

УДК 550.42:553.93/94

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФИДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В УГЛЯХ И ОТХОДАХ УГЛЕОБОГАЩЕНИЯ ДОНЕЦКО- МАКЕЕВСКОГО УГЛЕНОСНОГО РАЙОНА

Волкова Т. П.

(ДонНТУ, г. Донецк, Украина),

Власов П. А., Шалованов О. Л., Костюченко А. Л.

(УкрНИИМИ НАНУ, г. Донецк, Украина)

Досліджено геохімічні розподіли ванадію, цинку, кадмію, свинцю і хрому в вугіллях і відходах вуглезбагачення шахт і збагачувальних фабрик Донбасу. За даними спектрального методу аналізу зразків вугілля і вугільного шламу побудовані геохімічні карти, в яких встановлена тектонічна природа геохімічних аномалій.

Geochemical distribution vanadium, zinc cadmium, lead and chromium in coal and waste coal of Donetsko-Makeyevskiy coal region of Donbass. By the data of spectral semi-quantitative method of analysis of coal and slurry coal samples analysis are constructed geochemical maps, in which is established tectonic genesis of geochemical anomalies.

Элементы сульфидного ряда в углях могут быть одновременно и полезными, и вредными (токсичными). Все зависит от многих условий накопления и распределения элементов в углях: химических связей элементов, условий угленакопления, тектоники, форм распределения элементов в угольном пласте, обогатимости угля и др. Некоторые элементы сульфидной группы, например ванадий, хром, мышьяк и ртуть, относятся по токсичности к 1-му классу опасности. Соединения перечисленных элементов токсичны даже в незначительных концентрациях.

Некоторые элементы, например, ванадий, хром, свинец и цинк, с одной стороны могут представлять практический интерес в виде перспективы их извлечения и последующей переработки. Угольная зола может рассматриваться как альтернативный источник добычи перечисленных элементов. Также стоит отметить, что *V*, *Cr*, *Pb* и *Zn* являются стратегическими металлами для промышленности Украины, собственных месторождений *V* и *Cr* в Украине практически нет. С другой стороны наличие цинконосных углей [1], сильная летучесть цинка и его токсичность делают экологическую проблематику весьма актуальной. Известно [1], что *Zn* может отравлять катализаторы при конверсии углей в жидкое топливо.

Объектом исследования в работе выбраны элементы сульфидного ряда: ванадий, цинк, кадмий, свинец и хром. Перечисленные элементы являются спутниками серы, которой достаточно много в углях и отходах углеобогащения Донбасса. Опубликовано достаточное количество работ [1] по геохимии сульфидов ртути, мышьяка, висмута, сурьмы, селена и теллура. Авторы считают необходимым акцентировать внимание на исследованиях содержания *V*, *Zn*, *Cd*, *Pb* и *Cr* в углях и угольных отходах Донецко-Макеевского угленосного района, так как концентрации этих элементов в первую очередь представляют собой опасность по сравнению с концентрациями других элементов. Детально проанализировано [1] лишь содержание ванадия в углях, но данное исследование проведено в целом по всем угольным бассейнам СНГ. В связи с этим исследования содержания сульфидных элементов в углях и угольных отходах Донецко-Макеевского угленосного района приобретает достаточную актуальность, так как в этом районе Донбасса расположены крупные города Донецк и Макеевка с большим количеством населения и промышленных предприятий.

В результате статистического исследования анализов угольных пластов и шламов по Донецко-Макеевскому угленосному району авторами было установлено, что наиболее высокие содержания *V*, *Zn*, *Cd*, *Pb* и *Cr* отмечаются в угольных пластах c_{11} , h_{10} и k_8 шахт: им. Челюскинцев, «Трудовская», «Кировская», «Южно-Донбасская № 1» и «Южно-Донбасская № 3», а также в

шламоотстойниках обогатительных фабрик: «Чумаковская», «Моспинская», «Киевская», «Колосниковская» и «Советская» по сравнению с другими шахтами и ЦОФ Донецко-Макеевского угленосного района.

Ванадий является одним из первых химических элементов, накопление которых было обнаружено в связи с биогенными органическими веществами. Для геохимии *V* ключевое значение имеет его поливалентность; подобно тому, как железо в состоянии *Fe (II)* и *Fe (III)* – это как бы два разных химических элемента, так и ванадий в трёх наиболее распространённых состояниях окисления - *V (II)*, *V (IV)* и *V (V)* – это как бы три разных элемента.

Накопление ванадия в углях в основном сингенетическое. В соответствии с идеей В. А. Зильберминца [4] принято считать, что угли с повышенными содержаниями *V* обогатились им при торфонакоплении вследствие поступления в палеоторфяники продуктов эрозии ванадиеносных пород основного состава.

При промышленном использовании углей ванадий проявляет себя как технологически вредная и токсичная примесь. Летучесть восстановленных форм ванадия и его токсичность делают актуальным экологический аспект сжигания ванадиеносных углей. Ванадий относится к элементам первого (самого опасного) класса токсичности; токсичность его связана с действием на органы дыхания и нервную систему человека.

Проведенные авторами исследования распределения ванадия в угольных пластах h_{10} и c_{11} шахт «Кировская» и «Южно-Донбасская № 3», а также в шламоотстойниках ЦОФ «Чумаковская» и «Моспинская» (рис. 1-3) показали, что аномалии *V* по шахтным полям вышеперечисленных шахт контролируются тектоническими нарушениями. При отборе проб угля из горных выработок изученных шахт визуально наблюдалась сульфидная минерализация возле сместителей тектонических нарушений, которая представлена, в основном, сульфидами железа, меди и цинка – пиритом, марказитом, халькопиритом и сфалеритом.

На шахтном поле шахты «Кировская» (рис. 1) геохимические аномалии *V* приурочены к сбросам «А» и № 2, причем, максимальные значения аномалий *V* (100-160 г/т) четко проявляются

вдоль сместителя сброса «А» и его апофизы.

В угольном пласте c_{11} шахты «Южно-Донбасская № 3» (рис. 2) выделены 3 аномалии V , которые приурочены к Шевченковскому, Придолинному и Сложному сбросам. Максимальные содержания V (110-150 г/т) проявляются вдоль сместителя Сложного сброса.

В шламоотстойниках ЦОФ «Чумаковская» и «Моспинская» максимальные значения V наблюдаются возле стока шламовых вод из сливных труб. По мере удаления шлама от места стока концентрация V постепенно снижается.

Аномальные содержания ванадия в угольных шламах ЦОФ «Чумаковская» повсеместно распространены по всей площади шламоотстойника (см. рис. 3). При «пороге токсичности» ванадия в углях 100 г/т его минимальное значение равно 160 г/т, а максимальное – 310 г/т.

