

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТАЛЛОНОСНЫХ УГЛЕЙ ВОСТОЧНОГО ДОНБАССА

М.И. Гамов, С.В. Левченко, В.Г. Рылов, И.В. Рыбин, А.В. Труфанов

*Южный федеральный университет, Институт наук о Земле,
344090, Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 40, Россия*

Рассматриваются закономерности формирования и перспективы комплексного использования ископаемых углей, относящихся к двум сопряженным литогеодинамическим группам — к восточно-донбасской группе угленосных отложений надрифтового генезиса и платформенной группе южного склона Воронежской антеклизы. Приводится анализ палеогеографических и литолого-геохимических обстановок образования угольных месторождений для Миллеровской угленосной площади и северо-восточной части складчатого Донбасса. Обсуждаются геохимические характеристики углей с повышенными концентрациями элементов-примесей и особенности их локализации в угленосной толще, на участках развития процессов углеводородной флюидизации угольных пластов. Определены перспективы использования углей, продуктов их переработки и сжигания как нетрадиционного вида минерального сырья на цветные, редкие и благородные металлы.

Ископаемые угли, процессы флюидизации, автоклавное выщелачивание, эффекты «обратного взрыва», перспективы использования углей, Восточный Донбасс.

METAL-CONTAINING COALS OF THE EAST DONETSK BASIN: REGULARITIES OF FORMATION AND INTEGRATED-USE PROSPECTS

M.I. Gamov, S.V. Levchenko, V.G. Rylov, I.V. Rybin, and A.V. Trufanov

We consider the regularities of formation and prospects for the integrated use of fossil coals of two conjugate lithogeodynamic groups: East Donets Basin group of coal-bearing deposits of suprarift genesis and platform group of coals of the southern slope of the Voronezh antecline. The paleogeographic and lithologo-geochemical environments of formation of coal deposits in the Millerovo coal-bearing district and in the northeastern folded area of the Donets Basin are analyzed. The geochemical characteristics of coals with high contents of trace elements and their localization in the coal-bearing series (at the sites with hydrocarbon fluidization of coal seams) are discussed. We also assess the prospects for using coals and products of their conversion and burning as a specific mineral raw material containing nonferrous, rare, and noble metals.

Fossil coals, fluidization processes, autoclave leaching, back shooting, coal use prospects, East Donets Basin

ВВЕДЕНИЕ

Обогащение углей тяжелыми металлами в целом весьма характерно для древних структур надрифтового генезиса, к которым относится и Российский сектор Днепровско-Донецкого осадочно-породного бассейна [Ценные и токсичные..., 1996; Кизильштейн, Левченко, 2003; Рылов, Левченко, 2012; Рылов и др., 2012; Гамов и др., 2013].

Целью настоящей работы является установление закономерностей распределения потенциально ценных элементов-примесей в углях Восточного Донбасса на основе реконструкции условий формирования и постседиментационного преобразования угольных пластов, обоснование возможности их попутного извлечения при использовании автоклавных методов глубокой переработки минерального сырья.

ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

При выполнении полевых работ отбор проб производился с учетом данных о палеогеографических и геолого-структурных особенностях формирования угольных пластов и флюидоактивных зон, выделяемых в угленосном массиве [Труфанов и др., 2004].

Основной объем аналитических исследований выполнен в лабораториях Института наук о Земле Южного федерального университета, ПГО «Южгеология» и ВНИГРИуголь (г. Ростов-на-Дону).

Изучение тонкой структуры вещества отходов тяжелосреднего обогащения углей с установлением минеральных фаз металлоносных углей Восточного Донбасса производилось в «Центре исследова-

ний минерального сырья и состояния окружающей среды» ЮФУ в пяти приполированных образцах шлама-порошка, клеенного в шашку. Исследования проводились методами оптической и электронно-зондовой микроскопии с использованием растрового электронного микроскопа VEGA Tescan LMU II, оснащенного системой рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного микроанализа INCA WAVE 700 (производства Oxford Instruments Analytical). Метрологические аспекты режимов пробоподготовки и прецизионных измерений при проведении микроанализа выбирались с учетом рекомендаций, изложенных в работе [Бернер и др., 1982].

Эксперименты по автоклавной переработке отходов тяжелосреднего обогащения и сжигания углей на ТЭС выполнены на автоклавной установке БАР-1 [Труфанов и др., 1982].

Методом масс-спектропии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) произведено испытание углей и породных прослоев Восточно-Каменской площади (18 проб) и отходов тяжелосреднего обогащения ЦОФ «Гуковская» (3 пробы) с количественным определением 35 химических элементов [ПНДФ..., 1998]: Be, Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Mn, Fe, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Mo, Ag, Sn, Sb, Ba, W, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U на приборе ELAN DRC-e фирмы Perkin-Elmer (ВСЕГЕИ, г. Санкт-Петербург).

В работе также были использованы данные количественного спектрального анализа 25 проб углей и 19 проб вмещающих пород Миллеровской площади, выполненные в аналитическом сертификационном испытательном центре Всероссийского научно-исследовательского института минерального сырья им. Н.М. Федоровского (АСИЦ «ВИМС», г. Москва).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследованные угольные объекты приурочены к Российскому сектору Большого Донбасса, ограниченному с юга Украинским щитом и с севера — Воронежской антеклизой (рис. 1).

В структурном плане рассматриваемая территория относится к двум сопряженным литогенетическим группам — днепровско-днецкой группе угленосных отложений надрифтового генезиса и платформенной группе южного склона Воронежской антеклизы [Грановский и др., 2007].

