рисунок 3.4: Морфология частиц для кварца и глинистой породы.

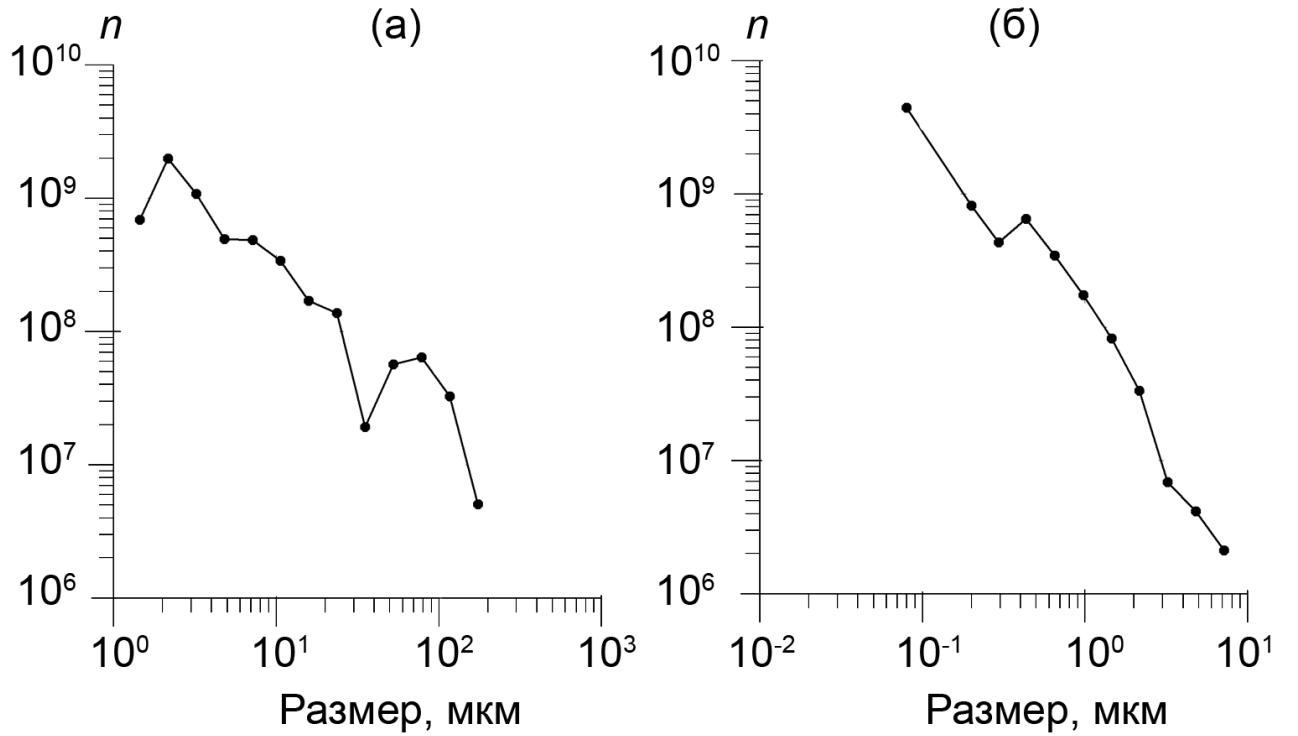


Рисунок 3.5: Распределение по размерам частиц, выпавших из пылевого облака после массового взрыва на Лебединском ГОКе 9 февраля 2006 г. Свободные частицы (а) и налипшие на другие частицы (б).  $n$  – число частиц.

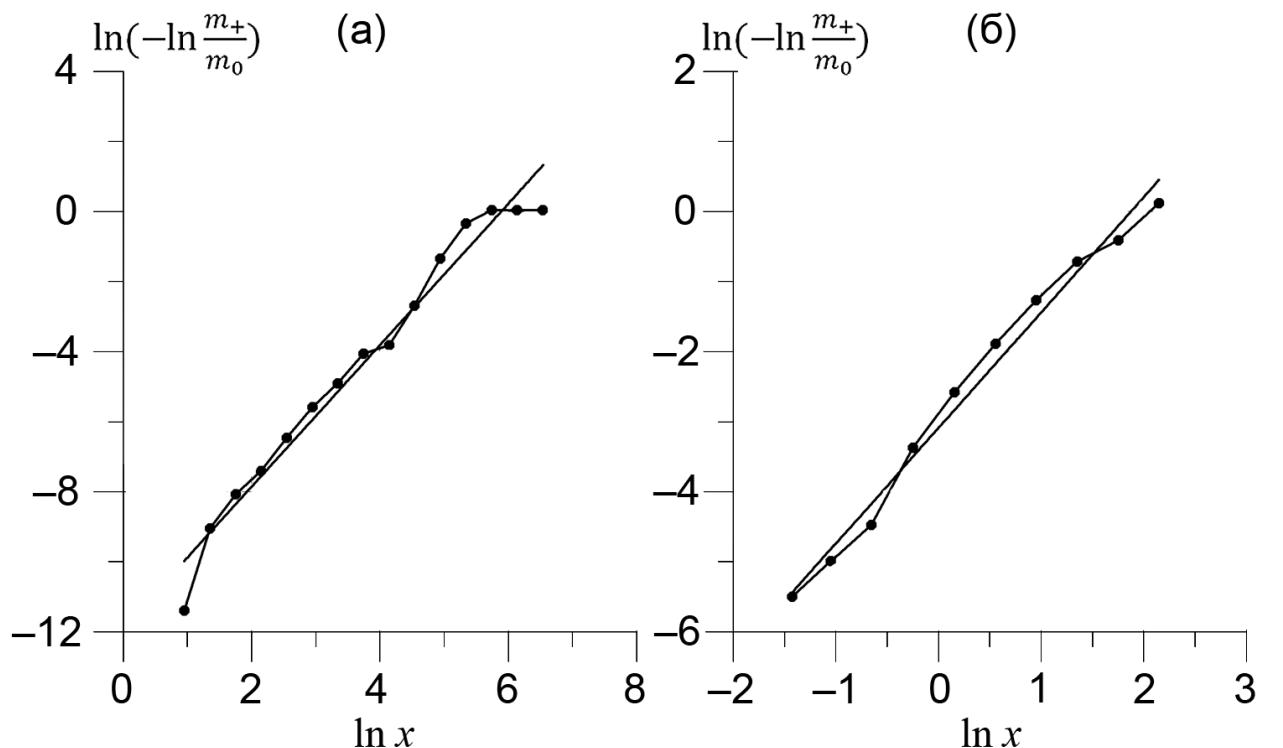


Рисунок 3.6: Кривая распределения частиц по размерам в координатах Розина–Раммлера для свободных (а) и налипших (б) частиц.