В шламоотстойнике ЦОФ «Моспинская» аномалии V сконцентрированы по периметру отстойника с максимальным значением V 125 г/т.

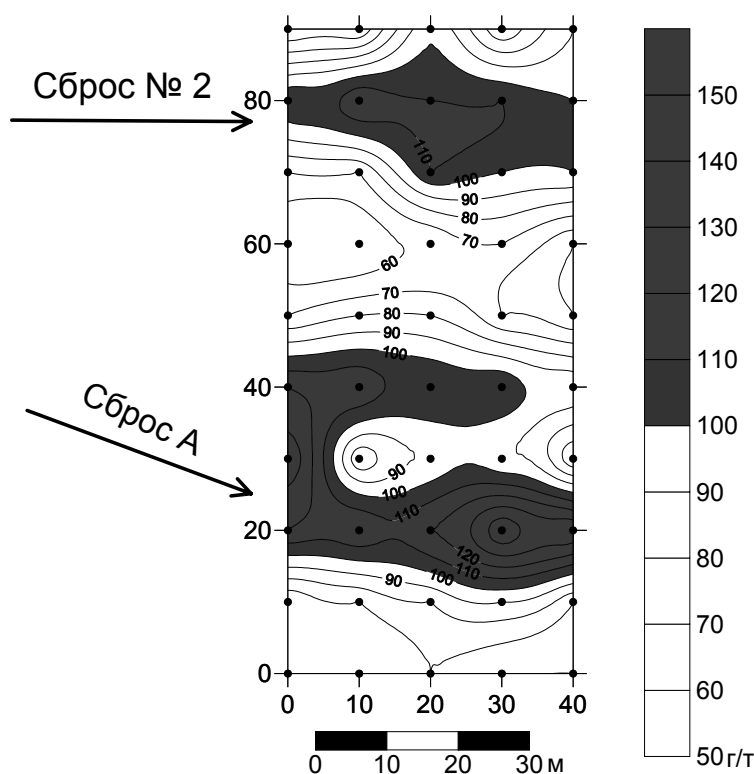


Рис. 1. Схематическая карта содержания ванадия в угольном пласте h_{10} ш. «Кировская»

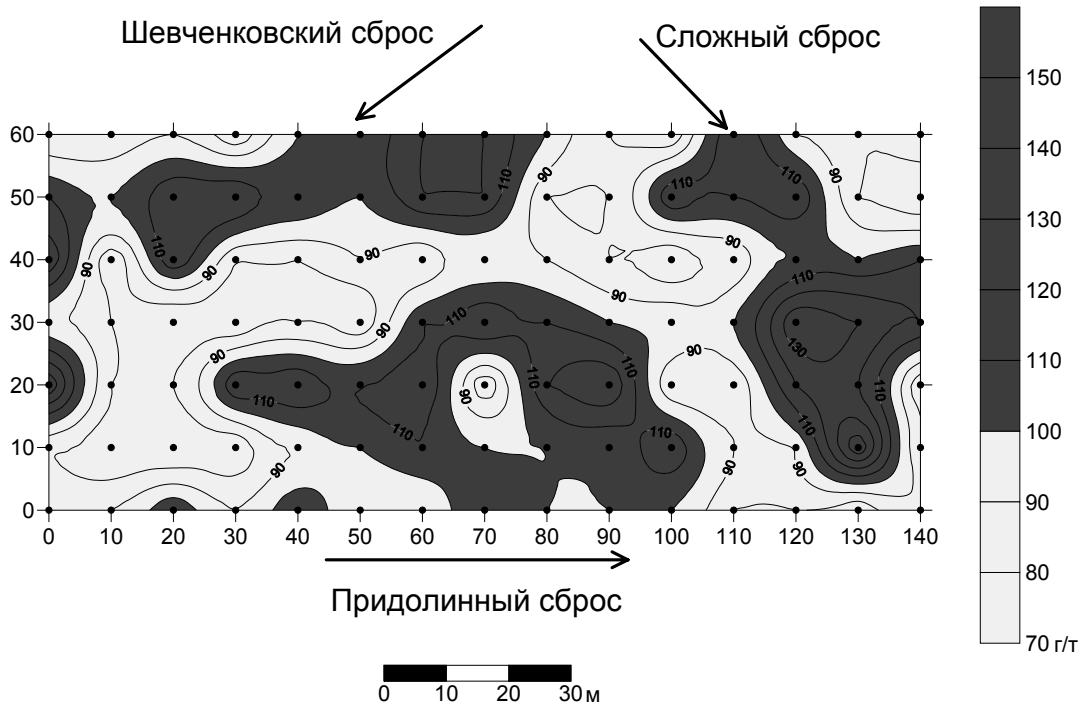


Рис. 2. Схематическая карта содержания ванадия в угольном пласте c_{11} ш. «Южно-Донбасская № 3»