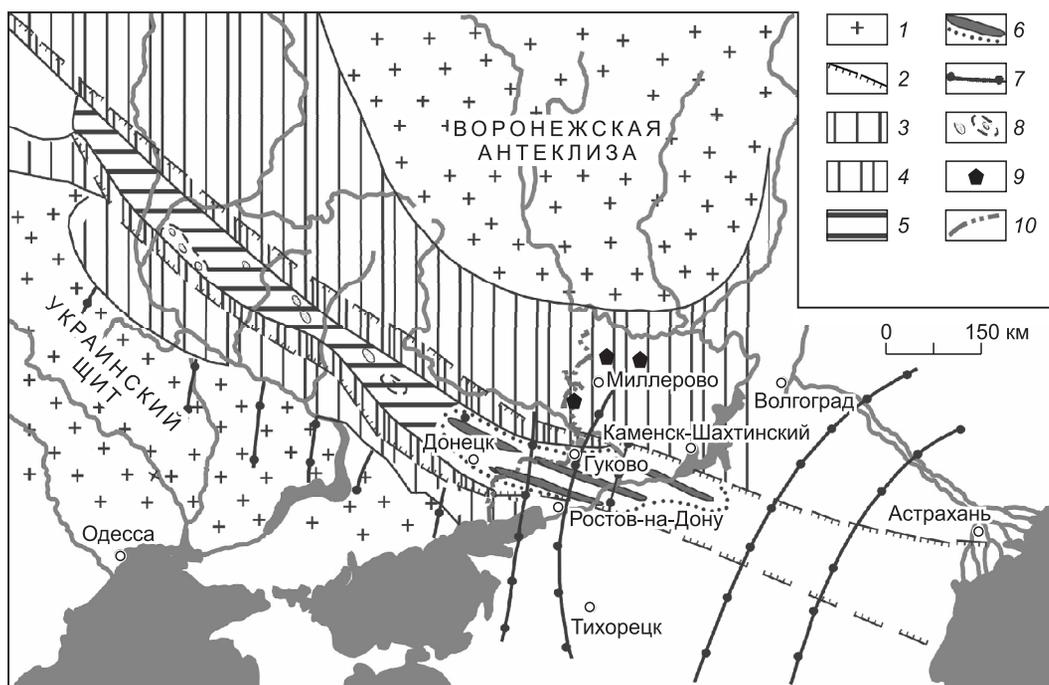


Рис. 1. Положение Донецкого угольного бассейна в структуре рифейского Припятско-Донецкого авлакогена [Щербаков, 1968] с добавлениями авторов.

1 — докембрийские формации Украинского щита и Воронежской антеклизы; 2 — зона краевых продольных разломов с локальными концентрациями рудных минералов; 3 — зона моноклинальных структур платформенной группы пассивной окраины континента; 4 — зона периферических куполовидных структур; 5 — зона центральных куполовидных структур; 6 — зона линейно-складчатых угленосных структур Большого Донбасса с сурьмяно-ртутной и золото-полиметаллической минерализацией; 7 — зоны поперечных (субмеридиональных) поднятий осей линейно-вытянутых структур; 8 — солянокупольные структуры; 9 — месторождения газа; 10 — государственная граница.

Отличительными особенностями строения и минерализации угленосных отложений надрифтового генезиса являются:

- ограничение их зонами глубинных разломов, по которым возможна инфильтрация эндогенных рудообразующих флюидов непосредственно в бассейн седиментации;
- широкий диапазон геотермального метаморфизма углей, достигающего антрацитовой стадии, очень большие мощности и интенсивная эпигенетическая складчатость угленосных отложений;
- долгоживущий характер поперечных трансрегиональных разломов, подновляющихся при орогенезе, в результате чего происходило поступление в угленосную толщу эпигенетических и плутоногенно-гидротермальных растворов и на более поздних этапах тектономагматической активизации;
- существенная роль в постседиментационном рудообразовании элизионно-катагенетических процессов, активизирующих собственные минерогенетические ресурсы осадочно-породного бассейна;
- развитие гипабиссального (дайкового) магматизма и отсутствие достоверно установленных генетических связей последнего с рудными концентрациями.

Для угленосных формаций платформенной группы, обрамляющих структуры надрифтового генезиса, отмечается отсутствие эпигенетической складчатости, низкие (Б-Г) стадии геотермального метаморфизма углей и равнинный характер ландшафтно-геоморфологической обстановки угленосной седиментации.

Геохимическими индикаторами обстановок формирования угольных пластов являются петрогенные компоненты золы углей — Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 , которые определяют железистость, глиноземистость, карбонатность и сернистость среды торфонакопления и, как правило, видовой состав находящихся в угле седиментогенных элементов-примесей.

Результаты силикатного анализа золы угольных пластов свиты C_2^5 башкирского яруса среднего карбона Восточного Донбасса и южного склона Воронежской антеклизы, сгруппированные по синхронно сформированным ландшафтно-геохимическим зонам палеоторфяника — верховой, переходной и низинной, — приведены в табл. 1 и на рис. 2.

На диаграмме фигуративных точек ХСЗ углей Восточного Донбасса (см. рис. 2) выявляется устойчивый тренд в отношении Al_2O_3 и Fe_2O_3 для зон верхового и низинного торфонакопления: максимальная «железистость» золы типична для верховых обстановок заболоченных аллювиально-дельтовых равнин (с застойными водами), в то же время повышенная «глиноземистость» золы отмечается в низинных (проточных) участках торфяных болот.

Следует также отметить, что для участков с низинными условиями торфонакопления (и наиболее сложной морфологией залежей) характерно отчетливое возрастание роли кремнезема и оксида калия в

Таблица 1. Состав золы углей Восточного Донбасса и южного склона Воронежской антеклизы по палеогеографическим зонам угольных пластов свиты C_2^5 среднего карбона

Показатель качества золы углей	Геоморфологические зоны пластов k_2 и k_5^3 Восточного Донбасса			Геоморфологические зоны пласта k_2 Миллеровской угленосной площади		
	Верховая ($A^d < 8\%$)	Переходная ($8 < A^d < 20\%$)	Низовая ($A^d > 20\%$)	Верховая ($A^d < 8\%$)	Переходная ($8 < A^d < 20\%$)	Низовая ($A^d > 20\%$)
SiO_2	$\frac{30.7}{104 (31)}$	$\frac{31.9}{132 (81)}$	$\frac{48.3}{33 (17)}$	$\frac{32.0}{172 (12)}$	$\frac{38.1}{142 (58)}$	$\frac{56.6}{92 (14)}$
Al_2O_3	$\frac{12.7}{194 (31)}$	$\frac{13.2}{173 (81)}$	$\frac{26.1}{67 (17)}$	$\frac{9.9}{131 (12)}$	$\frac{12.6}{183 (58)}$	$\frac{11.7}{63 (14)}$
Fe_2O_3	$\frac{38.8}{187 (31)}$	$\frac{36.6}{163 (81)}$	$\frac{14.1}{143 (17)}$	$\frac{16.4}{110 (12)}$	$\frac{18.2}{102 (58)}$	$\frac{12.4}{132 (14)}$
CaO	$\frac{6.8}{185 (31)}$	$\frac{5.5}{356 (81)}$	$\frac{1.4}{248 (17)}$	$\frac{13.8}{232 (12)}$	$\frac{11.3}{373 (58)}$	$\frac{10.4}{156 (14)}$
MgO	$\frac{2.9}{268 (31)}$	$\frac{2.3}{177 (81)}$	$\frac{1.2}{128 (17)}$	$\frac{2.6}{115 (12)}$	$\frac{2.4}{196 (58)}$	$\frac{1.3}{134 (14)}$
K_2O	$\frac{1.3}{196 (28)}$	$\frac{1.2}{288 (77)}$	$\frac{2.4}{175 (17)}$	$\frac{1.1}{127 (9)}$	$\frac{1.6}{109 (29)}$	$\frac{1.6}{169 (10)}$
Na_2O	$\frac{1.5}{216 (28)}$	$\frac{1.5}{302 (77)}$	$\frac{1.2}{97 (17)}$	$\frac{2.0}{150 (9)}$	$\frac{3.1}{174 (29)}$	$\frac{2.1}{74 (10)}$
SO_3	$\frac{5.6}{241 (31)}$	$\frac{5.1}{375 (81)}$	$\frac{0.8}{303 (17)}$	$\frac{18.1}{172 (12)}$	$\frac{10.9}{238 (58)}$	$\frac{9.6}{188 (14)}$
Петрохимический фон зоны	Al-Si-Fe	Al-Si-Fe	Fe-Al-Si	Ca-Fe-S-Si	S-Ca-Fe-Al-Si	Ca-Al-Fe-Si

