

ФТОР В УГЛЯХ. ОБЗОР

Я.Э. Юдович, М.П. Кетрис

Институт геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН

Эл. почта: *EYuYa@yandex.ru*

Статья поступила в редакцию 4.12.2009; принята к печати 24.02.2010

Средние содержания фтора в бурых и каменных углях составляют 90 ± 7 и 82 ± 6 г/т, а в золах – 630 ± 50 и 580 ± 20 г/т. Принимая кларк фтора в осадочных породах равным 470 г/т, получаем зольный КК фтора (коэффициент углефильности) $605/470 = 1,3$. Таким образом, фтор в среднем является умеренно углефильным элементом. Тем не менее, существуют угли, на порядок обогащенные фтором против кларка. Обычно это либо высокозольные угли и углистые сланцы, либо высокофосфористые, причем эти признаки часто сочетаются. Эти и некоторые другие данные указывают на сходство геохимии фтора и фосфора в углях, и в частности, на вынос фтора в оклоугольные породы при диагенезе торфяного органического вещества (ОВ). В углях возможно присутствие не менее трех форм фтора: фосфатной, силикатной и органической. Предполагается, что в высокозольных углях доминирует F_{sil}, в высокофосфористых – F_{fosf}, а в обычных углях с умеренной зольностью и кларковыми фосфористостью и фторностью – F_{org}. О конкретном виде формы F_{org} ничего не известно; возможно, это (по аналогии с фосфором) фтор, связанный с золообразующими элементами сорбционной золы (Ca!), а не с самим угольным ОВ. Вопрос о присутствии в углях аутигенного CaF₂ и о возможном вкладе этой формы в валовое содержание фтора также неясен; эта проблематичная форма может иметь генетическую связь с F_{org} (быть продуктом минерализации последней). Четкие закономерности генезиса F в углях не выявлены. Можно предполагать, что образование фтороносных углей контролировалось в основном факторами угленакопления и диагенеза, так как F, подобно бору, талассофилен и, подобно фосфору, способен к энергичным миграциям в кислых средах. Одним из факторов сингенетического накопления фтора в углях мог быть субсинхронный угленакоплению вулканизм (пример – некоторые германиеносные угли Приморья в России). В то же время, аномалии фтора в углях Китая и США (Алабама) скорее всего связаны с наложенными гидротермальными процессами – синхронными с метаморфизмом углей или постметаморфическими. Изучение геохимии F в углях имеет прикладное значение вследствие токсичности F и его соединений, возникающих при промышленном использовании углей, а также по причине вредного воздействия F на аппаратуру. Поэтому первостепенную важность приобретает изучение форм нахождения F в углях, определяющее его распределение в продуктах обогащения и сжигания углей.

Ключевые слова: фтор, уголь, геохимия, охрана окружающей среды.

FLUORINE IN COAL: A REVIEW

Ya.E. Yudovich, M.P. Ketris

Institute of Geology, Komi Scientific Center, Ural Division of the Russian Academy of Sciences

E-mail: *EYuYa@yandex.ru*

The World average F contents (coal Clarke of F) in the hard and brown coals are, respectively, 82 ± 6 and 90 ± 7 ppm. On ash basis, F contents are higher: 580 ± 20 and 630 ± 50 ppm, respectively, making 605 ppm on average (lower than in sedimentary rocks, i.e., 470 ppm). F is generally a weakly coalphilic element. Nevertheless, some coals are known to have F content one order of magnitude greater than coal Clarke number. In general, these are either high-ash or high-phosphorus coals, both features being often combined. This and some others features suggest some similarity between F and P geochemistry in coal. In particular, F, like P, seems to be depleted from the buried peat during diageneisis toward hosting rocks. No less than three F forms (modes of occurrence) may be present in coal: phosphatic (F_{phosph}), silicate (mostly F_{clay}), and organic (F_{org}). Apparently, F_{clay} dominates in high-ash coals, and F_{phosph} in high-P coals, whereas F_{org} may be dominant in ordinary coals with moderate ash yield and near-Clarke P and F contents. There is no information concerning the chemical species of F_{org}. However, by analogy with P, F_{org} seems to exist as an F compound with Ca_{org}, not with the organic matter itself. It is yet not clear if F is in the form of authigenic CaF₂ and what could be the contribution of such form to the total F content. It seems possible that such form may be genetically related to F_{org} (diagenetic or catagenetic transformation, F_{org} \rightarrow F_{min}?). There are no clear regularities in F accumulation in coals. A plausible hypothesis is that F might be syngenetically accumulated in (a) near sea-shoreline coals and (b) in coals formed upon volcanic activity background. On the other hand, some F anomalies (like those in some Alabama coals) may result from epigenetic hydrothermal F input during (or after) coal metamorphism. Studies of F geochemistry in coal may help to get better insights into potential environmental impacts of F emitted by coal combustion.

Keywords: fluorine; coal; geochemistry, environmental impact.

