

УДК 662:533.940.4

Б.Ф. Нифантов, А.Н. Заостровский

О ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В КУЗНЕЦКИХ УГЛЯХ

Новые данные о содержаниях ниобия и тантала стали известны для угольных месторождений мира из монографии [1]. Здесь данные о кларковых содержаниях ниобия и тантала определены для каменных углей в г/т, в пределах, $-4 \pm 0,4$ и $0,30 \pm 0,02$; для зол этих углей $22,0 \pm 1,0$ и $2,0 \pm 0,1$. В последние годы опубликованы данные о промышленных содержаниях этих металлов в различных угледобывающих регионах в Кузбассе [3,4], в Минусинском бассейне [5]. В настоящем сообщении рассмотрены геохимические данные о содержаниях ниобия и тантала в сопровождении ряда элементов в пластах III – XVII Томь-Усинского и других районов Кузбасса. Фоновые содержания металлов по данным наших исследований 537 угольных проб составили: по ниобию, по 461 пробе – 15,5 г/т; по танталу, по 237 пробам – 1,2 г/т; при средних зольностях проб, соответственно, - 13,42 и 14,03 %.

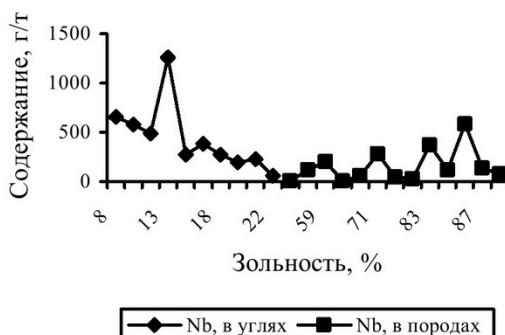


Рис. 1. Распределение Nb

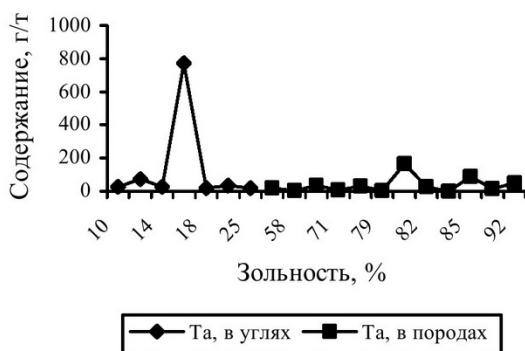


Рис. 2. Распределение Ta

Ниобий и тантал нами обнаружены в пластах III, V, VIII – IX, XI и XVII в пределах горного массива бывшей шахты имени Шевякова, ныне закрытой. Высокие содержания элементов рассчитаны для золотошлакового материала (ЗШМ) коксующихся углей марок К, КО, ОС, включенных

прослоев и вмещающих пород. Изучено 60 проб, в том числе 33 угольных и 27 породных. Максимальные содержания ниобия в углях определены в пласте XI в количествах 250,0 – 400,0 г/т или 1852,0 – 2963,0 г/т в ЗШМ. Коэффициенты концентраций относительно регионального фона по кузнецким углям и ЗШМ составили 16,1 – 25,8 и 16,0 – 25,6. По максимальным содержаниям тантала в пласте VIII – IX по золотошлаковому материалу 93,0 и 338,0 г/т концентрации вычислены, в пределах, - 10,5 – 38,1; по углям, аналогично, 14,0 – 47,0 г/т концентрации равны 11,3 – 37,8. Зависимости содержаний элементов в ЗШМ от зольностей углей и пород показаны на рис. 1 - 3.

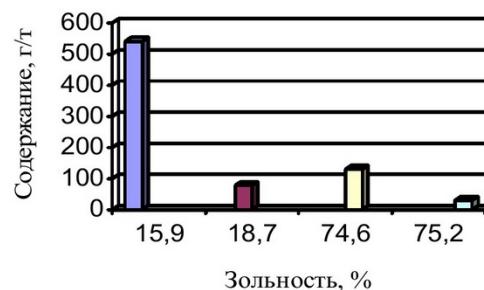


Рис. 3. Средние содержания элементов в золотошлаковом материале углей и пород. Слева – направо: в ЗШМ углей Nb, Ta; в ЗШМ пород Nb, Ta