Примечание. Над чертой — среднее содержание компонента в золе углей; под чертой — коэффициент вариации; в скобках — количество проб. A^d — зольность.

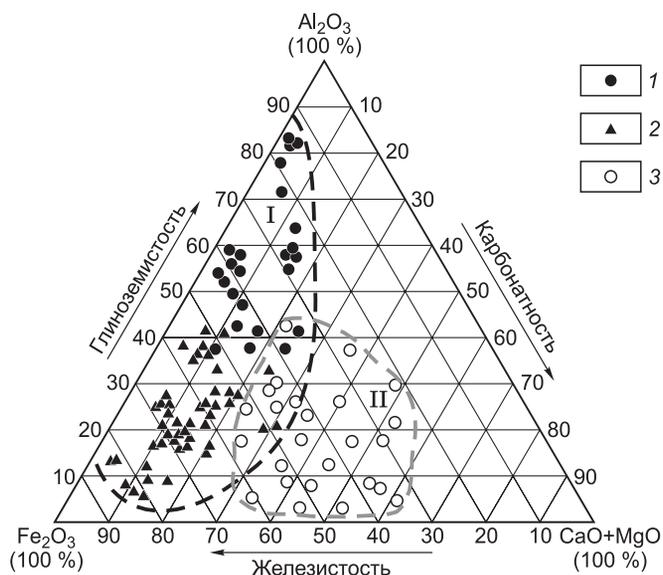


Рис. 2. Диаграмма состава золы углей свиты C_2^5 Восточного Донбасса (I) и южного склона Воронежской антеклизы (II).

- 1
 2
 3
- Прибрежно-морские палеогеографические обстановки:
 1 — низинных участков аллювиально-дельтовых равнин,
 2 — верховых участков аллювиально-дельтовых равнин,
 3 — приморских низменностей с ландшафтами мангровых болот.

золе углей при существенном снижении содержания в пробах Fe_2O_3 — в 2,8, CaO — в 4,8, MgO — в 2, SO_3 — в 7 раз.

Преобладание в золе углей Восточного Донбасса петрогенных оксидов силикатного профиля (SiO_2 — Al_2O_3 — K_2O) может указывать на возможное поступление терригенного материала в древние торфяники из латеритных кор выветривания, образовавшихся по докембрий-

ским и раннепалеозойским породам Украинского кристаллического массива, преимущественно кислого состава.

Угли пласта k_2 Миллеровской площади, в отличие от аналогичных по возрасту углей восточной части Донбасса, характеризуются повышенной карбонатностью и соленостью ($NaCl = 1.8\%$), что типично для обстановок приморских низменностей с ландшафтами мангровых болот [Teichmuller, 1962]. Обращает на себя внимание, что наиболее высокая сернистость золы углей пласта k_2 (18.1—10.9 %) наблюдается в тех участках площади, которые были сформированы в обстановках верховых и переходных зон торфонакопления. Для низинных участков торфяных болот данной площади следует отметить значительное увеличение в золе углей содержания SiO_2 (в среднем 56.6 %) при относительно низких концентрациях Al_2O_3 (11.7 %), Fe_2O_3 (12.4 %) и K_2O (1.6 %).

Преобладание в составе минеральной части золы углей Миллеровской площади карбонатно-кремнистой составляющей может указывать на то, что основным источником поступления этих компонентов в торфяные болота прибрежно-морских равнин являлись нижнекарбонатные известняки и мергели конседиментационных поперечных поднятий южного склона Воронежской антеклизы, выведенные на эрозионную поверхность в конце башкирского времени.

Таким образом, анализ геолого-геохимических данных показывает, что металлоносные угли Восточного Донбасса и южного склона Воронежской антеклизы в отложениях свит C_2^5 среднего карбона формировались в различных палеогеографических обстановках прибрежно-морского торфонакопления: для основных геолого-промышленных районов Восточного Донбасса характерны пластовые залежи зольных углей, контролируемые аллювиальными протоками палеодельты и сформированные преимущественно в низинных и переходных обстановках торфонакопления; для Миллеровской угленосной площади — локальные изометричные залежи малозольных углей верховых обстановок, контролируемые внутриболотными конседиментационными островными поднятиями.

Петрохимический фон палеогеографической зоны оказывает существенное влияние на распространность и состав элементов-примесей в породных прослоях, породах почвы и кровли угольных пластов (см. табл. 1).

Оценка содержаний микропримесей в углях, произведенная по данным многоэлементного количественного анализа проб золы углей методом ICP-MS и КСА, также позволила выделить характерные группы элементов, концентрирующиеся в углях разных стадий метаморфизма (табл. 2). С целью определения степени концентрации элементов были рассчитаны коэффициенты концентрации $K_k = \text{содержание элемента/угольный кларк элемента}$ (отдельно для золы каменных и бурых углей).

Как видно из табл. 2, в каменных углях и антрацитах Восточного Донбасса обнаружено только 7 элементов-примесей U, Rb, Cr, Cu, Sb, Se, W с коэффициентом углефилльности 1.3—4.1.

В углях марки Б-Д Восточно-Миллеровской площади установлено 15 элементов (Y, Be, Co, Cu, As, Mn, Sc, Sr, U, Pb, Cr, Zn, Mo, Ge, W) с коэффициентом углефилльности 1.2—9.8. Наибольший интерес представляют следующие элементы: Cr, Zn, Pb, U ($K_k = 2.1$ —2.8), Mo ($K_k = 4.6$), Ge ($K_k = 7.5$), W ($K_k = 9.8$).