1. Введение

Хотя указания о присутствии F в углефицированных растительных остатках и угольных пластах относят к середине XIX в. (см. ссылки в [39]), первой публикацией обычно считают заметку Р. Лессинга, опубликованную в 1934 г. [54]. Р. Лессинг обратил внимание на сильную коррозию керамических наполнителей в газогенераторных установках. Предположив, что причиной этого является фтор, он действительно обнаружил его в аммонийных водах в концентрации около 80 г/т и заключил, что единственным источником F мог быть только исходный уголь. Качественные реакции показали, что F присутствует во всех английских углях, причем угольная пыль, обогащенная фюзеном, содержала F гораздо больше, чем кусковой уголь¹. Фтор слабо извлекался в водную вытяжку, но заметно переходил в 1%-ный NaOH. Р. Лессинг заключил, что основной формой нахождения F в угле является флюорит CaF₂. Заметив, что в одном из образцов отношение F/Cl было таким же, как в морской воде, исследователь предположил, что F, как и Cl, попал в уголь еще на стадии угленакопления².

К сожалению, и спустя 75 лет (!) мы все еще очень мало знаем о действительном распределении фтора в углях, что связано с трудностями анализа. Дело в том, что при озолении углей значительная часть F может улетучиваться в форме HF или SiF₄; удержание F в золе возможно при наличии (или при специальных добавках) определенного количества CaO, MgO или K₂CO₃ и при осторожном низкотемпературном озолении. Кроме того, массовый спектральный эмиссионный анализ золы не годится для определения F; методы спектрального определения F по молекулярной полосе CaF⁺ требуют введения в золу определенного количества CaO и поэтому не получили распространения. Многие из опубликованных до конца 1980-х гг. данных о содержании F, полученных методом ASTM – окислением в бомбе с последующим определением методом ион-селективного электрода (ISE), были существенно заниженными вследствие неполного разложения F-содержащих минеральных фаз. Как показало специальное исследование [47], занижение составляло от 28 до 72% (!) и в общем росло по мере увеличения зольности углей [46; 55]. Поэтому для достоверного определения F нужны громоздкие химические методики (пирогидролитические и др.); вся эта проблема детально рассмотрена в книге Д. Свейна [67, р. 109, 112–113].

2. Особенности геохимии фтора в зоне гипергенеза

Фтор отличается высокой талассофильтостью – его кларк в океане намного выше (1300 мг/л), чем в пресных водах (100 мг/л). В зоне гипергенеза фтор подвижен в кислых средах, но при повышении pH может задерживаться на трех геохимических барьерах: кальциевом, фосфатном и силикатном. Поэтому в оклонейтральных и щелочных средах растворенный F⁻ может поглощаться карбонатами (с образованием CaF₂), фосфатами (с встраиванием F в структуру F-апатита) и глинистым веществом

(с встраиванием F в структуру аутигенных гидрослюд).

По данным, сведенным В.В. Ивановым в его справочнике [8, с. 274], на значительном аналитическом материале по осадочным породам Забайкалья, полученном в 1974 г. А.Д. Канищевым и Г.И. Менакером (более 3000 проб), субкларк фтора в терригенных континентальных отложениях (170 г/т) существенно ниже, чем в морских (250 г/т), а больше всего фтора в карбонатных породах – 300 г/т. Такое распределение отражает отмеченную выше талассофильтность фтора. Это же свойство отражают и контрастные содержания фтора в пелитовой фракции морских и континентальных терригенных пород, найденные Д.Н. Пачаджановым и И.П. Адамчуком на материалах мезозоя Таджикской депрессии: 1200 и 440 г/т.

А.И. Перельман указывает, что в гумидных ландшафтах фтор энергично мигрирует, и здесь его содержания в поверхностных и грунтовых водах (первые мг/л) симбатны содержанию ОВ [15, с. 207], с которым он, по-видимому, образует растворимые комплексы. Обогащены фтором воды аридных и вулканических ландшафтов; в первых фтор концентрируется вследствие испарения, а во вторых – вследствие заноса с вулканическими экскавациями (в виде HF). Важным источником фтора в ландшафтах может быть размыт таких фтороносных осадочных толщ, как фосфоритсодержащие.

В камчатских гидротермах концентрации F не выше, чем фоновые, и составляют обычно 1,4–3,0 мг/л. Близкие концентрации фтора установлены также в хлорнатриевых гидротермах США и Новой Зеландии [21]. Рассматривая многочисленные и сильно расходящиеся данные о содержании фтора в природных водах, В.В. Иванов [8, с. 278–279] отмечает общую эмпирическую закономерность: позитивную корреляцию содержаний F и отношения Na/Ca.