## Глава 4

# Наночастицы в опытах по разрушению скальных пород взрывом

В настоящей работе приведены результаты дальнейших экспериментальных исследований (продолжение работы [1, 11]) наномасштабных частиц, образованных при массовых взрывах. Выявление закономерностей новообразования частиц в зависимости от параметров взрывов (вида ВВ, удельного расхода и т.д.), а также от типа горной породы и ее физико-механических свойств, подразумевает в итоге возможность управления процессом формирования наномасштабных частиц при взрывах. Образование частиц наномасштабного размера важно для решения некоторых экологических проблем, связанных с загрязнением окружающей среды. Продолжением ранее опубликованных исследований по формированиюnano- и микромасштабных частиц при разрушении скальных пород взрывом [1, 11] послужило рассмотрение характеристик частиц малых размеров, образованных в результате последовательных пяти взрывов. Последовательные взрывы изменяют в образцах относительные соотношения количества частиц, образованных различными механизмами, что необходимо для более детального изучения этих механизмов и их вкладов в образование nano- и микромасштабных частиц.

Набор образцов грунта для проведения исследования размерно-массовых соотношений в диапазоне от нанометров до миллиметров был получен в результате серии, состоящей из пяти взрывов, в гранитном массиве Фенноскандии около г. Выборга. Характерной особенностью гранитов района является однородность их текстуры — порода массива содержит порфировидные вкрапления калиевого полевого шпата, которые имеют размеры от 3–5 см до 0,5–2 см и составляют от 36 до 43% массы породы. Пространство между вкраплениями заполнено крупно- и мелкозернистой массой, состоящей из кварца (23–33%), плагиоклазов (18–24%), биотита (до 8%) и роговой обманки (до 7%). Скорость распространения продольных волн в поверхностной части массива находится в пределах м/с, плотность гранита кг/м<sup>3</sup>. Источниками взрыва служили шашки прессованного тротила весом 200 г. Плотность тротила составляет 1,5 г/см<sup>3</sup>, теплота взрыва — 4120 кДж/кг, скорость детонации 6000 м/с, давление в волне детонации МПа[1]. Последовательность получения образцов была следующей: первый образец был получен из воронки, образованной после взрыва заряда на гладкой гранитной площадке, второй — после взрыва в образованной воронке и т.д. Масса образцов грунта — от 5 до 25 гр. Все образцы были последовательно просеяны через сита размером 2,5; 1,6; 1; 0,63; 0,4; 0,315; 0,2; 0,16 и 0,04 мм. Все фракции взвешивались и затем строились предварительные распределения количества частиц по размерам для диапазона 0,040–2,5 мм в координатах Розина–Раммлера. Фракция меньшая 40 мкм была разделена на порции пригодные для анализа на растровом электронном микроскопе. Анализ частиц из образцов грунта размером менее 40 мкм проводился на растровом электронном микроскопе JEOL 6460 LV.

Для удобства получения информации о размерах частиц на снимках, полученных с помощью электронного микроскопа, было реализовано программное обеспечение. При работе с ним по масштабной линейке определяется масштаб и площадь снимка. Затем пользователь, рисуя мышью прямоугольники, (см. рис. 3.1) выделяет частицы, размером приблизительно входящие в заданный заранее диапазон. Размер частицы вычисляется из размера диагонали прямоугольника, разделенного на (таким образом, образуя альтернативный средний квадрат). В дальнейшем проводится обобщение результата обработки снимка путем пересчета индивидуальных размеров в данные по количеству частиц на заданные заранее интервалы. Для анализа и трактовки распределений частиц выполнялось сравнение распределений, полученных в опытах, с теоретическими распределениями Розина–Раммлера и Колмогорова. Для частиц с размером более 40 мкм отмечена хорошая согласованность с теоретическим распределением Розина–Раммлера, выведенного в предположении однократности дробления — . Здесь  $x$  – размер частицы;  $V_0$  – объём исследованного вещества;  $V(x)$  – общий объём частиц, размер которых больше  $x$ ;  $x_0$ ,  $n$  – параметры распределения, – среднемассовый размер частицы. От опыта к опыту, как и следовало ожидать, средний размер частиц и коэффициент распределения  $n$  уменьшаются, что свидетельствует о расширении граностава в зависимости от числа предшествующих взрывов.