В отдельных пробах установлены ураганные содержания W (7 проб), Ag (19 проб), Bi (7 проб), As (4 пробы), многократно превышающие зольный кларк для бурых углей.

Таблица 2. Среднее содержание элементов-примесей в золе углей пласта K_2 (мкг/г) и коэффициенты концентрации (K_k), рассчитанные для сопряженных площадей Восточного Донбасса и южного склона Воронежской антеклизы

Элемент	Восточный Донбасс					Южный склон Воронежской антеклизы		
	Восточно-Каменская площадь (уголь марки Т-А ₁ , 7 проб)			Хвосты обогащ. углей, ЦОФ Гуковская (3 пробы)		Миллеровская площадь (уголь марки Б-Д, 25 проб)		
	УК* [Юдович и др., 1985]	Среднее	K_k	Среднее	K_k	УК** [Юдович и др., 1985]	Среднее	K_k
Li	150	160	1.1	148	1.0	80	48.0	0.6
Rb	120	166	1.4	125	1.0	46	23.3	0.5
Be	21	2.2	0.1	3.5	0.2	11	15.5	1.4
Sc	20	7.6	0.4	10.0	0.5	15	26.6	1.8
V	160	66.2	0.4	142.3	0.9	120	93.7	0.8
Ti	4300	1375	0.3	3610	0.8	2500	1410	0.6
Cr	59	83	1.4	58.3	1.0	70	168	2.4
Mn	460	97.5	0.2	276.7	0.6	510	1784	2.1
Co	34	13.6	0.4	8.7	0.3	20	31.8	1.6
Ni	90	48.0	0.5	33.4	0.4	51	39.4	0.8
Cu	63	85.5	1.4	45.5	0.7	33	52.3	1.6
Zn	120	41.3	0.3	61.1	0.5	100	237	2.4
Ga	51	9.7	0.2	22.2	0.4	38	28.4	0.8
Ge	11	0.6	0.1	0.3	0.03	7	52.5	7.5
As	90	55.8	0.6	12.0	0.1	60	109	1.8
Ag	3	—	—	0.6	0.2	1	0.8	0.8
Se	4	12.9	3.2	2.0	0.5	2	—	—
Sr	460	125	0.3	361	0.8	1100	2400	2.0
Y	47	11.9	0.3	12.8	0.3	37	45.6	1.2
Zr	230	94.5	0.4	86.0	0.4	140	70	0.5
Nb	12	6.5	0.5	12.2	1.0	5	1.5	0.3
Mo	15	9.7	0.6	2.2	0.1	8	71.4	4.6
Cd	6.5	0.3	0.05	0.2	0.03	3	—	—
Sn	3.9	3.6	0.9	12.8	3.3	3.6	3.2	0.9
Sb	2	4.1	2.1	5.4	2.7	2	—	—
Cs	12	6.8	0.6	20.4	1.7	12	—	—
Ba	930	313	0.3	1178	1.5	890	529	0.6
∑PЗЭ	85.5	71.8	0.8	80.6	0.9	85.5	—	—
W	6	24.4	4.1	1.9	0.3	2	19.6	9.8
Pb	110	52.4	0.5	17.7	0.9	46	127.5	2.8
Bi	0.35	0.4	1.1	0.6	1.7	0.35	0.2	0.6
Th	20	7.8	0.4	8.1	0.4	22	12.5	0.6
U	3.2	4.2	1.3	3.3	1.0	3.2	6.7	2.1

Примечание. Приведены значения угольного кларка (УК) для золы каменных (*) и бурых (**) углей, полужирным шрифтом выделены углефильные элементы.

По результатам опробования отходов тяжелосреднего обогащения углей Восточного Донбасса наблюдается существенное ($K_k = 1.5—3.3$) возрастание по сравнению с углями Sn, Sb, Bi, Cs, Ba, незначительное ($K_k = 1.0—1.5$) — Ti, Nb, Pb, Ag, Sr и разубоживание по Rb, Cr, Cu, Se, W, U, Mo, As, Ge. Без изменений остаются концентрации Li, Co, Zr, Sc, Zn, Ga, Y, ∑PЗЭ, Cd (см. табл. 2).

По данным растровой микроскопии (Vega Tescan LMU), на всей площади образцов отходов обогащения антрацитов шахт Гуковская и Замчаловская отмечается присутствие рудных фаз размером до 10 мкм (рис. 3). В составе рудных фаз преобладают магнетит и пирит (последний присутствует преимущественно в виде неправильной формы зерен, реже в форме фрамбоидов). Отмечается частое присутствие фаз серо- и хлорсодержащего серебра (несколько десятков зерен в поле образца); в виде единич-

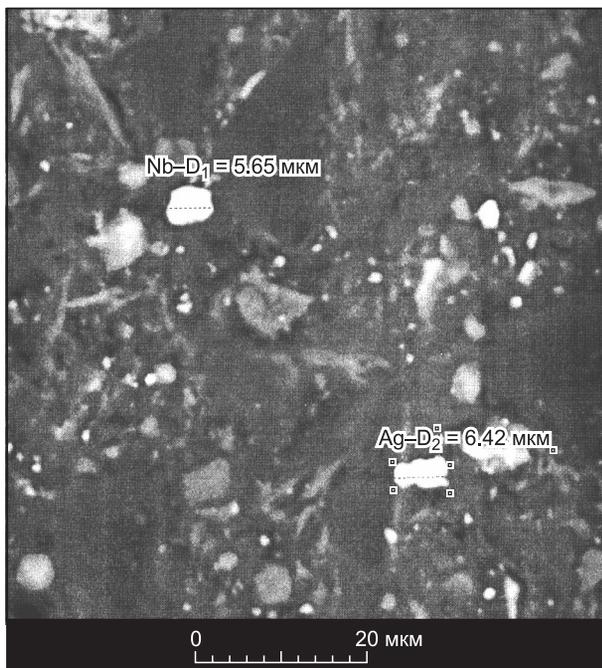


Рис. 3. Электронный снимок отхода тяжелосреднего обогащения углей на ЦОФ «Гуковская».

Белые округлые зерна — хлориды серебра.

ных зерен отмечены фазы соединений Nb (вероятно, в виде Al-содержащего оксида) и Sn-Ni соединений (рис. 4).