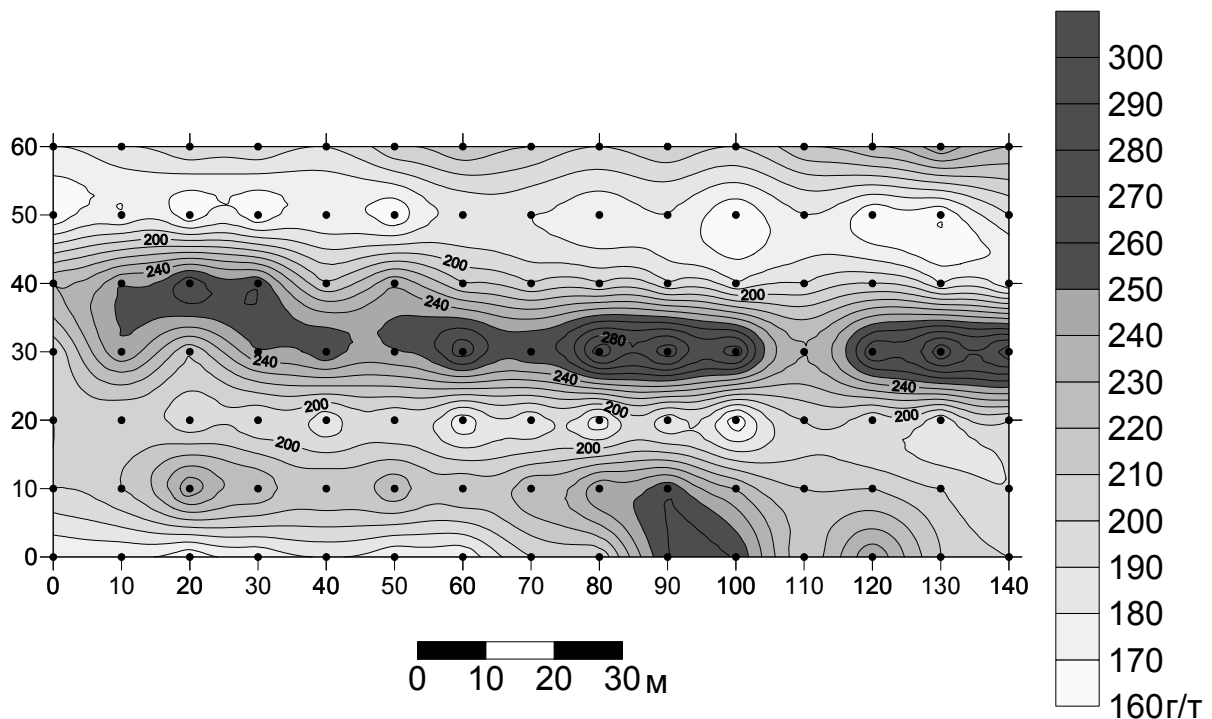


Рис. 3. Схематическая карта содержания ванадия в шламоотстойнике ЦОФ «Чумаковская»

Цинк в углях [1] либо изоморфно входит в пирит, либо образует сфалерит – в макро- или микроминеральном виде. Поскольку изоморфная емкость пирита к цинку ограничена (изоморфизм $Fe^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+}$ не может быть значительным) и содержания Zn в пиритах составляют сотни граммов на тонну и более, то здесь образуются включения микроминеральной сфалеритовой фазы.

Распределение Zn в пределах угольного пласта конкретного месторождения коррелируется с зольностью и сернистостью угля; иногда удается заметить зависимость от петрографического состава угля и положения пробы в вертикальном разрезе угольного пласта [1, 4].

Сульфофильные свойства цинка обуславливают концентрацию его в сульфидах (в основном, в пирите). Вследствие существенной доли в цинконосных углях сульфидной формы цинка, обогащение углей могло бы служить средством снижения экологической опасности. Однако если в углях доминирует микроминеральная сульфидная форма, обогащение окажется неэффективным.

Авторами исследовано распределение Zn в угольных пластах h_{10} и k_8 шахт «Кировская», и «Трудовская», а также в шламоотстойниках ЦОФ «Чумаковская», «Киевская», «Колосниковская», «Моспинская», и «Советская». По данным, приведенным на рисунках 4-7 видно, что аномалии Zn по пластам h_{10} и k_8 шахт «Кировская», и «Трудовская», также как и V контролируются тектоническими нарушениями, а аномалии Zn в шламоотстойниках вышеперечисленных ЦОФ отличаются между собой и подробно описаны ниже.

На по пласту h_{10} шахты «Кировская» (рис. 4) аномалии цинка и ванадия похожи по своим контурам. Максимальные значения цинка достигают 210 г/т и расположены вдоль оси сместителя сброса «А» и его апофизы.

Экспериментальным путем установлена большая аномалия цинка в угольном пласте k_8 ш. «Трудовская». Максимальные значения Zn достигают 750 г/т вдоль оси сместителя сброса № 3 при «пороге токсичности» 100 г/т. В угольном пласте k_8 по шахтным полям соседних шахт (им. Челюскинцев, им. Абакумова, «Пан-

филовская», «Куйбышевская») больших аномалий цинка не наблюдалось.

Цинк, также как и ванадий, в шламонакопителях обогатительных фабрик максимально концентрируется возле стока шламовых вод в накопители. Содержание элемента постепенно уменьшается по мере увеличения расстояния от сливных труб. В шламоотстойниках ЦОФ «Чумаковская», «Киевская» (рис. 5-6), «Колосниковская» и «Моспинская» максимальные содержания Zn сконцентрированы в центральных частях. Это объясняется тем, что в центральных частях отстойников происходит более быстрое испарение шламовых вод.

Большие значения Zn выявлены в шламовых отходах ЦОФ «Советская» (рис. 7). Максимальное его содержание достигает 485 г/т.

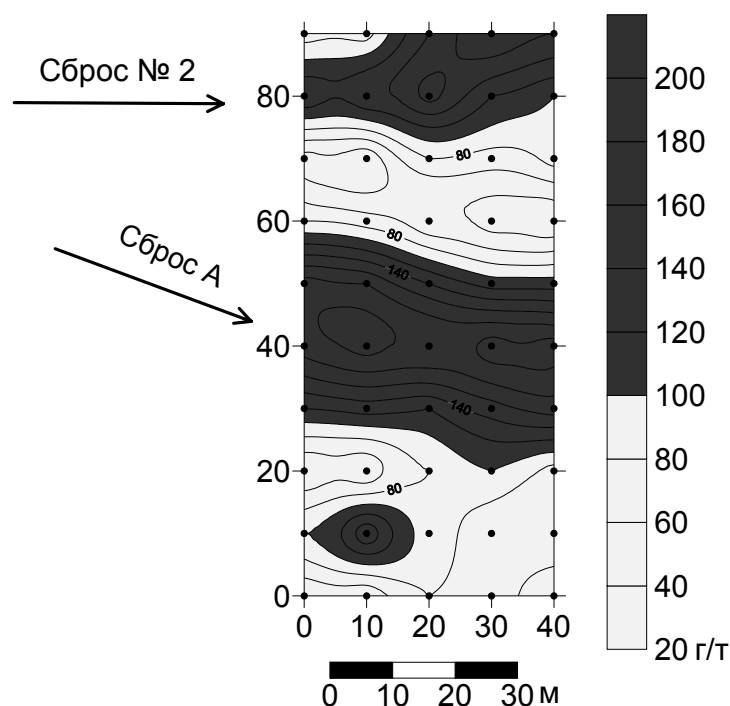


Рис. 4. Схематическая карта содержания цинка в угольном пласте h_{10} ш. «Кировская»