Биофильтность фтора намного ниже биофильтности хлора. Функция фтора в растениях неясна, а в организме животных она хорошо известна – фтор является обязательным компонентом скелета, зубов, ногтей, перьев, волос, рогов, где основным концентратом элемента является биогенный фтор-гидроксил-апатит. Существенно для нашей темы, что согласно исследованиям А.Л. Ковалевского значительная часть фтора (до 84% на сухую массу) находится в растворимом состоянии [15, с. 205] и, следовательно, будет выщелачиваться в торфянике.

Важный для нас вопрос о том, возможно ли поглощение F органическим веществом морских или континентальных углеродистых осадков (т.е., реализуется ли барьера функция аквагенного или терригенного ОВ?) остается неясным³. Во всяком случае, по данным О.В. Шишкиной и др. [25], в иловых водах молодых черноморских осадков содержание F более высокое, чем в наддонных водах; это указывает не на накопление, а на выщелачивание фтора. По ходу диагенеза, в связи с метаморфизацией иловых вод, содержание в них фтора убывает. Однако он скорее всего выводится в виде CaF₂, а не в форме F_{opr}.

¹ Спустя полвека микрозондовое исследование подтвердило накопление фтора в флюзините [56].

² Романтические времена геохимии, когда заключения, сделанные по одному анализу, воспринимались научным сообществом как вполне достоверные!

³ Даже в новейшей монографии белорусских ученых «Геохимия фтора в зоне гипергенеза Беларусь» [7] нет ни одной цифры о содержании фтора в торфах. Только для торфяно-болотной и торфянисто-болотной почв на стр. 48 указаны содержания F в горизонте A1 (в среднем 63 г/т при колебаниях 23–91 г/т) и B1-2 (в среднем 56 г/т при колебаниях 29–132 г/т).

3. Оценка угольного кларка фтора

Вычисленные в 1985 г. всего по 370 анализам кларки F в углях составляли 80 ± 20 и 110 ± 30 г/т, а для зол были определены условно, в широком интервале 500–1000 г/т, соответственно для бурых и каменных углей [30, с. 133].

3.1. Новые оценки

Новый расчет кларков F, выполненный М.П. Кетрис в 2004 г., показал, что подключение к оценке большого количества новых анализов по ранее слабо изученным (или вовсе не изученным) углам не сильно отразилось на прежних оценках (рис. 1):

бурые угли (35 выборок, около 3,1 тыс. анализов):

85 ± 7 (уголь) и 680 ± 60 (зола);

каменные угли (75 выборок, более 9,7 тыс. анализов):

90 ± 6 (уголь) и 580 ± 20 (зола).

Таким образом, кларк F в каменных углях несколько понизился (с 110 до 90 г/т), а в бурых углях практически не изменился (с 80 до 85 г/т). Существенно уточнены только средние содержания F в золах углей, которые, впрочем, могут быть занижены вследствие отмеченных выше возможных потерь фтора при озолении.

В большинстве бассейнов средние содержания фтора не слишком сильно отличаются от кларковых, причем достаточно очевидна сильная связь содержаний фтора с терригенной зольностью углей, а точнее – с содержанием в углях гидрослюдистых минералов – основных носителей фтора.

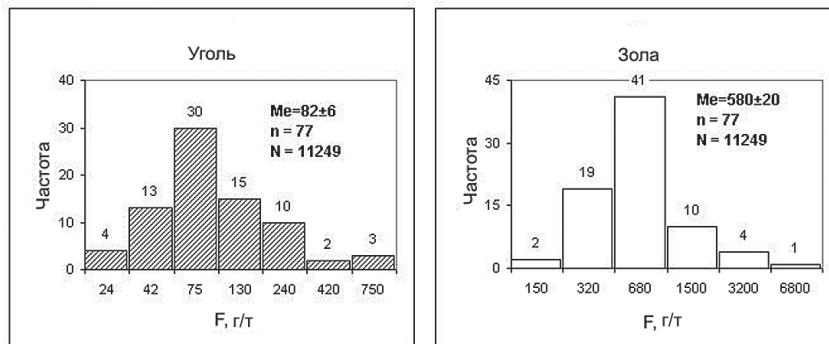
Д. Свейн мировой угольный кларк фтора оценивал в 150 г/т при колебаниях средних цифр в пределах 20–

500 г/т [67, р. 109]. Теперь мы видим, что эта оценка была довольно существенно завышена. Гораздо ближе к нашим кларкам фоновое содержание фтора в углях бывшего СССР, которое В.Р. Клер оценивал цифрой 100 (?) г/т (что означает «прогнозируемые данные») [11, с. 68]. Согласно новейшим оценкам В. Бонушки и И. Пешека [32], кларк F (среднее геометрическое по 2469 анализам) для бурых углей мира составляет 58 г/т, а для миоценовых лигнитов Северо-Богемского бассейна (56 анализов) – 110 г/т. Миоценовые бурые угли Восточной Германии к востоку от Эльбы несут 6–50 г/т F, а эоценовые (к западу от Эльбы) – 2–178 г/т [39]. В товарных каменных углях Аппалачского региона (США) содержится в среднем 80 г/т фтора [52]. В углях Австралии средние содержания фтора составляют около 110 г/т, при значительных колебаниях от 20 до 300 г/т. При этом в каменных углях Нового Южного Уэльса 90% всех определений F попадает в интервал 15–458 г/т со средним 119 г/т, а в углях Квинсленда соответственно 21–243 и 108 г/т. В бурых углях содержится в среднем 42–130 г/т, тогда как бурые угли Виктории крайне бедны фтором: в среднем 8–18 г/т, при колебаниях от 4 до 79 г/т [47].