Таким образом, определена геохимическая специализация углей в зависимости от обстановок торфонакопления и интенсивности метаморфизма. Для Миллеровской площади на южном склоне Воронежской антеклизы в углях марок Б-Д с сульфатно-кальциево-железисто-кремниевым составом золы — надкларковые содержания Be, Cr, Mn, Cu, As, W, а для основных геолого-промышленных районов Восточного Донбасса — повышенные (по отношению к угольному кларку) содержания Li, V, Ti, Rb, Zr, Cs, Ba, Bi, Th, U в каменных углях и антрацитах с алюможелезисто-кремниевым составом золы.

Региональный характер геохимической зональности обычно нарушается в узлах пересечения глубинных разломов субширотного и субмеридионального заложения (см. рис. 1). Наложенные процессы эпигенетической флюидизации углей на таких участках обеспечивали перераспределение, вынос и накопление микроэлементов в благоприятных тектонических структурах — поперечных поднятиях, осложненных флексурами и мелкоамплитудной разрывной тектоникой.

Для Восточного Донбасса наиболее часто реализуются следующие тектонические ситуации, сопровождающиеся повышенными концентрациями метана и элементов-примесей в углепородном массиве [Рылов, Левченко, 2012].

1. Зоны флюидизации в приразрывных складках надвига, приуроченные к резким подворотам слоев у поверхности сместителя.

2. Зоны флюидизации в пластовых нарушениях пологого или пологосекущего сдвига развиваются в результате проскальзывания слоев по системе трещин скалывания при изгибе угленосной толщи. К числу внутрислоевых нарушений послынного сдвига относятся также структуры ложных кровель, разлинзованных слоев аргиллитов, легко обрушающихся в рабочее пространство лав даже при незначительном кратковременном обнажении.

3. Зоны флюидизации, связанные с флексуруобразными нарушениями угольных пластов и вмещающих пород, широко развиты на крыльях брахиантклиналильных или брахисинклиналильных структур при общем моноклиналином залегании угленосной толщи.

В отмеченных зонах флюидизации формируются специфические кварц-углеродистые метасоматиты и флюидизиты с аномально высоким содержанием цветных, редких и благородных металлов.

По данным термобарогеохимических исследований, образование этих пород происходило в прогрессивный, экстремальный и регрессивный этапы гидротермального минералогенеза при температурах 90—120, 180—220, 260—325, 375—500, 500—600 °C и давлениях от 50 до 2500 бар с участием сложных по составу водно-углеводородных флюидов. В зонах флюидизации угленосных отложений фиксируются газово-геохимические аномалии по отношению к фону «спокойного» угольного пласта. Минералогическими признаками существования таких зон, выявленных при геотехнологическом картировании и опробовании угольного пласта m_8^1 в пределах горных работ «Краснодонского» ШУ, являются кварц-карбонатно-сульфидные прожилки с пиритом, халькопиритом и галенитом, иногда цементирующие раздробленную угольно-породную массу (рис. 5). Ширина зон флюидизации, в которых отмечалось увеличение газоносности и метанообильности углей пласта m_8^1 в 2—3 раза по сравнению с фоновыми значениями, варьирует от 150 до 200 м, при этом длина их по простиранию достигает 2 км. Именно к таким участкам и были приурочены наиболее мощные внезапные углегазовые выбросы, а также сульфидные выделения углеводородных газов при эксплуатации месторождения. Именно такие участки могут являться объектами оценки металлоносности угленосных массивов Восточного Донбасса [Труфанов и др., 2004; Гамов, 2010].

Повышенные концентрации попутных элементов-примесей в углях за счет комплекса геологических процессов (седиментогенных и эпигенетических) могут многократно возрасти в продуктах обогащения углей и отходах их сжигания.

На исследуемой территории промышленная угленосность приурочена к отложениям белокалитвенской и каменской свит среднего карбона и связана с угольными пластами k_3 , k_1 и k_2^H соответственно.