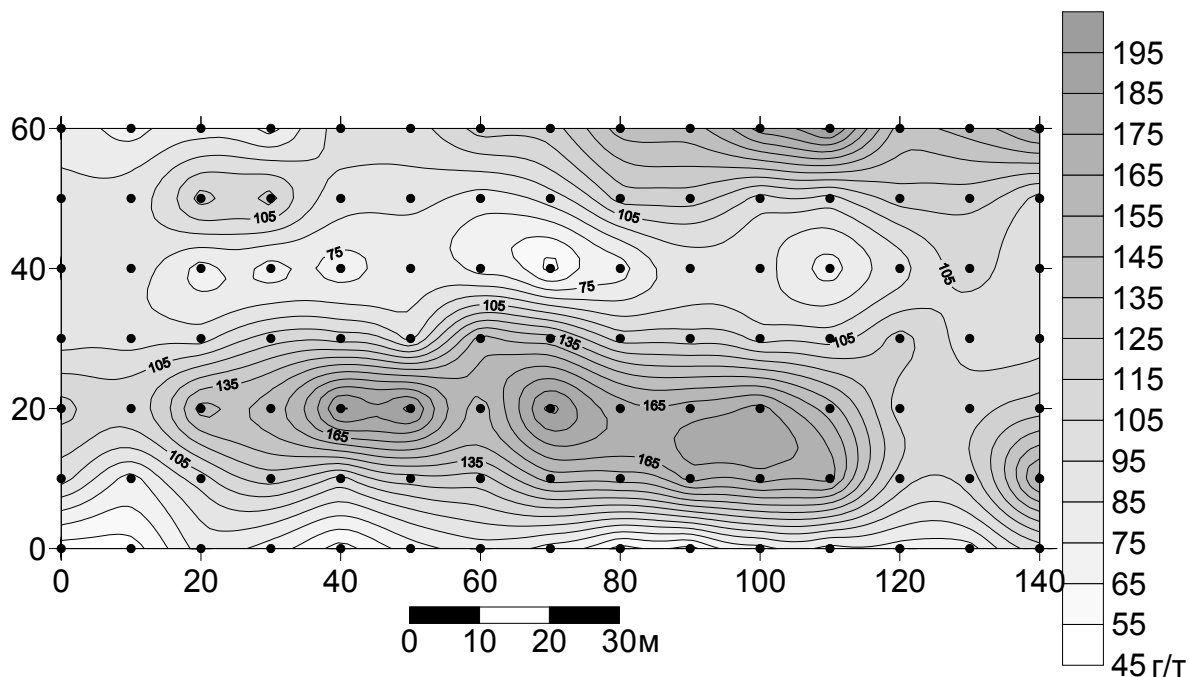


Рис. 5. Схематическая карта содержания цинка в шламоотстойнике ЦОФ «Чумаковская»

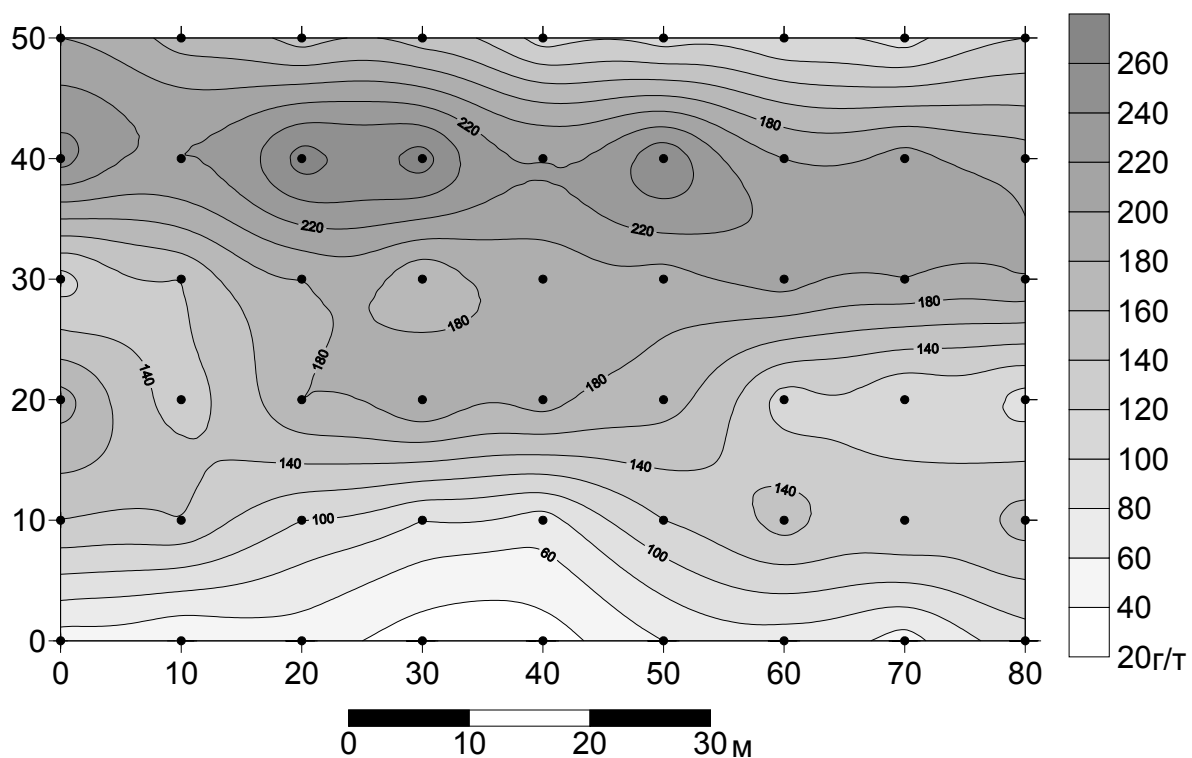


Рис. 6. Схематическая карта содержания цинка в шламоотстойнике ЦОФ «Киевская»