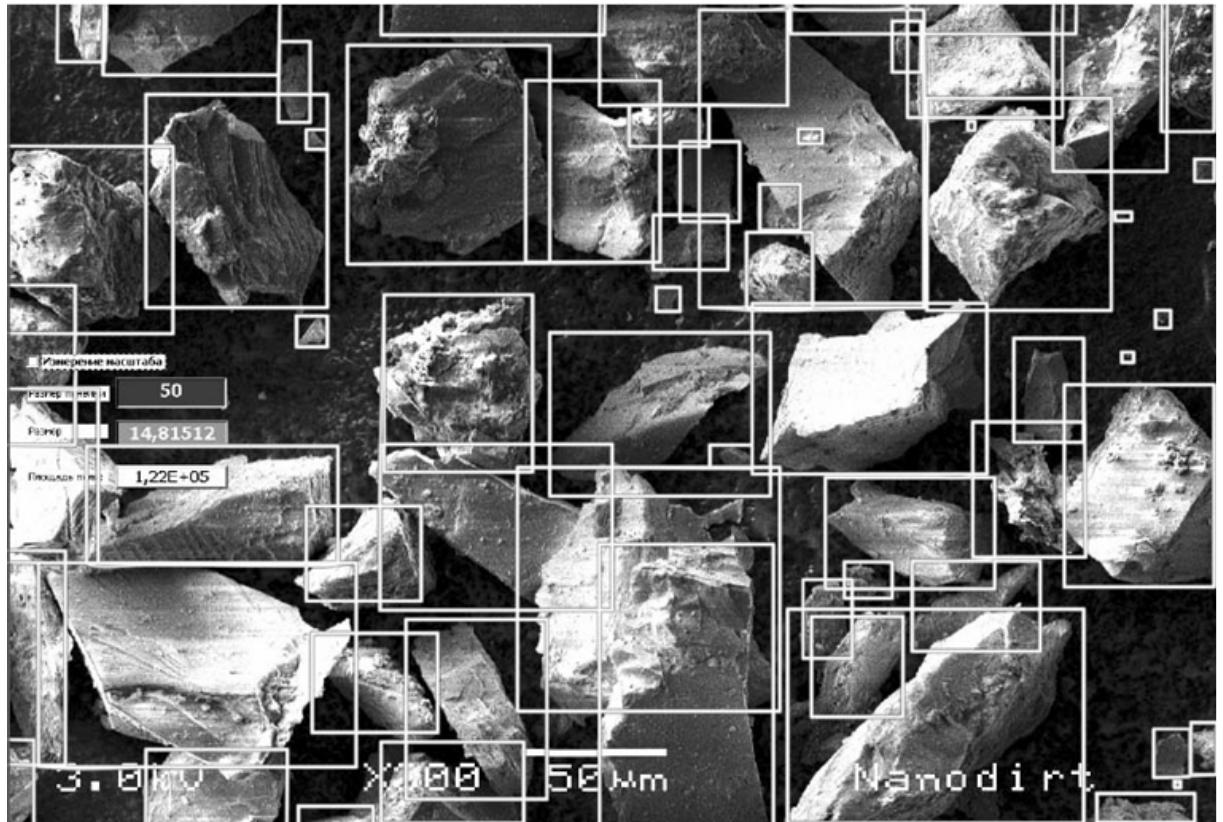


Рисунок 4.1: Рабочее окно, формируемое программным обеспечением, при обработке электронных изображений.

На рис. 3.2 в спрямляющих координатах, соответствующих распределению Розина–Раммлера, и во всем диапазоне размеров проведено сравнение распределения по размерам для частиц, образованных после третьего взрыва, (вычисленного на основе данных «сшивки» данных ситового анализа и электронной микроскопии) с линией тренда (в рамках распределения Розина–Раммлера по данным ситового анализа). Оказывается, что в области самых мелких частиц имеется достаточно сильное отклонение экспериментальной кривой от линии тренда, что свидетельствует о нехватке частиц (по сравнению с ситуа-

цией, когда распределение точно соответствует распределению Розина–Раммлера). Существенно лучшее соответствие получается в логнормальных координатах, соответствующих распределению Колмогорова (см. рис. 3.3), что свидетельствует о многократности дробления — /12/. Здесь  $x$  – размер частицы;  $(t)$  – вероятность обнаружить частицу, размеры которой меньше  $x$ ;  $x_0$ , – параметры распределения, – среднемассовый размер частицы. Наличие аномального количества какого-либо размера частиц, которое возникло бы из-за скопления, связанного с достижением предела прочности вещества породы, не отмечается.

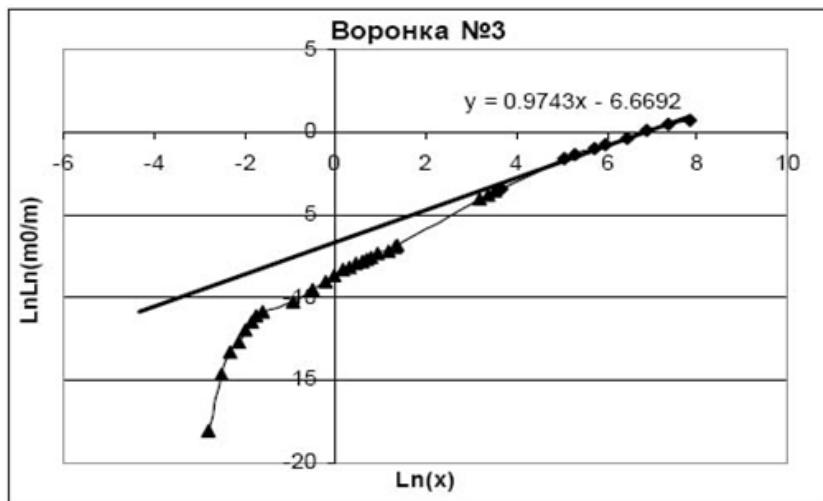


Рисунок 4.2: Кривая распределения частиц по размерам в спрямляющих координатах Розина–Раммлера для всего диапазона размеров частиц и линия тренда, полученная по данным ситового анализа.

Итак, анализ нано- и микромасштабных частиц, образованных в результате одного или нескольких химических взрывов в гранитном массиве Фенноскандии около г. Выборга показал, что с ростом числа взрывов роль многократного дробления возрастает. После нескольких взрывов имеется лучшее соответствие полученного в экспериментах распределения частиц во всем диапазоне их размеров с распределением Колмогорова, чем с распределением Розина–Раммлера. При этом, в области достаточно больших размеров (больших 40 мкм) существенное место занимают частицы осколочной формы, подвергшиеся однократному дроблению. В пределах точности экспериментов в диапазоне исследуемых размеров, не проявляется усиление прочности материала, приводящее к возникновению предела прочности вещества породы, что обусловлено отсутствием участков на распределениях частиц по размерам, в которых наблюдалось бы аномально большое количество частиц тех или иных размеров.