3.2. Коэффициент углефильности

По нашим прежним оценкам зольный кларк концентрации (КК) фтора (коэффициент углефильности) получался ≥ 1 [30, с. 210]. Примерно такой же результат получается по обобщенным данным, полученным при фракционировании углей бывшего СССР. «Приведенные концентрации» F в высокозольной ($>1,6$ г/см³) и низкозольной ($<1,6$ г/см³) фракциях колебались в пределах 1,9–4,3 и 0,2 соответственно, в золе низкозоль-

Каменные угли: антрациты, битуминозные и суббитуминозные типов А и В



Бурые угли: лигниты и суббитуминозные типа С

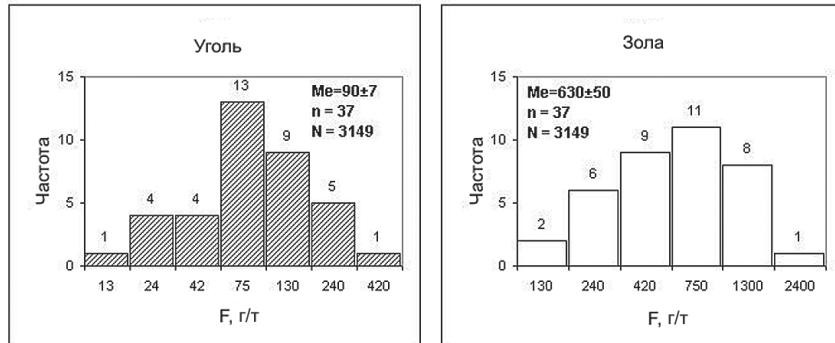


Рис. 1. Частотное распределение фтора в углях мира. N – число анализов, n – число выборок, Me – медианное содержание.

ной фракции 0,8, а доля F, вносимая в уголь высокозольной фракцией, находится в пределах от 12 до 82% [27, с. 189]. По новым данным, если принять кларк F в осадочных породах 470 г/т [5] и среднее содержание фтора в золе 605 г/т, средний зольный КК фтора составляет $605:470 = 1,3$. Таким образом, в целом F выступает как умеренно углефильный элемент.

4. Некоторые фтороносные угли

Такие угли описаны в России, Греции, Китае, США и Канаде, но нет сомнения, что в действительности их намного больше.

Россия: разные угли. В Иркутском бассейне больше всего фтора в углях Черемховского месторождения – до 0,1% в угле и до 0,6% – в углистых прослоях. По мнению иркутских углемехимиков, обнаруженные ими содержания фтора в углях Черемховского и Вознесенского месторождений «значительно выше, чем в углях некоторых других месторождений СССР, США и ГДР, и находятся на уровне предположительно опасных концентраций (0,05%)» [4, с. 746].

По пробам из скважин, вскрывших угли восточной части Улугхемского бассейна Республики Тыва, содержание F достигает 300 г/т при среднем 54 г/т, а в пласте «Улуг» на Межедейском и Элегестском месторождениях – до 500 г/т при среднем 20 г/т [3].

На низкемеловом Гусиноозерском месторождении в Южном Забайкалье установлены аномалии фтора, достигающие 5500 г/т золы. Накопление фтора предположительно связывают «с имеющимися проявлениями и месторождениями плавикового шпата дальних и ближних окрестностей обрамления [Гусиноозерской] депрессии» [14, с. 117].

Повышенной фтороносностью отличаются некоторые бурые угли Приморья. Например, в углях Шкотовского буру угольного месторождения (Угловский бассейн) по отдельным пробам установлены аномалии F на уровне 300–600 г/т [16, с. 173]. В германиеносных миоценовых углях Павловского месторождения (Ханкайский угольный бассейн) содержания F в единичных пробах достигают 500 г/т [13, с. 190]. В обогащенных РЗЭ углях Приморья [17–20; 63–66] содержания фтора иногда достигают 1000–2000 г/т [63].

Греция: неогеновые лигниты. По девяти анализам верхнеплиоценовых лигнитов Амунтеон в Северной Греции (семь образцов из обнажений и две пробы товарной продукции ТЭС), среднее содержание фтора повышено и составляет 1028 г/т [51]. Максимальное содержание – 1300 г/т, или 8025 г/т в пересчете на золу. Содержания фтора в золе обнаруживают значимую негативную связь с зольностью: $r(A^d - F_A^d) = -0,95$, что считают указанием на связь фтора с ОВ. Однако такое заключение может быть поставлено под сомнение. Корреляционная связь фтора со стронцием может указывать на вхождение обоих элементов в апатит. Вполне допустимо предположить, что апатита отчего-то оказалось больше в малозольных лигнитах.