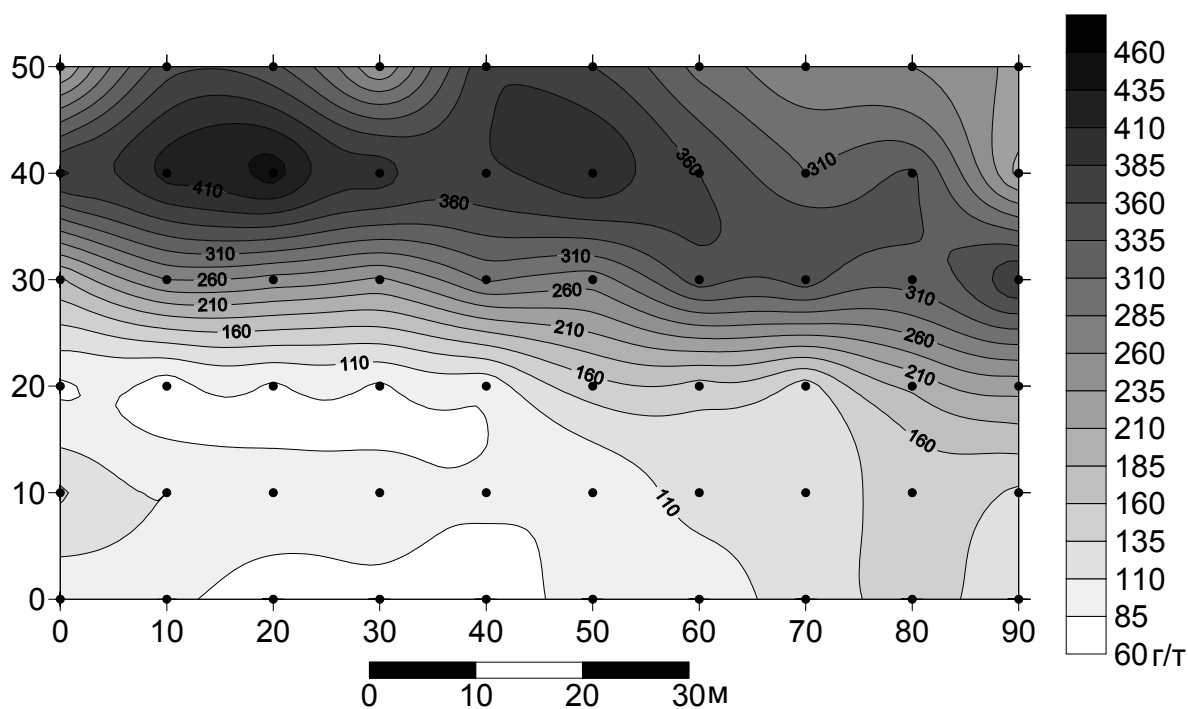


Рис. 7. Схематическая карта содержания цинка в шламоотстойнике ЦОФ «Советская»

Кадмий является геохимическим аналогом цинка, но с кларком, на полтора-два порядка более низким.

Теоретически *Cd* мог бы присутствовать во всех углях, где обнаружен его геохимический аналог цинк. Однако, данных о содержаниях *Cd* в углях ещё относительно немного, потому что при пороге массового эмиссионно-спектрального определения *Cd* около 30 г/т уровень его обычного содержания в золе углей по меньшей мере на порядок ниже. Только в последние десятилетия XX в. в литературе появились оценки средних содержаний кадмия в углях [1].

Из химии известно, что по сравнению с цинком кадмий имеет более основные свойства, в связи с чем считают, что и комплексы его с органическим веществом должны быть прочнее.

Подобно цинку кадмий и некоторые его соединения летучи и вследствие этого должны уходить в газовую фазу при сжигании угля (а из неё отчасти конденсироваться на поверхности частиц зольного уноса). О распределении кадмия в процессах сжигания угля судят по результатам термодинамических расчётов на основе экспериментов и непосредственно – путём изучения зольных

отходов теплоэлектростанций.

Сульфофильные свойства *Cd* обуславливают концентрацию его в сульфидах (в основном в пирите). Это означает, что обогащение энергетических углей по сере должно быть достаточно эффективным средством снижения в них кадмия.

Карты распределения *Cd* в углях и шламоотстойниках выбранных горных предприятий не строились, потому что, из-за трудности спектрального анализа на *Cd* его значение в углях и шламоотходах постоянно – 10 г/т при ПДК 4 г/т. В то же время, «порог токсичности» *Cd* в углях равен всего лишь 1,2 г/т.

Свинец очень хорошо определяется в массовых эмиссионных спектральных анализах золы углей, поэтому данные о его содержаниях весьма многочисленны.

Угли Донбасса считаются геохимически аномальными в целом и по *Pb* в частности. Особо крупные аномалии свинца приурочены к крыльям Главной антиклинали Донбасса, осложненной Центральным Донецким разломом.

Сульфофильные свойства свинца обуславливают концентрацию его в сульфидах (в основном в пирите). Вместе с тем литофильность *Pb* ведет к накоплению его в глинистом веществе, содержащем калий – в гидрослюдах. Это означает, что обогащение энергетических углей по сере и золе должно стать достаточно эффективным средством снижения содержания в них *Pb*, но будет определяться свойствами конкретного угля.

Если в углях преобладает сульфидная форма *Pb*, это позволяет не только очистить концентраты от токсичного свинца, но и утилизировать хвосты углеобогащения. Известно, что значительная часть *Pb* накапливается в тяжелых фракциях некоторых углей Донбасса до 1 % [5].

По проведенным авторами исследованиям изучены аномалии *Pb* по пластам k_8 и c_{11} шахт им. Челюскинцев, «Трудовская» и «Южно-Донбасская № 3», а также в шламоотстойнике ЦОФ «Чумаковская».

Аномалия *Pb* в угольном пласте k_8 ш. им. Челюскинцев небольшая, максимальное значение *Pb* достигает 110 г/т при «пороге токсичности» 100 г/т (рис. 8). Но аномалия *Pb* четко совпадает с надвигом № 3, по диагонали пересекающим шахтное поле.

Аномальное содержание свинца в угольном пласте k_8 ш. «Трудовская» повсеместно распространено по всему шахтному полю (рис. 9). Минимальное содержание Pb равно 150 г/т при «пороге токсичности» 100 г/т. В районе тектонических нарушений (сброс № 3 и надвиг № 3) содержание Pb достигает больших значений – 370-410 г/т. Крупные аномалии свинца, также как и аномалии цинка, не обнаружены в углях соседних шахт.

Максимальное содержание свинца в угольном пласте c_{11} ш. «Южно-Донбасская № 3» достигает 305 г/т, аномалия расположена в центральной части шахтного поля. Ее можно лишь косвенно привязать к Сложному сбросу, так как сместитель сброса проходит в стороне от аномалии. В южной части шахтного поля (нижняя часть карты) проходит Придолинный сброс, но содержание Pb в районе сброса равно 15-95 г/т. В районе Шевченковского сброса аномалия Pb достигает средних значений (195-235 г/т), постепенно увеличиваясь в центральной и западной частях шахтного поля.

Можно предположить, что аномалии Pb в угольном пласте c_{11} ш. «Южно-Донбасская № 3» не зависят от тектоники, так как максимальные значения аномалий не концентрируются в районах тектоники. Вполне возможно, что свинец в углях и вмещающих породах ш. «Южно-Донбасская № 3» не только сульфидного происхождения, но более точно это можно установить с помощью дополнительных исследований (например, с помощью рентгеноструктурного анализа).

В шламоотстойнике ЦОФ «Чумаковская» аномалия Pb небольшая – достигает отметки 110 г/т, но является распространенной на большей части отстойника.