Аномалии ниобия совпадают с самыми высокими содержаниями Ti, Fe, Y, Zr, Ce, Th. Тантал с максимумами концентраций сопровождается аномалиями Sc, Fe, Ce, Th, U. Такие ассоциации элементов обычны для пляжных морских и речных россыпей с магнетитом, ильменитом, титанотантало-ниобатами. Те же наборы элементов и минералов входят в составы древних элювиально-делювиальных кор выветривания сублатеритного происхождения. Локализованные высокие концентрации никеля и меди, вероятно, могли быть связаны с проникновением по трещинам в угольные пласти гидротермальных растворов, исходивших от Сыркашевского силла, залегающего на глубине 740 м от кровли пласта III. Рассмотренные геологические и геохимические данные позволяют предположить, что выявленная Ta – Nb минерализация связана с накоплением вещества сингенетического с формированием кемеровской свиты, включающей пласты углей от I до XVII. Размещение ниобия, тантала и титана в угольном пласте XI поля шахты имени Шевякова отражает партигновый, локальный характер накопления

элементов в углях (рис. 4) и породах (рис. 5). В целом, содержание ниобия уменьшается в направлении к почве пласта. Тантал представлен повышенным содержанием в пачке угля средней части пласта. Угольный пласт характеризуется увеличением содержаний титана от кровли к почве. В кровле пород XI пласта, сложенной углистыми аргиллитами, максимальное содержание ниобия размещено вблизи границы уголь – порода (рис. 4, 5). Указанный случай отражает генеральную особенность размещения ниобия в пласте XI и может быть учтен при поисковых работах в будущем. Размещение тантала с его максимальными содержаниями около 150 г/т отвечает расположению породного прослоя (0,1м) и углистой породе почвы пласта. Размещение титана в породах является менее заметно локализованным. Для него сохраняется тенденция уменьшения максимумов содержаний в направлениях от середины к кровле и почве пласта. Изучена выборка содержаний металлов по пробам из пластов III, V, VIII – IX, XI, XVII поля шахты имени Шевякова. Содержания 11 элементов рассчитаны по данным чисел анализов (в скобках за символом элемента) по угольным пробам – Nb (27), Ta (22), Sc (32), Ti (28), Fe (29), Y (28), Zr (28), Ce (32), Hf (31), Th (32), U (23). Оказалось, что при средней зольности проб ($A^d = 14,96\%$), средние по ЗШМ содержания элементов (с округлением) представляют этот ряд элементов следующим образом (%): Nb (0,07), Ta (0,004), Sc (0,04), Ti (2,1), Fe (6,7), Y (0,04), Zr (1,0), Ce (0,04), Hf (0,002), Th (0,008), U (0,004); Th/U = 2,0; Nb/Ta

одновременно в максимальных содержаниях в угольных и породных пробах. Разделение в изученных примерах ниобиевой и танталовой ассоциаций потребует в дальнейшем уточнения. Происхождение и механизмы концентрирования этой минерализации следует в будущем изучать более глубоко с привлечением материалов по новому дифференциальному опробованию угольных пластов, вмещающих пород, минеральных включений. В Кузбассе на поле бывшей шахты им. Шевякова максимальное содержание ниобия по XI пласту для углей составили 250-400 г/т и их золы 1852-2963 г/т. Вычисленные отношения к пределам рудных содержаний равны 0,05-0,08 и 4,2-6,7. По средней оценке 0,10-0,12. Вероятная при этом оценка рудных содержаний в ЗШМ окажется в пределах 0,7-1,2 (средняя – 0,95). Рудоносность углей поля шахты им. Шевякова по ниобию низкая, по ЗШМ – близка к среднему рудному содержанию 2500 г/т (0,25%). Отметим, что поле шахты им. Шевякова не единственный объект в Кузбассе потенциальный для выявления рудных концентраций ниобия. По данным выборки содержаний ниобия в ЗШМ более 200 г/т промышленные показатели для объектов добычи пласта участков углей их количества составили по геолого-экономическим районам: в Кемеровском районе – 14, в Бачатском – 3. Нами в 2005 году были отобраны 5 проб * из пласта Горелого в.п. на разрезе «Бачатский». Пробы изучены в ИГЕМ РАН (г. Москва), результаты анализов предоставлены нам д.т.н. М.Я. Шпиртом. Зольности проб находятся в