Китай. Высокой фтористостью выделяются некоторые китайские угли. Например, среднее геометриче-

ское содержание F в восьми китайских углях намного выше кларкового и составляет 729 (100–3600) г/т [61]. По другим данным, при среднем содержании фтора в китайских углях (по данным 328 анализов) 248 г/т, угли префектуры Фулинь в провинции Сычуань содержат в среднем 866 г/т (до 1488 г/т), а в округе Байочжинь (автономная префектура Ксианьси) – 1411 г/т (до 2350 г/т) [71].

США: карбоновые каменные угли Алабамы. Из 48 аномалий F, зарегистрированных в Базе данных Геологической службы США, насчитывающей в 1995 г. около 13 тыс. анализов, 22 (46%) приходятся на угли месторождения Верриор (Warrior) в Алабаме, расположенного на крайнем юге Аппалачского бассейна. Здесь содержание F достигает 4900 г/т угля. Обогащение этих углей связывают с наложенными гидротермальными процессами [48; 58].

Канада: меловые угли. В меловых каменных углях Британской Колумбии (Канада) содержится довольно много фтора – в среднем по 30 пластам 518 г/т [49].

5. Формы нахождения

Несмотря на недостаточную изученность, можно думать, что формы нахождения фтора в углях с околовларковыми его содержаниями и в углях с повышенными содержаниями F существенно различаются.

В первых возможно присутствие фосфатной, силикатной и органической форм фтора в соизмеримых долях. При этом низкие значения отношения P/F могут указывать не только на присутствие формы $F_{\text{опр}}$, но и на преобладание силикатной формы фтора: в составе гидрослюд [31] или других глинистых минералов. Д. Свейн допускает даже в качестве носителей фтора такие аксессории, как турмалин и топаз (!) [47; 67].

Например, в углях Юты содержания P составляют 70–180 г/т, а содержания F – от 53 до 132 г/т, при колебаниях отношения P/F от 0,7 до 2,0 [34]. Если допустить, что во фтор-апатит входит максимально возможное количество фтора, то содержание такого фосфатного фтора ($F_{\text{фосф}}$) составит $0,2 \cdot P$. Доля территенного силикатного фтора ($F_{\text{глин}}$) можно оценить, допустив, что именно эта фракция остается в золе при высокотемпературном (800°) озолении, а доля $F_{\text{опр}}$ найти по разности между валовым фтором и суммой $F_{\text{глин}} + F_{\text{фосф}}$. Эти грубо-ориентировочные оценки⁴ приводят к выводу, что в углях Юты валовый F представляет собой сумму трех форм, с преобладанием $F_{\text{опр}}$ (% от валового фтора): $F_{\text{фосф}} = 24–28$, $F_{\text{глин}} = 20–25$, $F_{\text{опр}} = 56–47$.

Хотя Р. Финкельман обнаружил микровключения апатита в большинстве из изученных им 79 пластов углей США и других стран, все же общая масса апатита так мала, что апатит никак не может быть реальным носителем фтора в угле. В итоге обстоятельного обсуждения разноречивых данных о формах нахождения F в углях Финкельман заключает: «Проблема формы нахождения F в углях остается нерешенной. Возможно, что этот элемент имеет очень разнообразные формы нахождения: апатиты, флюориты, амфиболы, глинистые минералы и слюды. В конкрет-

⁴ Ибо они сделаны с рядом допущений: а) весь фосфор – фосфатный; б) фосфат имеет состав фтор-апатита с максимальным содержанием фтора; в) в золе (800°C) остается только $F_{\text{глин}}$. На самом деле фосфатов может и не быть, или они будут иного состава; в золе может удерживаться и часть $F_{\text{опр}}$ (при реакции фтора с CaO), равно как и $F_{\text{фосф}}$. Допущения а) и б) завышают оценку $F_{\text{опр}}$, а допущение в) – занижает ее.

ном угле одна из форм может доминировать над прочими» [41, р. 154].

Для углей двух разрезов Кузбасса, как полагают, 87% всего фтора связано с угольным ОВ [23, с. 40]. Эти данные вызывают, однако, некоторое сомнение.

В целом, логично предположить, что доля терригенного фтора $F_{\text{глин}}$ должна быть максимальной в высокозольных углях с обилием гидрослюдистого терригенного материала, доля $F_{\text{фосф}}$ – в зольных углях, обогащенных фосфатами, и доля $F_{\text{опр}}$ – в малофосфористых углях низкой и средней зольности.