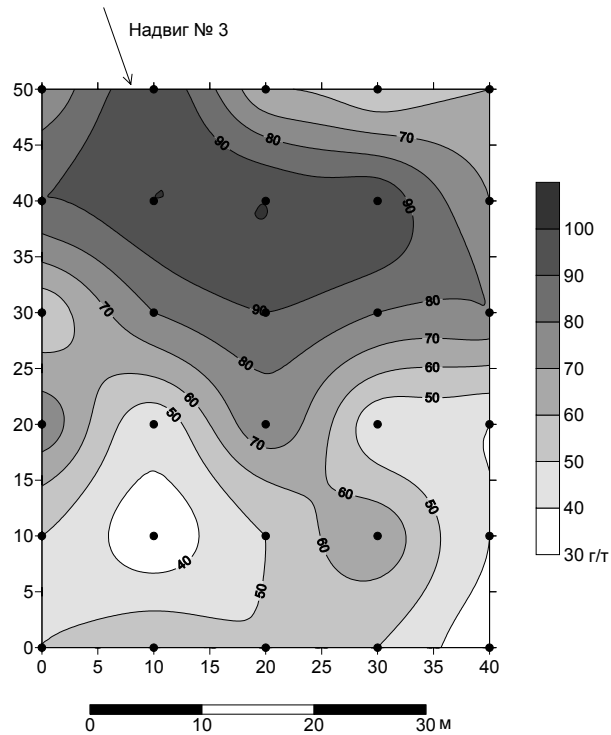


Рис. 8. Схематическая карта содержания свинца в пласте k_8 ш. им. Челюскинцев

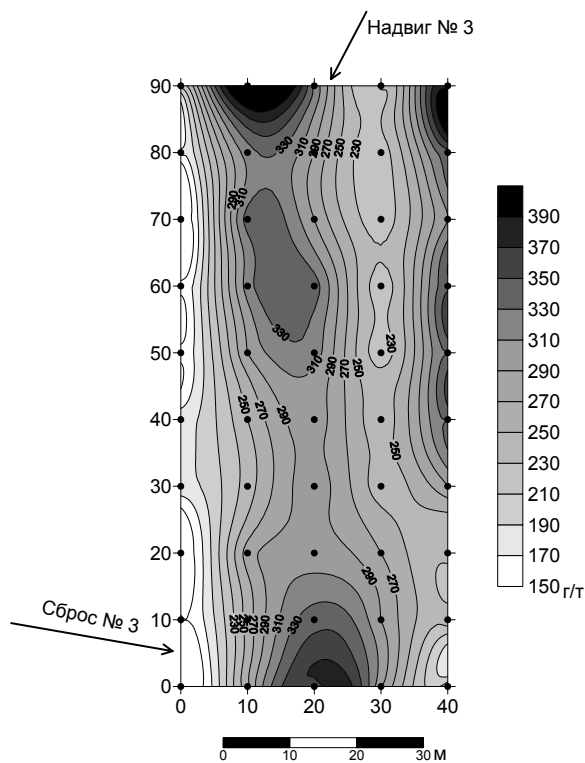


Рис. 9. Схематическая карта содержания свинца в пласте k_8 ш. «Трудовская»

Хром выделяется по его формам нахождения в углях. Формы нахождения Cr в угле разнообразны; в числе их имеются аутигенные – органическая, иллитная и сульфидная, во многих каменных углях [1].

Распределение Cr в конкретном угольном пласте контролируется зольностью, а также положением пробы в вертикальном разрезе угольного пласта. Менее значимым фактором является петрографический состав угля. Основным носителем Cr является кластогенная зола $A_{\text{КЛАСТ}}$ (глинистое вещество), а основным концентратором – сорбционная зола $A_{\text{СОРБ}}$. Последняя имеет органическую ($Cr_{\text{ОРГ}}$) и неорганическую ($Cr_{\text{ГЛИН}}$) форму [1].

Множественность возможных форм нахождения Cr в угле предопределяет его сложное распределение в продуктах сжигания, где хром должен присутствовать как в шлаках, так и в зольном уносе [6].

Лито- и сидерофильные свойства Cr обуславливают концентрацию его в терригенной золе. Это означает, что обогащение высокзолых энергетических углей по золе должно снижать содержание в них Cr .

Изучение геохимии Cr в углях имеет прикладную ценность, потому что Cr является токсичным элементом [6]. Существует необходимость изучения возможности выщелачивания хрома из золоотвалов, так как в раствор переходит наиболее опасная хроматная форма – $Cr(VI)$.

Авторами построены карты распределения Cr (рис. 10-14) в угольных пластах h_{10} , c_{11} и k_8 шахт «Кировская», «Южно-Донбасская № 3», «Трудовская», им. Челюскинцев и «Южно-Донбасская № 1», а также в шламоотстойниках ЦОФ «Колосниковская» и «Моспинская».

Аномальное содержание Cr в угольном пласте h_{10} ш. «Кировская» (рис. 10) приурочено к сбросу «А» и его ветви. Хром, также как и ванадий с цинком, концентрируется вдоль сместителя сброса. В районе сброса № 2 наблюдается всего лишь повышенное содержание элемента, но оно не является аномальным.

Аномалии хрома в угольном пласте c_{11} ш. «Южно-Донбасская № 3» в отличие от свинца контролируются тектоническими нарушениями (рис. 11). Максимальная аномалия

Cr (130-150 г/т) сконцентрована в районі Сложного сброса.

В угольном пласте k_8 ш. «Трудовская» содержание *Cr* в большей части шахтного поля невелико – 20-80 г/т (рис. 12). Эти значения ниже «порога токсичности» *Cr* (100 г/т). Но в центральной части шахтного поля расположена вытянутая аномалия *Cr*, которая четко прослеживается вдоль надвига № 3. Сброс № 3, проходящий в южной части шахтного поля, перпендикулярно пересекает аномалию, поэтому на карте он не показан.

Две аномалии хрома в угольном пласте k_8 ш. им. Челюскинцев расположены на карте соответственно в левой и правой частях по обе стороны от надвига № 3. Вдоль сместителя надвига наблюдаются пониженные значения *Cr*. Вполне вероятно, что хром в углях ш. им. Челюскинцев, или имеет не только сульфидную природу, или вообще не сульфидного происхождения. Для более достоверных выводов необходимы дополнительные исследования.

Две аномалии хрома в угольном пласте c_{11} ш. «Южно-Донбасская № 1» (рис. 13) имеют явно тектоническую природу и приурочены, соответственно, к Владимировскому и Криворожско-Павловскому сбросам. Вдоль зоны сместителя Владимировского сброса максимальные значения *Cr* от 110 до 150 г/т, а вдоль Криворожско-Павловского сброса – 100-150 г/т. Обращает на себя внимание то, что в районе Шевченковского сброса аномалий *Cr* не наблюдается.

Аномальное содержание хрома в шламоотстойнике ЦОФ «Колосниковская» (рис. 14) повсеместное по всей площади отстойника. Минимальное значение 100 г/т равно «порогу токсичности» и сконцентрировано в южной части отстойника. Максимальные значения *Cr* (280-320 г/т) сконцентрированы в центральной части отстойника.