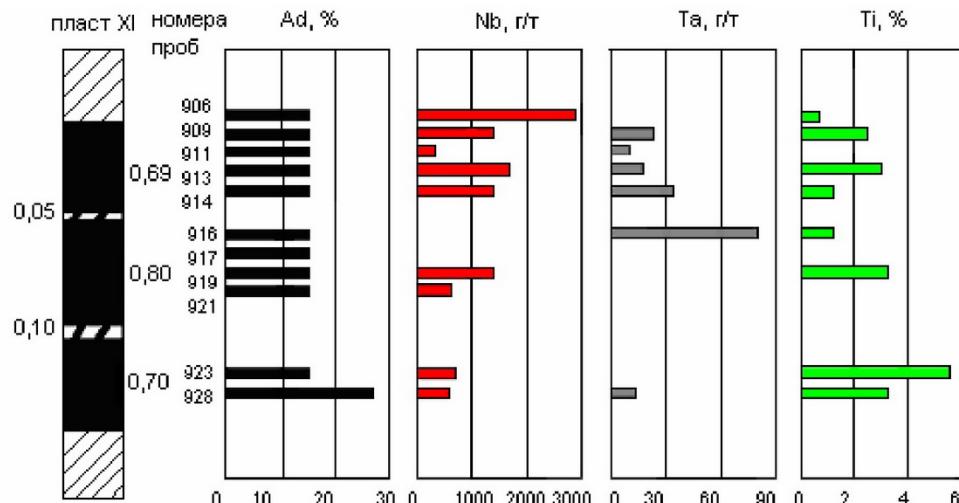


Рис. 4. Распределение ниобия, тантала и титана в углях пласта XI

= 17,5; Zr/Nb = 14,3. Геохимическая характеристика этого ряда находит подтверждение по многочисленным данным вещественного состава минералов класса сложных окислов железа, титана с редкоземельными элементами и преобладанием в них содержаний тория над ураном. Следует обратить внимание на некоторое различие концентраций ниобия и тантала, так как они не встречены

в пределах 5,26-37,22 %, среднее $A^d = 12,87\%$. После индивидуального озоления проб при 550 °C определены средние содержания ниобия (3,64 –

*Пробы отобраны к.т.н. А.Н. Заостровским; аналитические работы выполнены при финансовой поддержке ООО «Роском», г. Кемерово.

43,53/21,98 г/т) и тантала (1,05 – 5,66/3,4 г/т). Отметим, что Nb и Ta в пробах сопровождаются промышленными содержаниями Ru, Rh, Ag, Pd, Re, Ir, Au. Отношения содержаний Nb/Ta = 6,5; Zr/Nb = 9,94; Th/U = 3,25. Аналогичные соотно-

Среди марок кузнецких углей по нашим данным наиболее насыщены ниобием энергетические угли (Д, СС), коксующиеся (ГЖО, ГЖ, Ж, К, КО, КСН) [4]. Промышленные содержания тантала (свыше 30 г/т в ЗШМ углей) выявлены в пластах Волков-