Таким образом, проведено исследование мелкодисперсных частиц нано- и микромасштабного размера, образующихся в результате разрушения горных пород как однократными, так и многократными взрывами химических ВВ. Выполнен статистический анализ мелкодисперсной фракции по размерам, и проведено сравнение с классическими распределениями Колмогорова и Розина–Раммлера. Доказана возможность образования наномасштабных частиц в результате разрушения породы взрывом с размерами, превосходящими 20 нм. Показано, что с ростом числа взрывов роль многократного дробления возрастает. Значительная часть наномасштабных частиц формируется вследствие дробления более крупных частиц, образованных при первом взрыве, во время последующих взрывов. В пределах точности экспериментов не выявлено усиления прочности материала при его дроблении до наномасштабных размеров.

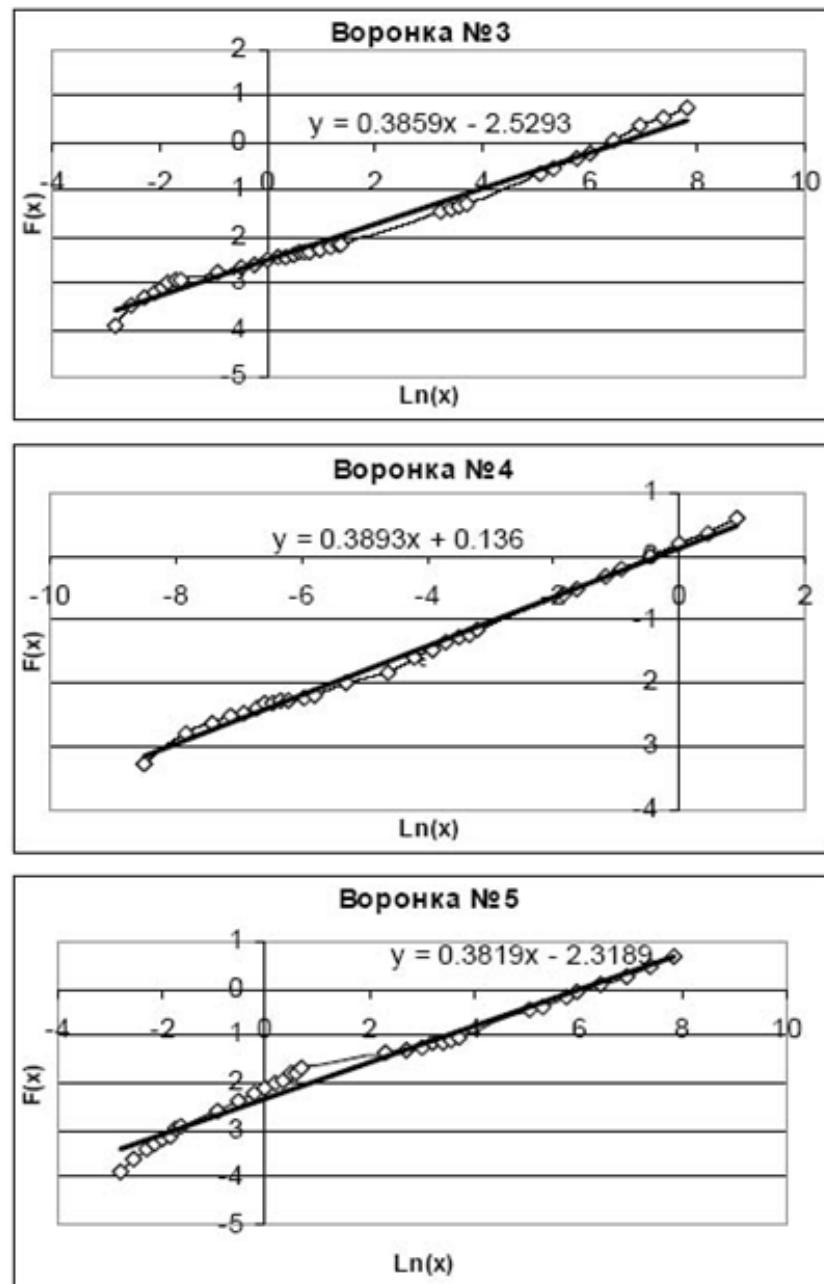


Рисунок 4.3: Сравнение распределений частиц, образованных после 3-го, 4-го и 5-го взрывов, в спрямляющих координатах, соответствующих распределению Колмогорова, с теоретическим распределением Колмогорова.

## Глава 5

# Образование нано- и микромасштабных частиц при хрупком разрушении горных пород

Рассмотрены особенности образования мелкодисперсных частиц при разрушении гранитного образца изгибом, разрывом, сдвигом и кручением. Обнаружено образование нано- и микромасштабных частиц с размерами от 100 нм до 1 мм. Распределение частиц хорошо совпадает с распределением Розина-Раммлера.