Аномалии хрома в шламоотстойнике ЦОФ «Моспинская» сконцентрированы в районе слива шлама из труб и в центральной части отстойника. Максимальное значение аномалий – 128 г/т.

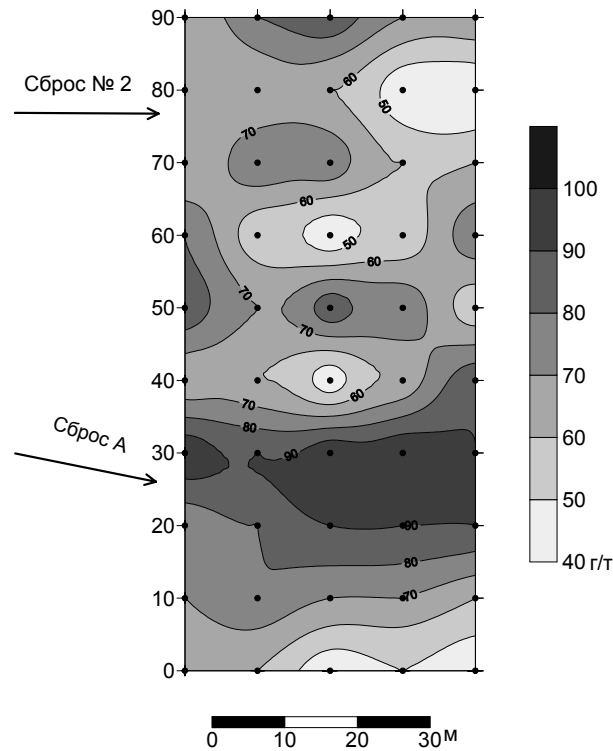


Рис. 10. Схематическая карта содержания хрома в угольном пласте h_{10} ш. «Кировская»

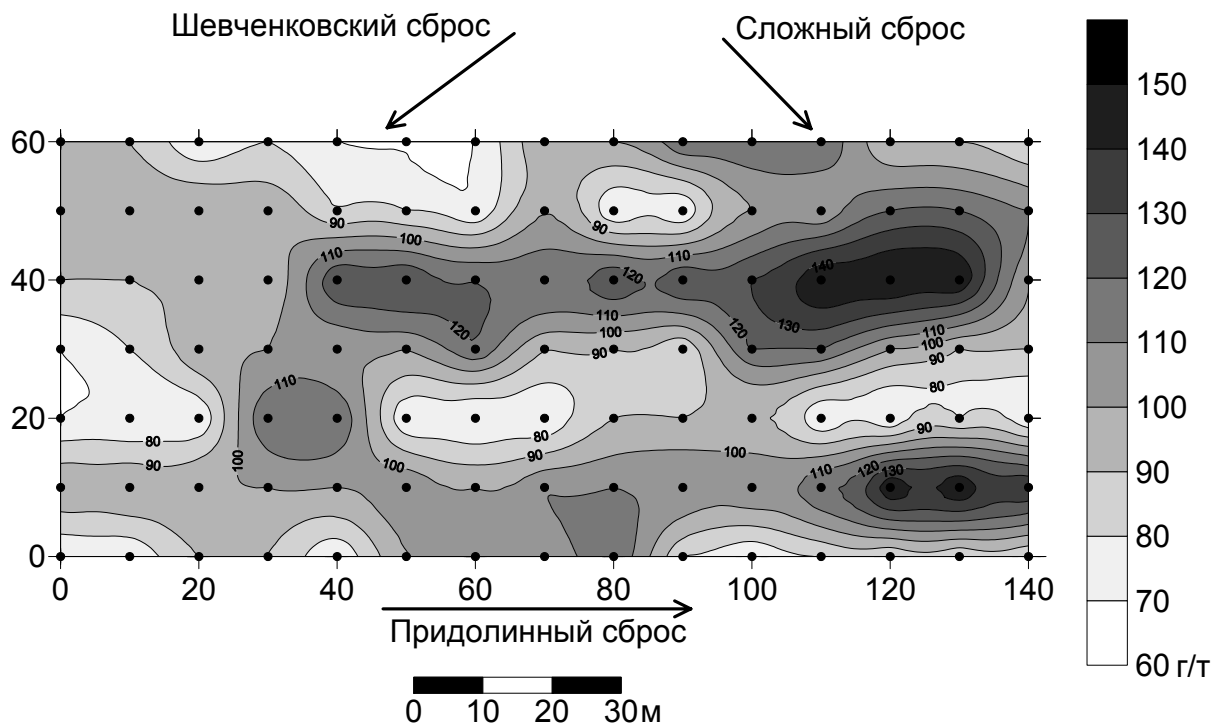


Рис. 11. Схематическая карта содержания хрома в угольном пласте c_{11} ш. «Южно-Донбасская № 3»

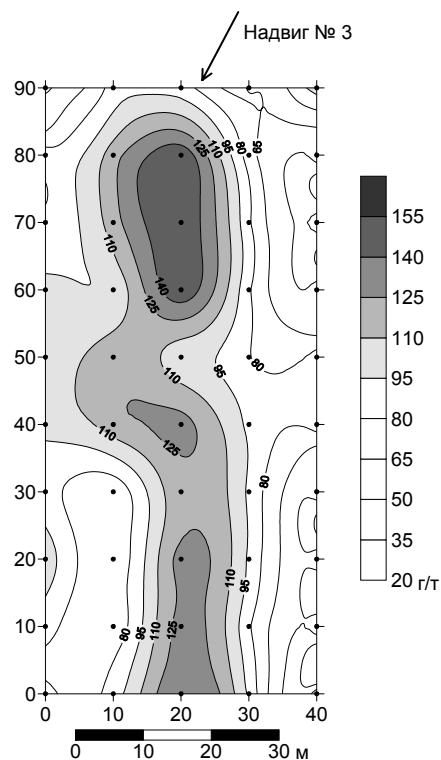


Рис. 12. Схематическая карта содержания хрома в угольном пласте k_8 ш. «Трудовская»