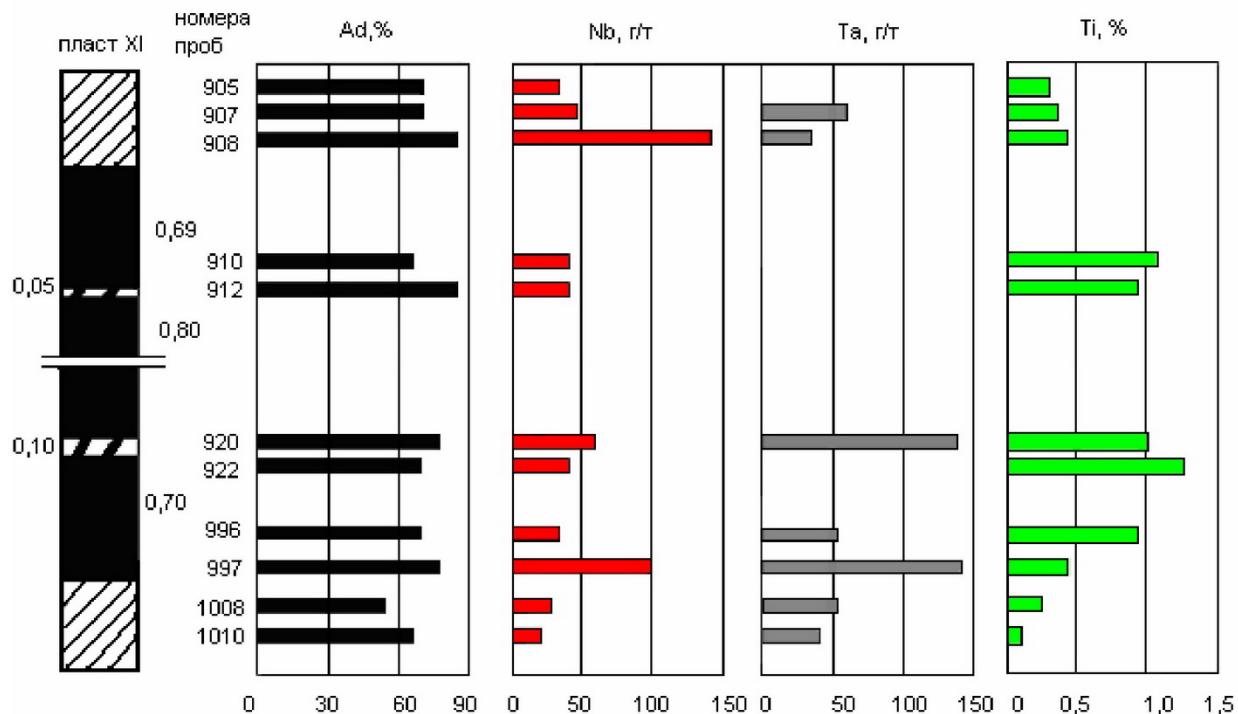


Рис. 5. Распределение ниobia, тантала и титана в углистых породах пласта XI

шения элементов для ЗШМ Кузбасса составили: Nb/Ta = 23,6; Zr/Nb = 16,3; Th/U = 0,99. Указанное отражает особенности характера концентраций элементов-примесей при формировании верхней пачки пласта Горелого, которые отмечаются более заметными показателями содержаний Ta, Nb, U.

Перечислим далее список объектов содержащих ниобий в ЗШМ углей: в Прокопьевско-Киселевском районе – 5, в Аралевичевском – 3, в Кондомском – 4, в Мрасском – 3, в Томь-Усинском – 18. Всего по Кузбассу в 50 разноименных пластоучастках в 7 геолого-экономических районах, промышленные содержания ниobia составили для ЗШМ в пределах и в среднем: 200,0 – 3000,0 и 553,5 г/т. Последнее в 9,2 раза выше минимальной и в 9,0 раз ниже предельной стартовой кондиции промышленного содержания в ниобиевых рудах (60 – 5000 г/т) [6]. В целом, в понятие «кондиция» входят ряд не рассмотренных в настоящем сообщении свойств для ниобиевой руды. Эти свойства могут быть изучены после выделения Nb-концентрата из ЗШМ углей поля шахты им. Шевякова или подобных объектов с Nb-минерализацией в Кузбассе. Прогноз Nb - рудоносности кузнецких углей нами оценивается в 10,8 %. Следовательно, в годовой добыче углей Кузбасса (150 млн.т) содержится не менее 16,2 млн.т углей с рудным содержимым по Nb в ЗШМ или 2,174 млн.т металлического ниobia.

ском (221,76 г/т), Безымянном (55,99 г/т) поля шахты «Ягуновская»; III (31,91 г/т), V (32,58 г/т), VIII-IX (92,96-168,98 г/т), XI (39,56 г/т) поля шахты им. Шевякова; Полясаевском II (92,39 г/т) поля шахты «Кузнецкая»; 4 (31,76 г/т) поля шахты «Бунгурская». Немногочисленность (8 пластовых проб) выявленных данных по танталу (среднее – 84,92 г/т) не позволяет детально установить его связи с Zr, Nb. Такие связи теоретически возможны, если Zr, Nb, Ta, например, содержатся в углях в форме минеральных примесей циркона, титано-тантало-нонбатов и др. В товарных марках углей для энергетики максимумы содержаний Та выявлены для марок ДГ, СС; для коксующихся – К, КО, ОС.