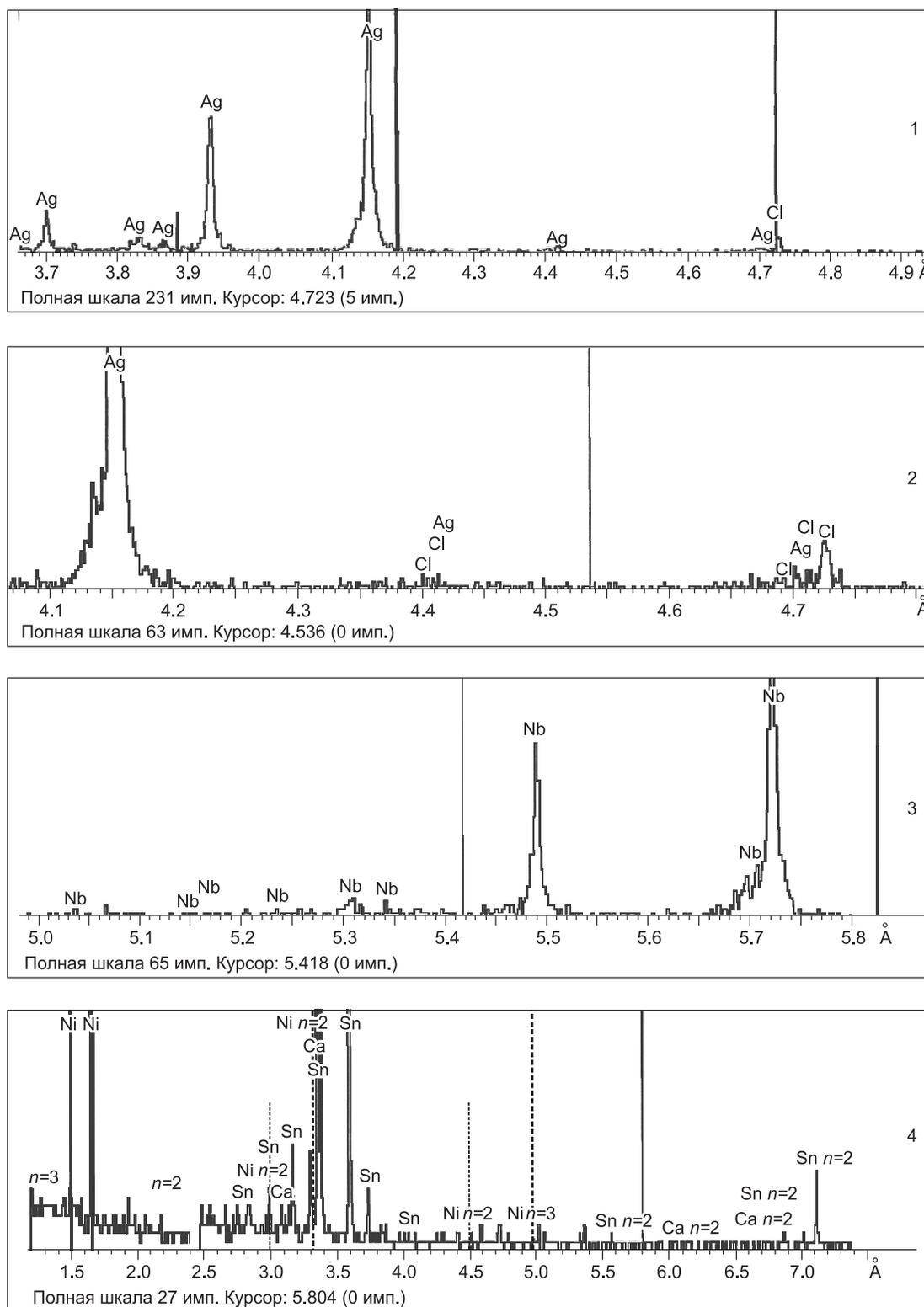


Рис. 4. Фрагменты спектров минеральных фаз в отходах обогащения угля:

1, 2 — фаза хлорсодержащего серебра, 3 — ниобиевая фаза, 4 — олово-никелевая фаза.

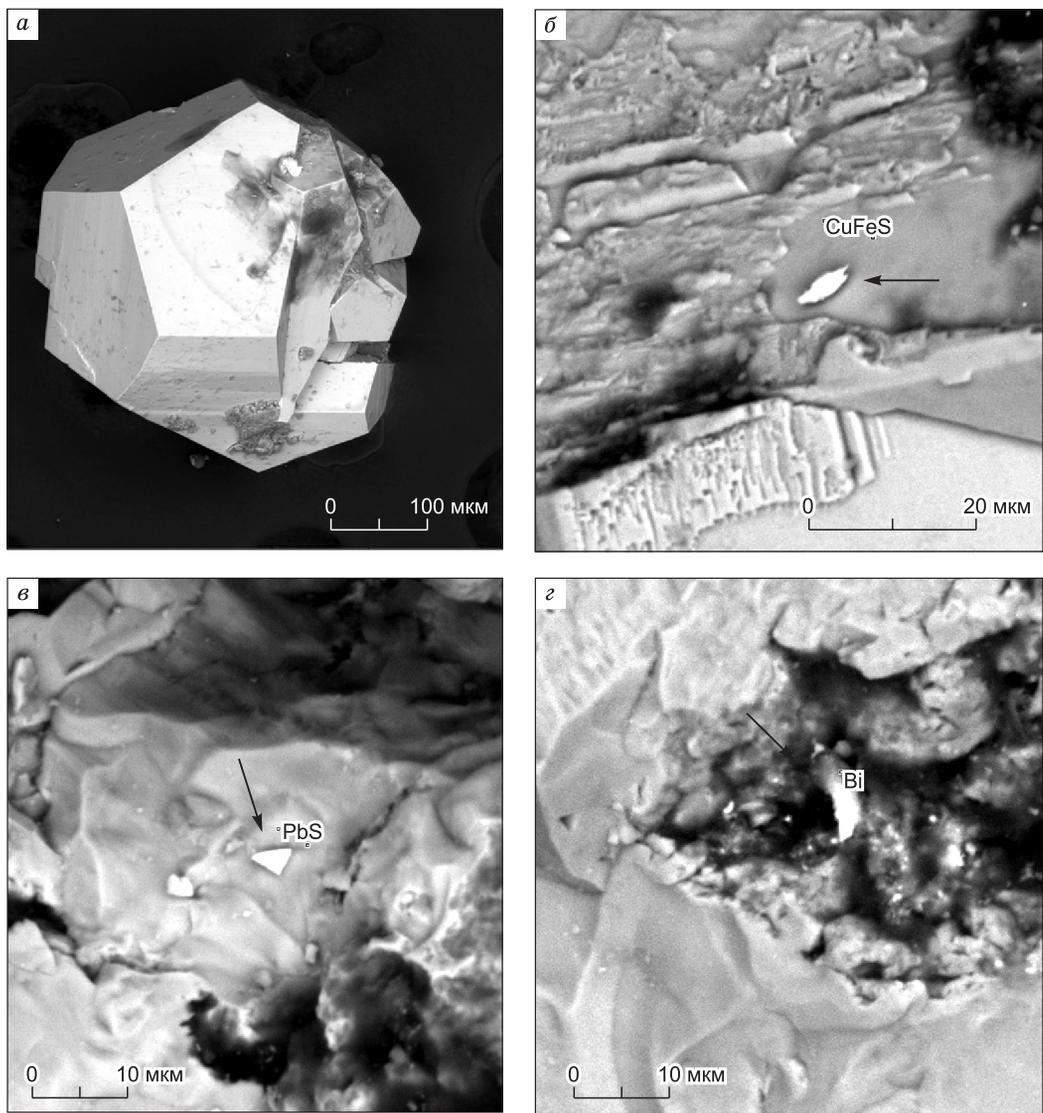


Рис. 5. Электронные снимки минеральных фаз в мацералах углей Восточного Донбасса из зон эпигенетической флюидизации.

a — пирит, *б* — халькопирит, *в* — галенит, *г* — самородный висмут.

Угли витринитовые, среднезольные, среднесернистые до высокосернистых с низким выходом летучих веществ и высокой теплотой сгорания.

Путем статистического анализа нами было выявлено, что в золе углей относительно фоновых значений отмечаются ураганные Zr (КК = 100) и аномально высокие содержания W (КК = 16), Li (КК = 7), Nb (КК = 5) и Sc (КК = 4). Кларки концентраций Mo, Cr, Sn, Tl, Pb, Cs в три, а кларки концентраций Co, As, Se, Rb, Ba и Sb, Ta в два раза превышают фоновые содержания этих элементов в углях. В то же время отмечается низкое содержание Cd (КК = 0.03) и пониженные содержания Ni, Ge и Mn, кларки концентраций которых находятся в пределах 0.40—0.48 и 0.65 фоновых содержаний соответственно (табл. 3).

На основании полученных данных можно предположить, что повышенные содержания элементов-примесей, характерных для типичных минералов-россыпеобразователей, генетически контролируются палеогеографическими обстановками торфоугленакопления.