Большая роль нано- и микромасштабных частиц в среде обитания по-новому затрагивает вопрос о достижении теоретического предела прочности частиц при уменьшении их размера, так как количество и размерно-массовое соотношения частиц после измельчения определяются такими свойствами исходного материала как прочность. Фактический предел прочности — нагрузка, при которой происходит хрупкое разрушение материала — заметно отличается от теоретически рассчитанного из параметров кристаллической решетки значения, иногда разница соответствует нескольким порядкам величины. Такое поведение прочности связывают с наличием различных нарушений упорядоченной кристаллической структуры вещества — микротрещин и дислокаций, — которые выступают в роли концентраторов напряжений, увеличивая напряжение его на своих границах в сотни раз, и, реализуя локально теоретическую критическую нагрузку. Широкий разброс прочности для одного минерала или горной породы как раз и можно объяснить индивидуальным набором дефектов для каждого образца. Таким образом, с уменьшением размера частицы, вероятность наличия дефектов кристаллической структуры уменьшается, следовательно, можно ожидать увеличения её прочности. Классическими стали опыты Гриффита по вытягиванию тонких стеклянных волокон в 20-х – 30-х годах. Чем тоньше были полученные нити, тем они оказывались прочнее. Сначала их прочность увеличивалась медленно, но по мере того, как они становились очень тонкими, прочность возрастала весьма быстро. Прочность волокон диаметром около 2,5 мкм сразу после вытягивания составляла 600 кг/мм<sup>2</sup> и более, а спустя несколько часов падала примерно до 350 кг/мм<sup>2</sup>. Кривая зависимости прочности от диаметра волокна росла столь стремительно, что трудно было установить верхний (максимальный) предел для величины прочности.

Гриффитс не мог ни изготовить, ни испытать волокна тоньше примерно 2,5 мкм. Однако он экстраполировал кривую "прочность-размер" в область ничтожно малых толщин, и оказалось, что прочность тончайших нитей должна быть около 1100 кг/мм<sup>2</sup>. Вычисленная величина прочности для его стекла была чуть меньше 1400 кг/мм<sup>2</sup>. Поэтому Гриффитс сделал вывод, что ему практически удалось приблизиться к теоретической прочности, и, если бы на самом деле можно было сделать более тонкие волокна, их прочность была бы очень близка к теоретической.

Также известны опыты А. Ф. Иоффе по разрыву кристаллов каменной соли, в которых показано влияние состояния поверхности образца (наличие трещинок, царапин), а также среда, в которой он находится, на прочность. А. Ф. Иоффе измерял прочность кристаллов каменной соли на воздухе и при погружении в воду, и оказалось, что она увеличивается с 0,5 до 160 кг/мм<sup>2</sup>. Такое изменение можно объяснить растворением в воде приповерхностного слоя кристаллов и ликвидацией дефектов этого слоя.

В целом, как отмечал Гриффитс, дефекты на поверхности образца играют более важную роль в разрушении образца, чем внутренние.

Ряд других работ также затрагивает вопрос достижения теоретической прочности. Например, в работе М. И. Койфмана [Койфман М. И., 1943] исследуется прочность кварца, корунда, искусственного корунда и карбида кремния в зависимости от размеров зерен, и устанавливается постепенное увеличение прочности при уменьшении размеров зерен. Минимальный размер зерен в опытах составил 90 мкм, что для карбида кремния дало увеличение прочности в 10 раз.

Современные упоминания предела прочности связаны с получением идеальных наномасштабных структур из атомов кремния со свойствами, которые нельзя назвать ни хрупкими, ни пластичными [Esser M., 2008]. Такие образцы, так как есть ещё дополнительная возможность определять их форму, обнаруживают очень высокие прочностные характеристики. Исследования распределений нано- и микромасштабных частиц, образованных при проведении массовых взрывов на карьерах, а также частиц полученных после проведения многократных химических взрывов [Дубовской А.Н., Перник Л.М., Попель С.И., 2008], дают основания предполагать, что предполагаемое изменение прочности частиц при уменьшении их размера не проявляется — измеренные распределения согласуются с теоретическими Розина-Раммлера и Колмогорова. Однако, ввиду высокой энергоёмкости взрыва на единицу породы, можно предположить, что напряжение ударной волны достаточно высоко и сравнимо по величине с теоретическим пределом прочности.

Таким образом, проведение эксперимента по изучению предела прочности, но с использованием только малых напряжений (существенно меньших теоретического предела прочности) при разрушении горной породы, поможет уточнить вывод и [Дубовской А.Н., Перник Л.М., Попель С.И., 2008].

## 5.1 Эксперименты по хрупкому разрушению горной породы

Для исследования возможности образования наночастиц при разрушении скальной породы были проведены следующие эксперименты.

Образец скальной породы (серый гранит) размером 20x40x60 мм посередине ослаблялся надпилом для фиксации места разрушения.

На рисунке 4.1 показана схема опыта при разрушении образца на излом. Образец помещался на П-образную пресс-форму на дне которой находился проводящий скотч для сбора пыли, пригодный для дальнейшего анализа на электронном микроскопе. Разрушение образца производилось с помощью школьного пресса.

Аналогичным образом был проведен опыт для разрушения образца на сдвиг. При этом части образца зажимались в специальные металлические обоймы, которые затем с помощью пресса сдвигались относительно друг друга.

В опытах при разрушении на кручение и разрыв использовался токарный станок. Образец одним концом зажимался в шпиндель, а другим в заднюю бабку станка. Разрушение образца достигалось соответственно при вращении шпинделя или сдвиге задней бабки.

Полученные подложки с частицами, выделенными после разрушения палочки, были проанализированы с помощью электронного микроскопа по методике описанной в [Дубовской А.Н., Перник Л.М., Попель С.И., 2008].

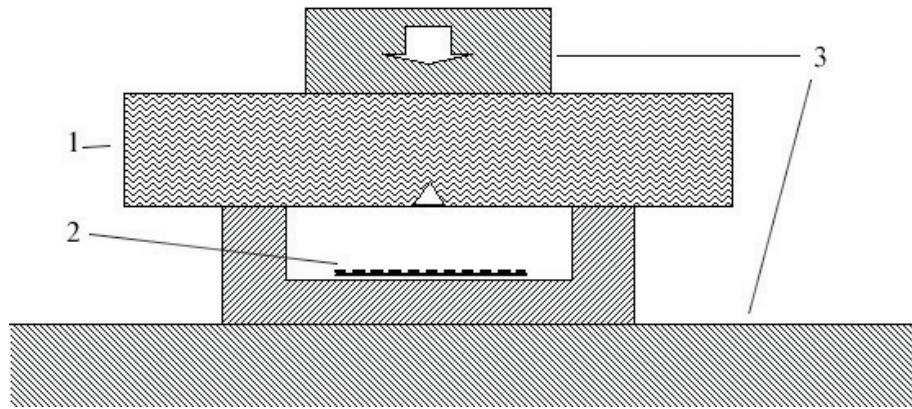


Рисунок 5.1: Схема проведения опыта по излому гранитного образца на прессе. 1 – гранитный образец; 2 – скотч для фиксации частиц; 3 – элементы пресса.