Цирконий – лиофильный р-элемент химически тесно связанный с ниобием (№№ 40,41 в таблице Д.И. Менделеева) выявлен в кузнецких углях, в ЗШМ с содержаниями 7,2-52910,0 г/т. Последнее выше максимального уровня промышленных кондиций. Характерна высокая встречаемость циркона – 95,3 %. Этот показатель выше, чем у Nb (86,0 %) и Ta (44,2 %). Промышленные минимальные содержания циркона в рудах (0,3-0,5 %). Кузнецкие угли далее оценим по максимальным содержаниям. Их пределы выбраны для группы 46 пластов кузнецких углей с содержаниями циркона в ЗШМ от 5000,0 до 29629,63 г/т. Среднее значение – 8725,52 г/т или 0,87 %. Из-

бранные пластины составляют по численности 9,0 % от суммы пластоучастков с цирконием (511) в Кузбассе. Наиболее насыщены цирконием угли пласта IV Мрасского ГЭР, угольный разрез «Томусинский». Его показатели по пробе 211 следующие: содержание в угле – 0,29 %, зольность, $A^d = 9,9 \%$, содержание в ЗШМ – 2,96 %; Zr/Nb = 195,5. Приведем избранные данные для предприятий других районов Кузбасса. В Кемеровском ГЭР на поле угольного разреза «Черниговец» по трем пластам содержание в ЗШМ циркония выше 0,5 %. Другие показатели - Zr/Nb = 16,3; Nb/Ta = 41,4; Th/U = 2,3. Пласт Владимировский (поле бывш. шахты им. Волкова) по пробам 877 и 878 характеризуется содержанием в ЗШМ циркония 0,58 % при $A^d = 9,4 \%$; Zr/Nb = 18,3; Nb/Ta = 14,3; Th/U = 2,08. Низкозольные ($A^d = 4,8-7,1 \%$) пластины Волковский, Викторовский, Безымянный (пробы 358, 360, 361) при низких содержаниях в ЗШМ циркония (0,1-0,2 %) имеют повышенные содержания ниобия (210,5-384,01/304,6 г/т) и отношения их равны: Zr/Nb = 4,98; Nb/Ta = 3,14; Th/U = 0,98 (поле бывш. шахты «Ягуновская»). Пласт Волковский там содержит в ЗШМ 221,75 г/т Та, в угле – 11,3 г/т. Рамки статьи не позволяют комментировать далее полученные результаты по содержаниям промышленных количеств и соотношениям Zr, Nb, Ta, Th, U. Отметим, что подобные этим данные выявлены нами так же для добываемых углей Ленинского, Бачатского, Прокопьевско-Киселевского, Араличевского, Бунгуро-Чумышского, Кондомского, Мрасского ГЭР; всего в 9 районах. Следует кратко отметить, что каждый угольный пласт, группа пластов, вмещающие породы, минеральные включения имеют индивидуальный геохимический имидж, который складывается из различных характеристик, в том числе зольности, мощности, аномальных содержаний элементов и других. Геохимические показатели имиджа пластов нами определяются отношением содержаний $C_i : C_k > 10,0$, которое, в частности, сравнивается с кларком элемента для угля, золы угля, глинистых пород, т.е. путем вычислений коэффициентов концентраций ККУ, ККЗУ, ККГП или иных. Рассмотрим имидж пластов по показателю ККГП поля шахты им. Шевякова. Пласт III. Зольность, $A^d = 11,0-25,9 \%$ по 4 пробам 940, 898, 900, 942. Уголь марки К. Возраст – P₁kr, свита кемеровская. По пробе 898 пласта III выявлено 18 элементов с максимумами ККГП в пределах 10,0-1380,6. Список элементов: Be, Cl, Sc, V, Co, Ni, As, Se, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Sb, Ba, Eu, Lu, U. Из них промышленные содержания в ЗШМ имеют: Sc, V, Co, Y, Zr, Nb, Ag, U. Пласт V. Зольность $A^d = 11,2-20,40 \%$. Пробы: 901, 903, 904, 937, 939, 999, 1002, 1007, 1005, 1003, 1004. Марка К. Возраст – P₁kr. Показатели геохимического имиджа пласта (ГИП) приводятся по пробам 903, 904, 1002, 1005. Количество элементов 8, в том числе – Be, Cl, Sc, As, Y, Zr, Nb, Ba, Lu, Ta, Au. Промышленные содержа-