5.1. Силикатная форма

В иллитах из каменных углей ФРГ содержится от 600 до 1600 г/т F [31]. В бурых углях Восточной Сибири (разрез «Восточный») при средней зольности 8,34% содержится 550 г/т F. Такое же содержание F найдено и в алевролинистых породах вскрыши, несущих около 5% $C_{\text{опр}}$. Эти породы состоят (в %) из кварца (32), смешанослойных глинистых минералов (27), каолинита (21), полевых шпатов (10), сидерита (4,5), доломита (2), кальцита (1) и магнетита (2,5) [26]. Единственным реальным носителем фтора среди перечисленных могут быть только смешанослойные иллит-монтмориллонитовые минералы, которые, по-видимому, являются продуктом перерождения пирокластики. В то же время равенство содержаний F в углях и породах означает обязательное присутствие в первых существенной доли $F_{\text{опр}}$.

В числе силикатных носителей фтора, кроме гидрослюд, может быть и другая терригенная кластика. Например, в немагнитной фракции низкотемпературной золы пенсильванского пл. Вайнесбург (Западная Вирджиния) было обнаружено более десятка оливково-зеленых зерен роговой обманки, содержащей ~0,2 % F. По мнению Р. Финкельмана, роль этого акцессорного амфиболя в балансе F в данном угле гораздо существеннее, нежели роль значительно более редкого здесь апатита [41, р. 42].

В редком случае контактового метаморфизма, описанного в угольном пласте в штате Колорадо, отмечено накопление F в зоне наиболее прогретого (ококсованного) угля [43].

5.2. Фосфатная форма

О присутствии фтора в составе фтор-апатита судят как по косвенным данным (соотношение P/F), так и аналитически – по результатам селективного выщелачивания. Так, в нижнерейнских бурых углях, содержащих 3–28 г/т F, большая часть F связана с иллитом, но прямая регрессия фтора на зольность имеет свободный член, указывающий на присутствие некоторого количества $F_{\text{опр}}$. Однако в относительно обогащенных фтором малофосфористых углях реальным носителем F может быть и F-апатит. Расчет показывает, что при содержании в золе P_2O_5 2 %, F-апатит может обеспечить содержание F в золе до 170 г/т [31].

Уже первые исследования австралийских углей (1963) показали, что, несмотря на общую позитивную корреляцию F–P, отношение P/F подвержено значительным колебаниям, уклоняясь от величины 4,9 (фтор-апатит) как в большую (до 6,6), так и (реже) в меньшую стороны (до 4,6). Для объяснения значений P/F > 4,9 допускали присутствие, кроме фтор-апатита, также и гидроксил-апатита. Для значений P/F < 4,9 никако-

го объяснения не предлагалось, хотя напрашивается по меньшей мере два: присутствие части F в слюдах и наличие формы $F_{\text{опр}}$. Тогда же было выявлено сильное накопление F и P в высокозольных углистых сланцах (P 1,94–2,03%, F 0,393–0,486%), очевидно, обязанное присутствию F-апатита (отношение P/F 4,9 и 4,7). Как показали эксперименты с австралийскими фторослюдистыми углами, фтор в составе фтор-апатита удается нацело извлечь из угля в ионообменную смолу при нагревании до 80°. Из других фосфатов (Fe, Al) он извлекается хуже, а форма $F_{\text{опр}}$ не извлекается вовсе. Например, из малофосфористого угля пл. «Булли» (Новый Южный Уэльс, A = 6,7%, P = 9400 г/т, F = 100 г/т) ни фосфор, ни фтор не извлекались, а из других углей извлекалось в среднем не более 30% фтора [59].

5.3. Флюоритовая форма

Большой избыток F над P может означать присутствие флюорита, что предполагалось еще Лессингом [54] и допускается в отношении некоторых южноафриканских углей [53]. Теоретически не исключена возможность формирования аутигенного CaF_2 в процессе угольного метаморфизма, когда Ca^{2+} и F^- , освобожденные из ОВ бурого угля, могли бы реагировать. Кроме того, в углях, затронутых процессами гипергенеза, допустимо присутствие эпигенетического флюорита. Если эти процессы реальны, то доля флюоритового фтора ($F_{\text{фл}}$) в бурых углях должна быть ниже, чем в каменных.

Однако теоретически не исключено и сохранение в углях первично-биогенной флюоритовой формы фтора. По свидетельству А.Л. Ковалевского, в так называемых фитошлоках – концентрате фитолитов, выделенных из живых растений, в золе которых содержалось 1–10% фтора, был установлен флюорит в необычайно крупных частицах размером до 0,2–0,5 мм [12, с. 103].

6. Факторы распределения

Распределение F в пределах угольного пласта конкретного месторождения сильнее всего зависит от зольности, а в некоторых высокофтористых углях – и от содержания фосфора (вследствие появления фосфатной формы фтора). Влияние других факторов – петрографического состава угля и положения пробы в колонке пласта – обычно сильно маскируется двумя первыми.