## 5.2 Результаты

В ходе обработки экспериментальных данных были обнаружены наночастицы с минимальными размерами от 100 до 160 нм. Для всех четырех опытов очевидного различия нижней границы размеров частиц не было отмечено.

На рисунке 4.2 показаны результаты гранулометрического анализа для выполненных экспериментов в координатах Розина-Раммлера.

Видно, что в данных координатах, зависимость близка к прямой линии. Наиболее сильное отклонение от прямой отмечается для самых малых размеров наночастиц, что может быть связано, как с потерей самых мелких частиц при экспериментах, так и приближение к теоретической прочности испытываемого материала. Таким образом, в экспериментах по разрушению горных пород относительно малыми (по сравнению с проведенными взрывными экспериментами [Дубовской А.Н., Перник Л.М., Попель С.И., 2008]) энергетическими затратами, было зарегистрировано наличие наночастиц. Это может быть связано как с образованием этих частиц при разрушении горной породы, так и с наличием свободных наночастиц в исходных образцах.

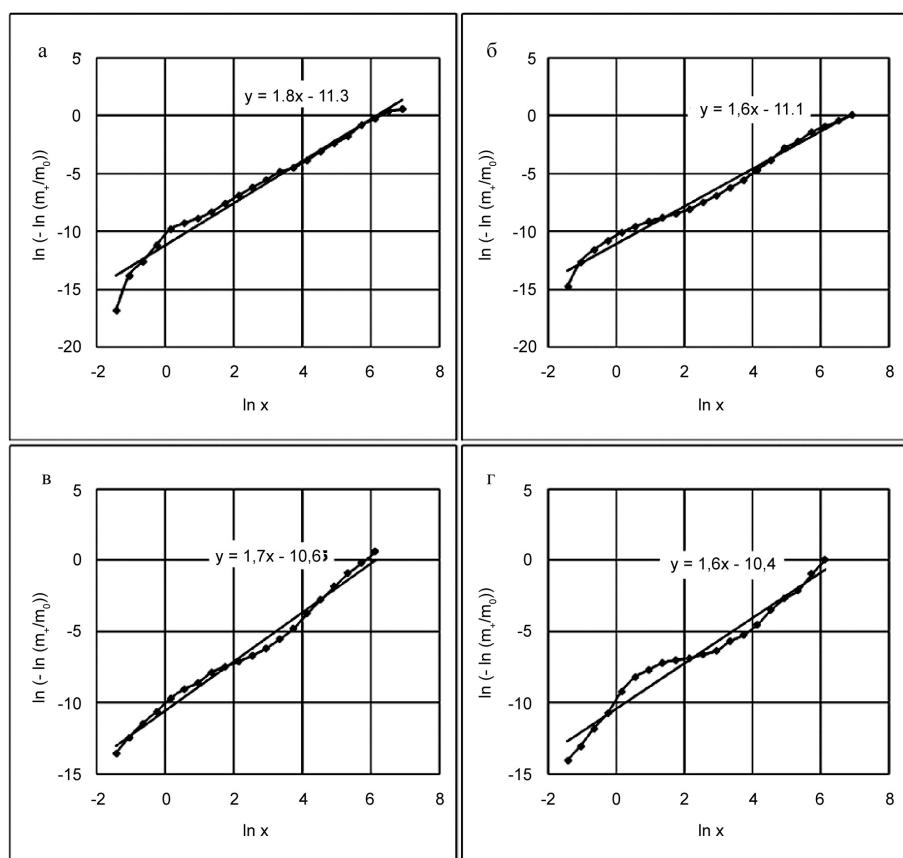


Рисунок 5.2: Гранулометрический состав частиц, образованных в результате экспериментов, по изгибу (а), сдвигу (б), кручению (в) и разрыву (г) гранитного образца (в координатах Розина-Раммлера).

# Заключение

Основные результаты работы заключаются в следующем.

1. Разработана методика отбора и анализа проб нано- и микромасштабных частиц в геосистемах, нашедшая применение при экспериментальном воспроизведении оползневого дробления, натурных экспериментах в гранитном массиве Фенноскандии около г. Выборга и на Лебединском ГОКе, исследовании частиц, составляющих Атмосферные Коричневые Облака и т.д. Методика отбора и анализа проб нано- и микромасштабных частиц в геосистемах включает следующие положения: для сбора нано- и микромасштабных частиц используются пластмассовые контейнеры размером  $80 \times 50 \text{ мм}^2$  и высотой 40 мм, в которых содержатся фильтры Петрянова АФА-РСП-10 площадью примерно  $5 \text{ см}^2$  каждый, а также двухсторонний скотч. Предложено размещать разработанные контейнеры для сбора нано- и микромасштабных частиц на достаточной высоте для минимизации эффекта попадания посторонней пыли (например, пыли, поднимаемой с поверхности грунтовых дорог автотранспортом). Для определения фонового выпадения пыли проводятся аналогичные замеры пыли при отсутствии пыли от исследуемых источников. Анализ проб нано- и микромасштабных частиц в геосистемах подразумевает использование стандартных методов исследования распределений частиц по размерам и их химического состава с помощью электронных и оптического микроскопов, дифракции рентгеновских лучей, а также рентгеновской флюоресценции. Разработано программное обеспечение для получения данных о наномасштабных частицах в геосистемах (в том числе распределений по размерам), изображения которых получены с помощью электронного микроскопа. При работе с ним определяется масштаб и площадь снимка. Затем выделяются частицы, размером входящие в заданный заранее диапазон размеров. В дальнейшем проводится обобщение результата обработки снимка путем пересчета индивидуальных размеров в данные по количеству частиц на заданные заранее интервалы.
2. Осуществлено экспериментальное воспроизведение оползневого дробления с сохранением исходной макроструктуры оползневых тел. Показано, что многократное последовательное дробление горной массы при сочетании умеренных литостатических нагрузок и сдвиговых деформаций, воспроизведенное в экспериментах, позволяет объяснить наблюдаемое в природе сильное дробление нижних частей оползневого тела без перемешивания материала, а также более высокую эффективность «оползневого дробления» по сравнению с дроблением взрывом и механическим дроблением. Воспроизведение «оползневого дробления» в промышленных масштабах может позволить сократить расход электроэнергии и может оказаться экономически эффективным.
3. Проведено исследование образования нано- и микромасштабных частиц при разрушении скальной породы. Для этой цели осуществлены лабораторные эксперименты с образцами гранита, а также натурные эксперименты в гранитном массиве Фен-