ния имеют: Y, Zr, Nb, Ta, Au. Пласт VIII-IX. Зольность $A^d = 12,1-26,2 \%$. Характеристики ГИП приводятся по пробам 932, 933 и дополняются данными для проб 931, 930, 935, 936. Одна проба угля имеет маркировку К (931), остальные – КО. Возраст – P₁kr. Набор показателей ГИП – Be, Cl, Sc, As, Sr, Zr, Nb, Ba, Lu, Ta; промышленные содержания – Sr, Y, Zr, Nb, Ta. Пласт XI. Возраст – P₁kr. По 10 пробам углей марки КО зольность, $A^d = 13,5 \%$, наиболее насыщенными элементами ГИП оказались пробы 914, 916, 906 (9-12 элементов), остальные пробы 909, 917, 923, 911, 919, 921, 913 (5-8 элементов). Элементы ГИП составили ряд: Be, S, Cl, Sc, As, Ge, Y, Zr, Nb, Mo, Ba, Ce, Eu, Tb, Yb, Hf, Ta, Th, U, - 19. Промышленные содержания имеют Y, Zr, Nb, Hf, Ta, Th, U. Пласт XVII. Возраст – P₁kr. Марка ОС. Проба 926. Элементы ГИП - Be, Cl, Sc, As, Ge, Y, Zr, Nb, Ba, Yb; при $A^d = 6,1 \%$. Промышленные содержания имеют Y, Zr, Nb. Далее приведем один пример ГИП по пласту Волковскому поля шахты «Ягуновская» (бывш.). Проба 358. Зольность $A^d = 5,1 \%$. Возраст – P₁kr. Марка угля – СС. Элементы с аномалиями по ККГП > 10,0: Be, Sc, Ge, Zr, Nb, Cs, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta; промышленные содержания – Nb, Lu, Hf, Ta. Заметим различия марочного состава пластов XI и Волковского (КО и СС), зольности (13,5 % : 5,1 % = 2,6), численного набора элементов (19 : 12 = 1,6), в т.ч. с промышленными содержаниями в ЗШМ (7 : 4 = 1,8). Одноименными для промышленных содержаний этих пластов являются Nb, Hf, Ta. Они различаются по содержаниям: в пласте Волковском – 319,31; 217,41; 221,76; в пласте XI – 842,59; не выявлены Hf, Ta (по 10 пробам).

Дополняющей оценкой ГИП можно избрать взвешенное соотношение содержаний элементов:

$$T_3 = \frac{C_\phi + C_i}{C_\phi} \quad (1),$$

где T_3 – взвешенное соотношение содержаний элемента по выборке;

C_ϕ – новое содержание;

C_i – частное содержание.

При $C_\phi = C_i$ показатель фона равен 2,0.

Расчетный по ниобию показатель T_3 для пласта Волковского (ш. «Ягуновская») равен 3,8; для пласта XI (ш. им. Шевякова) он равен 8,3. Максимальный T_3 для пробы 913 по пласту XI – 17,0. Показатель T_3 может быть эффективно использован для выражения относительной оценки других характеристик угольных пластов – мощности, зольности и др.

Материалы исследований позволяют сформулировать следующие рекомендации, выводы:

1. В Кузбассе, в нижнепермских отложениях кемеровской свиты найдены в ЗШМ коксующихся углей и сопровождающих их породах высокие

содержания ниобия и тантала. Они превосходят новые кларковые содержания в сравнении фоновыми для углей Кузбасса в 3,9 раза по ниобию и в 4,0 раза по танталу. Дальнейшая их экономическая оценка может быть осуществлена с привлечением нового материала опробования и технических испытаний. Происхождение Nb, Ta - минерализации в угольных пластах связано с накоплением первичных торфяников в условиях сменявшихся во времени фациальных режимов осаждения органической массы и поступления в область накопления со стороны береговой линии неорганических продуктов выветривания и россыпей, фракций глинистой коры выветривания и растворенного вещества, вулканического материала.