6.1. Влияние зольности

Присутствие фтора в глинистом веществе обуславливает позитивную корреляцию «F в угле – A^d». Такая корреляция отмечалась в углях России, Германии, Испании и США.

Россия: Восточный Донбасс и Иркутский бассейн. По выборке 65 карбоновых углей Восточного Донбасса было получено экспоненциальное уравнение регрессии фтора на зольность:

$$F (\text{г/т}) = 91,03A^d (\%) \times \exp(0,01062A^d, \%)$$

Вычисленное по этому уравнению среднее содержание фтора (107 г/т) хорошо согласуется со средним значением, найденным анализом 240 образцов – 109 г/т [9, с. 111–112].

В Иркутском бассейне было установлено 1,5–2-кратное накопление F (по сравнению с исходным углем) в

отходах углеобогащения, а фракционирование углей Вознесенского месторождения показало накопление F во фракции 1,7–1,8 г/см³ – тем более сильное, чем более зольными были взятые угли. Всё это, а также факты корреляции F с зольностью (Черемховские и Вознесенские угли) привело иркутских химиков к выводу: «фтор в основном связан с минеральной частью угля» [4, с. 747].

Германия: карбоновые угли Рура. Вследствие вхождения фтора в иллит, в каменных углях, содержащих 15–120 г/т F, отмечается сильная корреляция фтора с зольностью, а также с K₂O и Al₂O₃. В золе этих углей содержится 600–900 г/т фтора [31].

Испания: карбоновые угли Астурии. По выборке 69 образцов каменных углей и антрацитов установлена сильная корреляция фтора с зольностью как по рядовым пробам, так и по плотностным фракциям [55]. В низкозольных фракциях (A^d<3%) содержится <100 г/т F, тогда как в высокозольных (A^d>60%) содержание F достигает 800 г/т. Примерно такие же содержания F (700–800 г/т) – в углистых сланцах с зольностью >60%. При этом отношение P/F ниже, чем во фтор-апатите

(где оно равно 4,9), иногда опускаясь до 0,5. Следовательно, фосфатная форма фтора не может быть доминирующей. Линия регрессии «F в угле – A^d» идет из нуля, что означает отсутствие формы F_{opr}. Все эти данные указывают, что главным носителем фтора здесь также является иллит.

Карбоновые каменные угли Центральных Аппалачей. Используя анализы, собранные в Базе данных Геологической службы США [35], мы исследовали связи «A^d, % – F, г/т в угле» и «A^d, % – F, г/т в золе (наш пересчет)». Всего нами было изучено 63 угольных пласта и обработано около 1300 определений F (и несколько меньше – определений P) – по штатам Вирджиния, Западная Вирджиния, Кентукки и Теннесси. Для небольших выборок (5–15 анализов) данные сразу наносились на корреляционные диаграммы, для более многочисленных (больше 20 анализов) – данные предварительно группировались по 2-, 3-, 4- или 5%-ным интервалам зольности с вычислением частных средних содержаний фтора по этим интервалам. В итоге удалось выявить несколько типов связи фтора с зольностью (рис. 2–4 и табл. 1).