Факторный анализ содержаний элементов-примесей в золе углей позволил выделить две их группы, дисперсией каждой из которых руководит отдельный фактор. Нагрузку на 1-й фактор дают Ti, Zr, Nb, Sn, Ga, Be, Se, Y, Yb и Ba, между всеми этими элементами выявлена высокая положительная корреляционная зависимость. Нагрузку на 2-й фактор дал лишь Mo, который весьма значительно коррелирует с Ni и Pb (табл. 4).

Факторный анализ элементов-примесей в породах кровли и почвы угольных пластов также выявил нагрузки на два фактора. С первым фактором связаны весьма значимо коррелирующие между собой Ca, Ti, Cr, Zr, Nb, Zn, Ga, Be, Se, Y, Yb, Sr и Ba, а со 2-м фактором — Ni и Pb, коррелирующие с Co, Cu, Zn, V и Mo (табл. 5).

Среди ассоциативных рядов элементов-примесей, дающих нагрузку на первый фактор, только Zr, Pb, Cr, Nb и Sn обладают кларками концентрации больше трех, что определенно связывает их с минералами-россыпеобразователями, для которых характерно их накопление.

Кластерный анализ также позволил выявить устойчивую для обеих выборок группу значимо коррелирующих элементов-примесей, характерных для россыпеобразующих минералов: Nb, Be, Yb, Sn, Ga, Sc и Y.

Проведенные исследования в углях и породах кровли и почвы угольных пластов в соответствии с [Юдович, Кетрис, 2002] позволили выявить (два источника) две группы элементов-примесей:

а) типичные для Восточного Донбасса минералы-россыпеобразователи магнетит, рутил, ильменит и в меньшей степени шпинель, для которых характерно накопление Zr, Pb, Cr, Nb и Sn в количестве более трех кларков концентраций;

б) органическое вещество, с которым связан Mo.

Однако наличие сильной и устойчивой корреляционной связи Mo с Ni и Pb позволяет сделать вывод о том, что Mo имеет двойственную природу и связан не только с органическим веществом, но и с минеральной частью углей.

Между Mo и Be присутствует устойчивая, близкая к единице корреляционная связь, что с использованием данных ICP-MS позволяет вывести более полный ассоциативный ряд элементов, связанных с органическим веществом в угле: Mo, Be, Ge, As, W.

Серия экспериментов по флюидизации и деструкции углей и продуктов их сжигания на автоклавной установке БАР-1 показала принципиальную возможность экстракции элементов-примесей, получения высокоуглеродистых и других продуктов [Труфанов и др., 2012]. Установка БАР-1 представляет собой автоклавное устройство проточного типа, предназначенное для переработки минерального сырья в термобароградиентных условиях. Позволяет проводить эксперименты в условиях «обратного взрыва» — практически мгновенного перехода термонапряженной (200—500 °С) системы уголь—флюид от давлений 40—50 МПа к вакууму порядка $n \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., при этом происходит интенсивная деструкция вещества пробы с концентрированием элементов-примесей в продуктах деструкции и на дроссельных мембранах.

Результаты спектральных анализов продуктов обогащения углей, золы-уноса и шлаковых отходов до и после обработки на установке БАР-1 в режиме дросселирования существенно различаются (табл. 5).

Так, например, в исходных пробах содержания основных элементов-примесей в золе-уносе Новочеркасской ГРЭС составляют (в г/т): никеля — 9.5, меди — 129, цинка — 50, свинца — 10, а после обработки в автоклаве эти содержания увеличиваются от трех (для Ni, Cu и Pb) до 10 раз (для Zn).

В шлаковых отходах и в хвостах обогащения углей наблюдается аналогичная зависимость: содержание титана увеличивается в 7.6—10.7 раза, меди — в 2.9—4.1, цинка — в 1.8—3.9, кобальта — в 2.5—6.5, ванадия — в 3.3, свинца — 1.7—3.9 раза.

В результате проведенных экспериментов установлено, что ценные элементы-примеси в углях могут быть переведены автоклавными методами из трудноизвлекаемых металлоорганических соединений в кристаллическую (минеральную) форму. Это повышает перспективы комплексного использования углей и продуктов их переработки и сжигания.

Таблица 3. Кларки концентраций (КК) элементов-примесей в золе углей относительно фоновых содержаний

Содержание	Элемент	КК
Аномальное	Zr	105.0
Высокое	W	16.3
	Li	26.5
	Nb	5.4
	Sc	4.2
Повышенное	Mo, Cr, Sn, Ti, Pb, Cs	2.0—3.8
Околокларковое	Sr, Be, Cu, Ga, Y	≈ 1
Пониженное	Mn	0.7
	Ge	0.4
	Cd	0.03

Таблица 4. Углефильные ряды элементов-примесей

Фактор	Нагрузка	
	Зола углей	Горная масса
Минералы россыпеобразователи	Ti, Zr, Ga, Be, Nb, Se, Sn, Y, Yb, Ba	Ca, Ti, Cr, Zr, Nb, Zn, Ga, Be, Se, Y, Yb, Sr, Ba
Органическое вещество	Mo, Ni и Pb	Ni, Pb, Co, Cu, Zn, V и Mo

Таблица 5. Результаты спектрального анализа золы-уноса Новочеркасской ГРЭС* и хвостов обогащения Гуковской ЦОФ** до и после обработки на установке БАР-1

№ пробы Место отбора	Содержание элементов, г/т									
	Ti	Ni	Cu	Zn	Y	Zr	Co	Cr	V	Pb
№172P-3* Исходная проба	1000	9.5	130	50	30	150	10	50	30	10
№172P-6* Материал из переходника после дросселирования	1100	30	400	150	100	180	10	80	80	30
№163P-2** Исходная проба	3600	15	170	60	5	20	5	6	10	20
№163P-4** Материал из переходника после дросселирования	1900	50	490	250	20	60	10	20	30	30
№163P-7** Материал на мембране после дросселирования	> 1 %	340	700	120	30	160	25	65	25	70

Примером являются синтезированные кристаллы TiO_2 и $CaTiO_3$ с аномально высокой скоростью роста на входной мембране переходника автоклавной установки БАР-1 (рис. 6).

ВЫВОДЫ

Металлоносные угли восточного фланга Российского сектора Донбасса и его северного обрамления, изученные в отложениях наиболее мощной свиты S_2^5 башкирского яруса среднего карбона, отличаются морфологией угольных пластов, строением и ориентировкой палеогеоморфологических структур торфяных залежей, химическим составом золы углей, набором и количественным содержанием углефильных элементов-примесей.

Для элементов-примесей углей Восточного Донбасса, определяющих потенциальную металлоносность разрабатываемых угольных пластов и товарной продукции углеобогащительных фабрик, установлена зависимость изменения их концентраций от геолого-структурных особенностей угленосных районов и характера эпигенетических преобразований угленосных массивов.