2. Размещение высоких концентраций Nb, Ta (рудных содержаний) следует ожидать в различных природных и ландшафтно-техногенных образованиях, в том числе в окисленных частях угольных пластов в пересечении с дневной поверхностью и глубже ее, в горелых породах техногенного и естественного происхождения, в отстойниках и отвалах с золошлаковыми отходами от сжигания углей на крупных ТЭС, а также в отходах небольших котельных, где технологическое сжигание производится при невысоких температурах (800-1000 ° С).

3. Геохимический имидж пласта (ГИП) при ККГП > 10,0 может для ЗШМ углей достигать количества в перечне элементов до 20-30. Наиболее часто встречаются с промышленными содержаниями ниобия и тантала Y, Zr, Hf, Th, U в кондиционных, также промышленных содержаниях. Дополняют ряд Be, S, Cl, Sc, As, Ge, Mo, Ba, Ce, Eu, Tb, Yb, Th, U. При этом главные соотношения Zr/Nb; Nb/Ta; Th/U обычно встречаются в пределах: 19,65 – 21,58; 13,06 – 23,55; 1,08 – 1,53, где

первая цифра – среднее отношение по Кузбассу; вторая – частные выборки по пластам с высокими содержаниями Zr, Nb, Ta. Торий преобладает в содержаниях по отношению к урану в пластах углей, составляя 86,05 % от показателей частных, т.е. Th/U. Численное уменьшение показателей отношений означает возрастание роли, соответственно, Nb, Ta, U в ГИП пласта, группы проб. Например, для 10 проб из различных пластов III, IV, IV-V, V, VI; XXXI – XXXV угольного разреза «Междуреченский» при $A^d = 9,63 \%$, в среднем, отношения Zr/Nb = 12,05; Nb/Ta = 13,47; Th/U = 0,81, что вызвано повышенными содержаниями в знаменателях – Nb = 218,84 г/т; U = 93,88 г/т. Анализ этих и других показателей дает возможность судить о характере рудоносности объектов добычи углей.

4. Комплексная оценка основных геохимических показателей (ОГП) кузнецких углей (ЗШМ) для разрабатываемых пластов позволит создать базу ГИС для автоматизированного построения геохимических карт, схем, стратиграфических разрезов с их новой корреляцией. Таким образом будут составлены прогнозы для новых направлений освоения угольно-породных массивов и доказана практическая состоятельность глубокой переработки угольно-породного минерального сырья залегающего в недрах Кузбасса; будут выработаны новые рекомендации для практического использования техногенных рудоносных отходов добычи и продуктов техногенных выбросов от традиционного потребления кузнецких углей.

Работа выполнена при финансовой поддержке комплексного интеграционного проекта СО РАН № 6.3 «Геохимия окружающей среды горнопромышленных ландшафтов Сибири и Урала».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Ценные элементы-примеси в углях. Екатеринбург: УРО РАН, 2006. ISBN 5-7691-1698-6. 538 с.
2. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. Екатеринбург: УРО РАН, 2005. ISBN 5-7691-1521-1. 655 с.
3. Ницантов Б.Ф., Потапов В.П., Митина Н.В. Геохимия и оценка ресурсов редкоземельных и радиоактивных элементов в кузнецких углях. Перспективы переработки. - Кемерово: Институт угля и углехимии СО РАН, 2003. 104 с.
3. Угольная база России. Том 2. Угольные бассейны и месторождения Западной Сибири (Кузнецкий, Горловский, Западно-Сибирский бассейны; месторождения Алтайского края и Республики Алтай). - М.: ООО "Геоинформцентр", 2003. - 604 с.
4. Редкометальный потенциал углей Минусинского бассейна / С.И. Арбузов, В.В. Ершов, Л.П. Рихванов, и др. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2003. – 347 с.
5. Авдонин В.В., Бойцов В.Е., Григорьев В.М. и др. Месторождения металлических полезных ископаемых. М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1998. – 269 с.

□Авторы статьи:

Ницантов
Борис Фёдорович
- канд. геол.-минер. наук, ст. науч.
сотр. Института угля и углехимии
СО РАН (ИУУ СО РАН)

Заостровский
Анатолий Николаевич
- канд. техн. наук, ст. науч. сотр. ИУУ СО
РАН, доц. каф. химической технологии
твёрдого топлива и экологии КузГТУ