носкандии около г. Выборга. В лабораторных экспериментах исследовалось образование мелкодисперсных частиц при разрушении образцов на излом, на сдвиг и на кручение. Показано, что ... раскрыть. Натурные эксперименты имели целью исследование мелкодисперсных частиц нано- и микромасштабного размера, образующихся в результате разрушения горных пород как однократными, так и многократными взрывами химических ВВ. Выполнен статистический анализ мелкодисперсной фракции по размерам, и проведено сравнение с классическими распределениями Колмогорова и Розина–Раммлера. Доказана возможность образования при разрушении скальной породы наномасштабных частиц с размерами, превосходящими 20 нм. Показано, что с ростом числа взрывов роль многократного дробления возрастает. Значительная часть наномасштабных частиц формируется вследствие дробления более крупных частиц, образованных при первом взрыве, во время последующих взрывов. Что-то написать о свойствах, сходстве и различии частиц в лабораторных и натурных экспериментах. В пределах точности экспериментов не выявлено усиления прочности материала при его дроблении до наномасштабных размеров.

4. Проведены натурные эксперименты, имеющие целью исследование мелкодисперсных частиц нано- и микромасштабного размера, образующихся в результате разрушения горных пород (каких - в смысле, что они отличаются от скальных пород, описанных в предыдущем пункте) в результате массового взрыва на Лебединском ГОКе. Выполнен статистический анализ мелкодисперсной фракции по размерам, и проведено сравнение с классическими распределениями Колмогорова и Розина–Раммлера. Получены данные о минералогическом и гранулометрическом составе пылевого облака, возникшего после массового взрыва на Лебединском ГОКе. Показано, что основная часть пыли состоит из частиц разнообразной морфологии железистого кварцита. Обнаружены наномасштабные частицы, образованные в результате разрушения породы взрывом, с размерами, превосходящими 60 нм. Гранулометрический состав пыли характеризуется малым количеством крупных частиц. Распределение по размерам для частиц, меньших 2.5 мкм, хорошо соотносится с распределением Розина–Раммлера.

# Список рисунков

2.1	Время жизни пылевых частиц в атмосфере в зависимости от размера частиц на высоте 1.5 км. . . . .	14
2.2	Схема расположения блоков (отмечены жирными линиями) при массовом взрыве 9 февраля 2006 г. на Лебединском ГОКе. Нумерация блоков соответствует данным табл. 2.1. В точках 1, 2 проводился сбор нано- и микромасштабных частиц. . . . .	15
2.3	Дифрактограмма рассеяния для порошкообразного образца с Лебединского ГОКа. 1 – кварц; 2 – мусковит; 3 – магнетит; 4 – шабазит; 5 – маггемит. . . . .	17
2.4	Морфология частиц для кварца и глинистой породы. . . . .	20
2.5	Распределение по размерам частиц, выпавших из пылевого облака после массового взрыва на Лебединском ГОКе 9 февраля 2006 г. Свободные частицы (а) и налипшие на другие частицы (б). $n$ – число частиц. . . . .	21
2.6	Кривая распределения частиц по размерам в координатах Розина–Раммлера для свободных (а) и налипших (б) частиц. . . . .	21
3.1	Рабочее окно, формируемое программным обеспечением, при обработке электронных изображений. . . . .	23
3.2	Кривая распределения частиц по размерам в спрямляющих координатах Розина–Раммлера для всего диапазона размеров частиц и линия тренда, полученная по данным ситового анализа. . . . .	24
3.3	Сравнение распределений частиц, образованных после 3-го, 4-го и 5-го взрывов, в спрямляющих координатах, соответствующих распределению Колмогорова, с теоретическим распределением Колмогорова. . . . .	25
4.1	Схема проведения опыта по излому гранитного образца на прессе. 1 – гранитный образец; 2 – скотч для фиксации частиц; 3 – элементы пресса. . . . .	28
4.2	Гранулометрический состав частиц, образованных в результате экспериментов, по изгибу (а), сдвигу (б), кручению (в) и разрыву (г) гранитного образца (в координатах Розина–Раммлера). . . . .	29

# Список таблиц

2.1	Основные параметры массового взрыва . . . . .	16
2.2	Химический состав пыли . . . . .	16