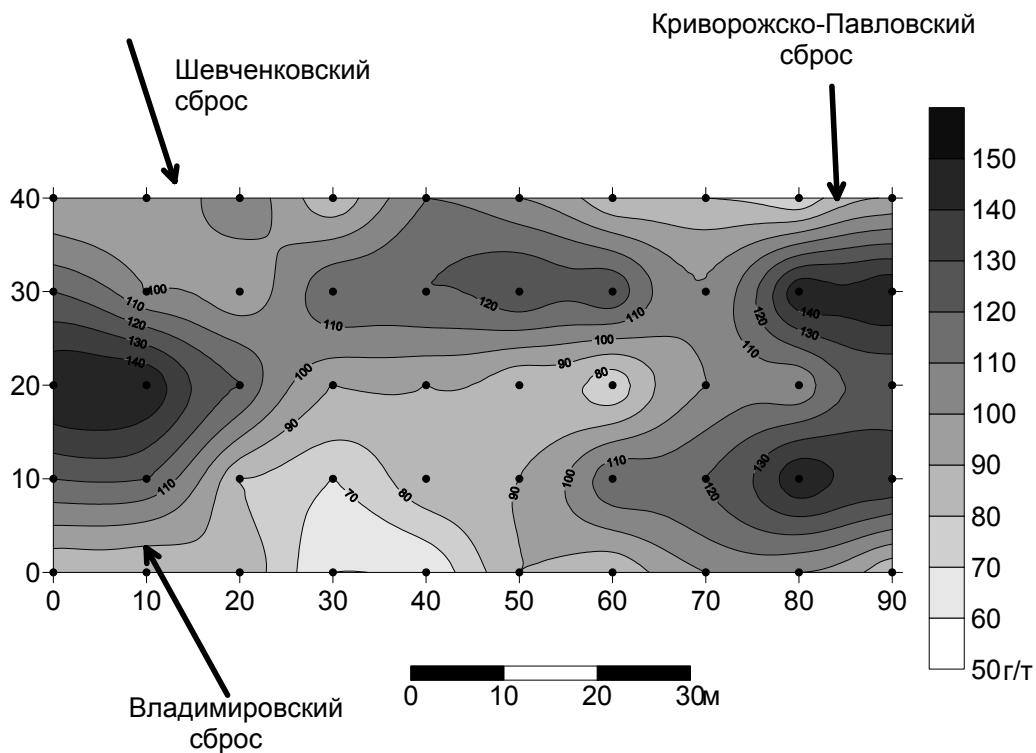


Рис. 13. Схематическая карта содержания хрома в угольном пласте c_{11} ш. «Южно-Донбасская № 1»

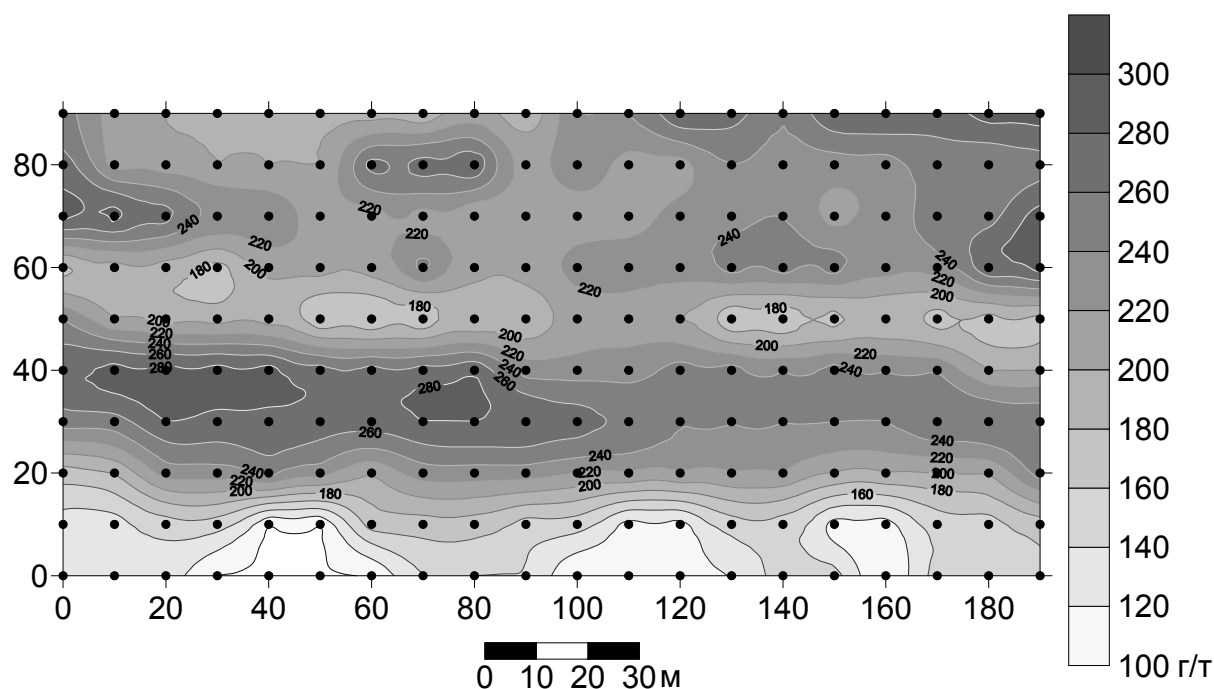


Рис. 14. Схематическая карта содержания хрома в шламоотстойнике ЦОФ «Колосниковская»

Выводы. В большинстве угольных пластов исследованных шахт установлены тектонические особенности накопления ванадия, цинка, кадмия, свинца и хрома, так как аномалии этих элементов распределяются, в основном, вдоль сместителей тектонических нарушений.

Кроме тектонических особенностей подтверждается и сульфидная природа большинства аномалий. При отборе проб углей и угольных шламов на спектральный анализ часто визуально наблюдались включения сульфидов: пирита, марказита, халькопирита, сфалерита, галенита и др.

Изучение геохимических особенностей накопления микроэлементов в углях и угольных шламах имеет прикладное значение. Зная, в какой именно форме находится конкретный элемент и каковы условия его накопления - можно выбрать оптимальные системы обогащения и очистки углей. Это особенно актуально для технологически вредных и токсичных микроэлементов.

СПИСОК ССЫЛОК

1. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. Екатеринбург, УрО РАН, 2005. 654 с.
2. Оценка токсичности продуктов добычи и отходов переработки антрацитов Донбасса / Горовой А. Ф., Горовая Н. А. // Уголь Украины. – 1997. - № 12. – С. 38-40.
3. Хвосты углеобогащения – новый нетрадиционный источник минерального сырья в Донбассе / Горовой А. Ф., Горовая Н. А., Власов П. А. // Сборник научных трудов ИГН НАН Украины. – Киев 2005 – С. 63-65.
4. Зильберминц В. А. Ванадий в ископаемых углях // Химия тверд. топлива, 1935. № 6. С. 559-563.
5. Юровский А. З. Минеральные компоненты твердых горючих ископаемых. М.: Недра, 1968. 214 с.
6. Закономерности накопления и распределения хрома в углях и отходах углеобогащения Донбасса / Власов П. А. // Наукові праці УкрНДМІ НАН України. Випуск 4 Під заг. ред. А. В. Анциферова.- Донецьк, УкрНДМІ НАН України, 2009.- 152 с.