Выявленные в угольных месторождениях Восточного Донбасса потенциально ценные малые, редкие и ультраредкие элементы-примеси, избирательно локализующиеся в продуктах углеобогащения и сжигания углей на ТЭС, могут быть выделены в соответствующие концентраты с использованием современных автоклавных технологий.

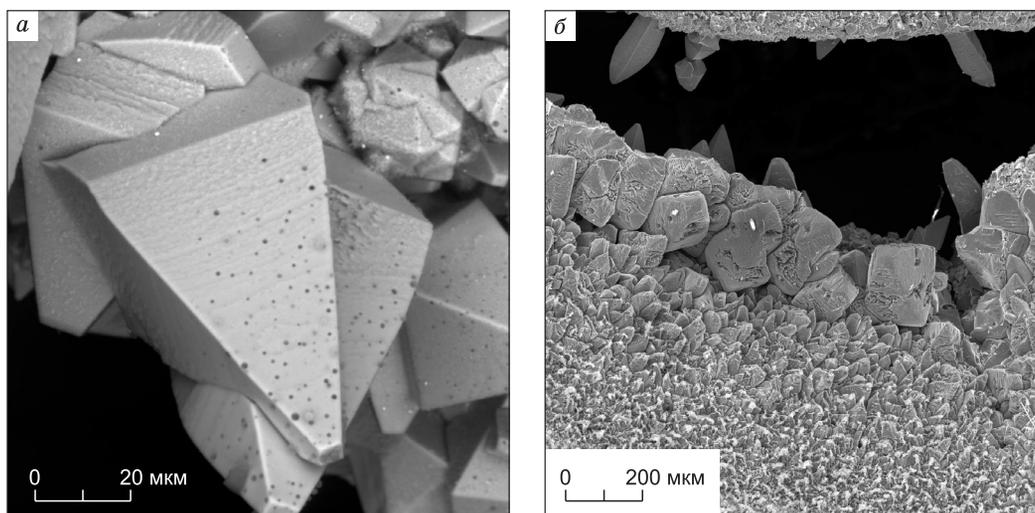


Рис. 6. Электронные снимки синтезированных в автоклаве кристаллов.

a — двойниковые сростки рутила на внутренней поверхности мембраны; *б* — кристаллы рутила шестоватой и копьевидной формы, заполняющие пространство трещины в мембране.

Элементы, заключенные в минералах-россыпеобразователях, при сжигании углей на ТЭС не будут переходить в газовую фазу и оказывать значительное влияние на загрязнение окружающей среды. Более того, при концентрировании данных ЭП в шлаке можно ожидать образование попутного техногенного редкометалльного сырья.

Элементы же, связанные с органическим веществом, будут обладать высокой летучестью и выбрасываться в атмосферу вместе с золой-уносом, загрязняя окружающую среду. Для снижения экологической опасности использования таких углей на ТЭС потребуется установка дополнительных улавливающих фильтров, что может негативно сказаться на экономических показателях угольных электростанций.

Работа выполнена при поддержке гранта Минобрнауки № 5.1848.2014/К.

ЛИТЕРАТУРА

А. С. № 926046 СССР. Автоклавная установка для переработки минерального сырья / Труфанов В.Н., Тимченко Н.А., Прокопов Н.С., Труфанов С.Н., Куршев С.А., Майский Ю.Г., Самарский В.А., Ушак А.Т. Опубл. в Б.И., 1982.

Бернер А.И., Гимельфарб Ф.А., Ухорская Т.А. Метрологические аспекты рентгеноспектрального микроанализа // Журнал аналитической химии, 1982, т. 37, № 2, с. 338—348.

Гамов М.И. Факторы классификации элементов-примесей в углях Восточного Донбасса // Разведка и охрана недр, 2010, № 12, с. 41—46.

Гамов М.И., Наставкин А.В., Труфанов А.В., Левченко С.В. Редкометалльный потенциал углей, отходов их обогащения и сжигания // Руды и металлы, 2013, № 5, с. 65—71.

Грановский А.А., Зайцев А.В., Зеленчиков Г.В., Рышков М.М. Этапы геодинамического развития южной окраины Восточно-Европейской платформы (территория Ростовской области) // Вопросы геологии и освоения недр юга России. Ростов-н/Д., ЮНЦ РАН, 2007, 380 с.

Кизильштейн Л.Я., Левченко С.В. Элементы-примеси и экологические проблемы угольной энергетики // Теплоэнергетика, 2003, № 12, с. 14—19.

ПНДФ16.1:2.3:3.11-98. Методика выполнения измерений содержания металлов в твердых объектах методом спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. М., Госкомэкология России, 1998, 15 с.

Рылов В.Г., Левченко С.В. Металлоносность углей Российского сектора Восточного Донбасса в зависимости от палеогеоморфологических обстановок торфонакопления // Матер. II Всерос. НТК «Современные проблемы геологии, геофизики и геоэкологии Сев. Кавказа». Грозный, АН Чеченской Республики, 2012, с. 233—240.

Рылов В.Г., Грановская Н.В., Левченко С.В. Титан и торий в угольных пластах: геохимические индикаторы обстановок торфонакопления металлоносных углей Восточного Донбасса // Изв. вузов, 2012, № 3, с. 85—90.

Труфанов В.Н., Гамов М.И., Рылов В.Г., Майский Ю.Г., Труфанов А.В. Угледородная флюидизация ископаемых углей Восточного Донбасса. Ростов н/Д., ИРУ, 2004, 272 с.

Труфанов В.Н., Гамов М.И., Прокопов Н.С., Майский Ю.Г., Труфанов А.В., Рыбик И.В., Цицашвили Р.А. Теоретические и методические основы исследований фазовых переходов и процессов деструкции в системах «минерал—порода—флюид» // Изв. вузов. Естеств. науки, 2012, № 4, с. 102—108.

Ценные и токсичные элементы в товарных углях России: справочник / Под ред. В.Ф. Череповского, В.М. Рогового и В.Р. Клера. М., Недр, 1996, 238 с.

Щербаков А.В. Геохимия термальных вод. М., Наука, 1968, 177 с.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Неорганическое вещество углей. Екатеринбург, УрО РАН, 2002, 421 с.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Мерц А.В. Элементы-примеси в ископаемых углях. Л., Наука, 1985, 239 с.

Teichmuller M. Die genese der kohle // «Compte rendu», 1962, Т. III, S. 699—722.