# Литература

1. Название статьи / Автор1, Автор2, Автор3 [и др.] // Журнал. 2012. Т. 1. с. 100.
2. Автор. Название книги / под ред. Редактор. Издательство, 2012.
3. Автор. название тезисов конференции // Название сборника. 2012.
4. Название буклета.
5. “This is english article” / Author1, Author2, Author3 et al. // Journal. 2012. Vol. 2. p. 200.
6. О.А. Богатиков. Неорганические наночастицы в природе // Вестник РАН. 2003. Т. Т. 73. № 5. с. 426–428.
7. Nanoparticles and the environment. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. / под ред. Navrotsky A Banfield JF. Mineralogical Society of America, Washington, DC, 2001.
8. Адушкин В.В. Андреев С.Н. Попель С.И. Кавитационный механизм формирования нано- и микрочастиц минералов в рудных месторождениях // Геология руд. месторождений. 2004. Т. 46. с. 363–370.
9. Адушкин В.В. Андреев С.Н. Попель С.И. Кавитационный механизм формирования нано- и микрочастиц в недрах Земли // Докл. РАН. 2004. Т. 399. с. 107–109.
10. Адушкин В.В. Андреев С.Н. Попель С.И. Формирование нано- и микросферул минералов в рудных месторождениях в зависимости от глубины залегания вмещающей породы // Геология руд. месторождений. 2006. Т. Т. 48. № 3. с. 237–243.
11. Адушкин В.В. Андреев С.Н. Попель С.И. Кавитационное выделение нано- и микромасштабных минеральных фракций из полиминеральных микрочастиц // Геология руд. месторождений. 2007. Т. Т. 49. № 3. с. 227–234.
12. Беседина Ю.Н. Попель С.И. Циклонические вихри синоптического масштаба и возможность переноса мелкодисперсных частиц из тропосферы в стратосферу // Докл. РАН. 2008. Т. Т. 423. № 5. с. 680–684.
13. Клумов Б.А. Морфилл Г.Е. Попель С.И. Формирование структур в запыленной ионосфере // ЖЭТФ. 2005. Т. Т. 127. № 1. с. 171–185.
14. Новгородова М.И. Гамянин Г.Н. Жданов Ю.Я. и др. Микросферулы алюмосиликатных стекол в золотых рудах // Геохимия. 2003. Т. 1. с. 83–93.
15. Popel S.I. Gisko A.A. Charged dust and shock phenomena in the Solar system // Nonlinear Processes in Geophysics. 2006. Т. 13. с. 223–229.

16. В.В. Адушкин. Основные факторы воздействия открытых горных работ на окружающую среду // Горный журнал. 1996. Т. 4. С. 49–55.
17. Адушкин В.В. Спивак А.А. Соловьев С.П. и др. Геоэкологические последствия массовых химических взрывов на карьерах // Геоэкология. 2000. Т. 6. с. 554–563.
18. Дубовской А.Н. Перник Л.М. Попель С.И. Мелкодисперсные частицы при многократных взрывах // Взрывное дело. 2008. Т. № 99/56. с. 265–270.
19. В.М. Кузнецов. Математические модели взрывного дела. М.: Наука, 1977.
20. Ефремов Э.И. Петренко В.Д. Белонон М.П. Экспериментальные исследования эффективности методов снижения пылегазовых выбросов при массовых взрывах на карьерах // Первая междунар. конф. «Буровзрывные работы в строительстве». 1992. с. 14–21.
21. Ghio A.J. Stonehuerner J. Pritchard R.J. et al. Humic-like substances in air pollution particulates correlate with concentrations of transition metals and oxidant generation // Inhal. Toxicol. 1996. Т. 8. с. 479–494.

# Приложение А

## Название первого приложения

Некоторый текст.

# Приложение В

Очень длинное название второго приложения, в котором продемонстрирована работа с длинными таблицами

## B.1 Подраздел приложения

Вот размещается длинная таблица:

Параметр &INP	Умолч.	Тип	Описание
kick	1	int	0: инициализация без шума ( $p_s = const$ ) 1: генерация белого шума 2: генерация белого шума симметрично относительно экватора
mars kick	0 1	int int	1: инициализация модели для планеты Марс 0: инициализация без шума ( $p_s = const$ ) 1: генерация белого шума 2: генерация белого шума симметрично относительно экватора
mars kick	0 1	int int	1: инициализация модели для планеты Марс 0: инициализация без шума ( $p_s = const$ ) 1: генерация белого шума 2: генерация белого шума симметрично относительно экватора
mars kick	0 1	int int	1: инициализация модели для планеты Марс 0: инициализация без шума ( $p_s = const$ ) 1: генерация белого шума 2: генерация белого шума симметрично относительно экватора
mars kick	0 1	int int	1: инициализация модели для планеты Марс 0: инициализация без шума ( $p_s = const$ ) 1: генерация белого шума 2: генерация белого шума симметрично относительно экватора
mars kick	0 1	int int	1: инициализация модели для планеты Марс 0: инициализация без шума ( $p_s = const$ ) 1: генерация белого шума 2: генерация белого шума симметрично относительно экватора
mars kick	0 1	int int	1: инициализация модели для планеты Марс 0: инициализация без шума ( $p_s = const$ ) 1: генерация белого шума 2: генерация белого шума симметрично относительно экватора
mars kick	0 1	int int	1: инициализация модели для планеты Марс 0: инициализация без шума ( $p_s = const$ ) 1: генерация белого шума 2: генерация белого шума симметрично относительно экватора
продолжение следует			



(продолжение)			
Параметр	Умолч.	Тип	Описание
mars kick	0 1	int int	2: генерация белого шума симметрично относительно экватора 1: инициализация модели для планеты Марс 0: инициализация без шума ( $p_s = const$ ) 1: генерация белого шума 2: генерация белого шума симметрично относительно экватора
mars kick	0 1	int int	1: инициализация модели для планеты Марс 0: инициализация без шума ( $p_s = const$ ) 1: генерация белого шума 2: генерация белого шума симметрично относительно экватора
mars	0	int	1: инициализация модели для планеты Марс

## B.2 Ещё один подраздел приложения

Нужно больше подразделов приложения!

## B.3 Очередной подраздел приложения

Нужно больше подразделов приложения!

## B.4 И ещё один подраздел приложения

Нужно больше подразделов приложения!