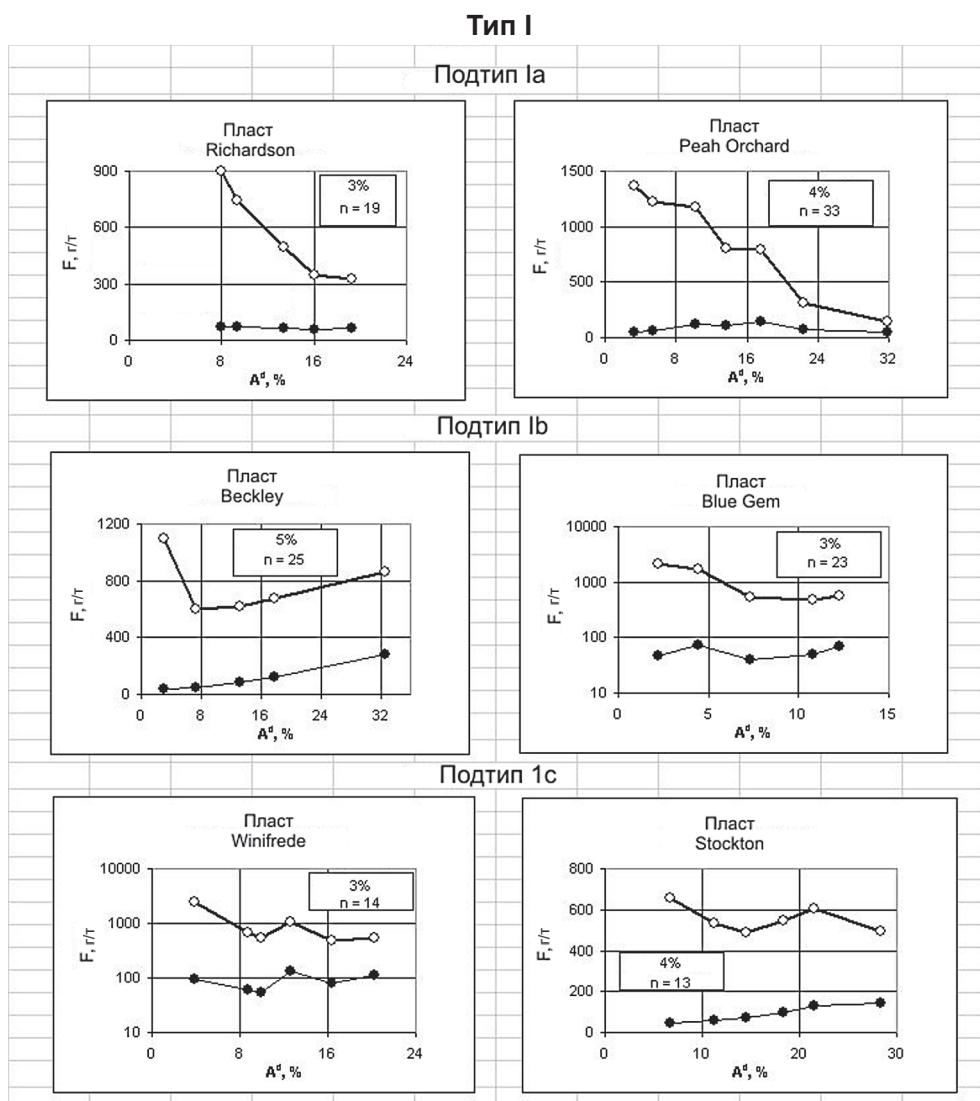
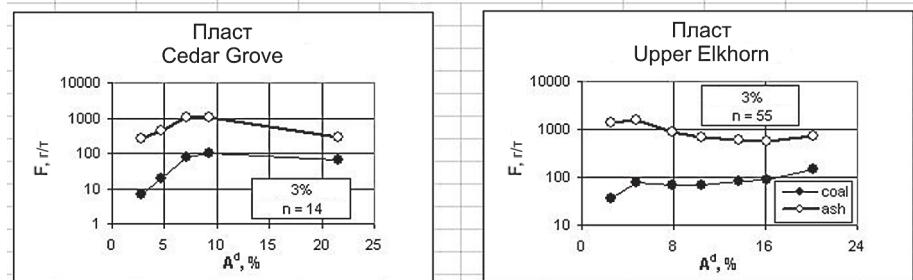
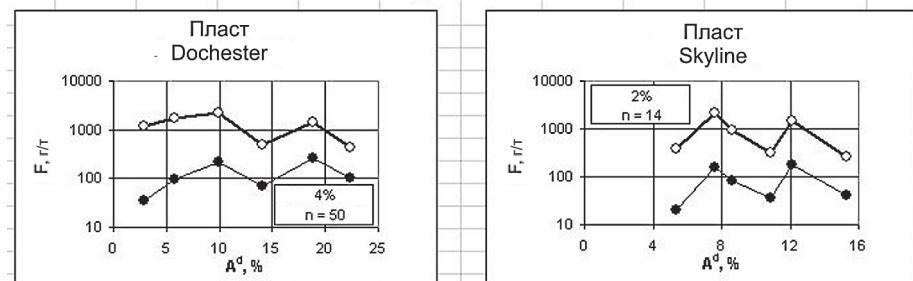


Рис. 2. Каменные угли Центральных Аппалачей. Соотношения «Зольность – F в угле» (черные кружки), «Зольность – F в золе» (пустые кружки). Связь типа I, три подтипа: 1a (Кентукки); 1b (Западная Вирджиния слева и Кентукки справа); 1c (Западная Вирджиния). В рамках указаны шаг усреднения (%) и число выборок (n). Пояснения см. в табл. 1.

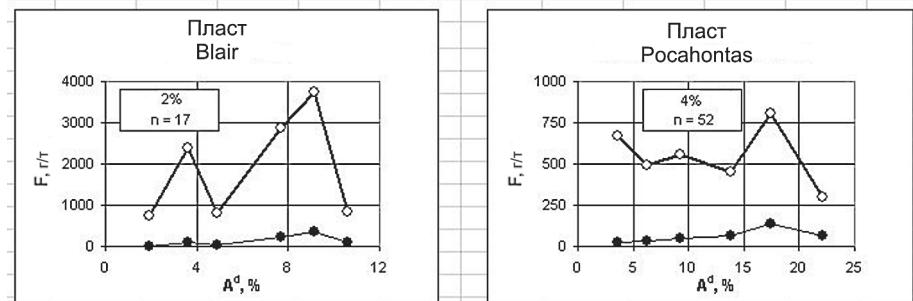
Тип II
Подтип IIa



Подтип IIb



Подтип IIc



Подтип IId

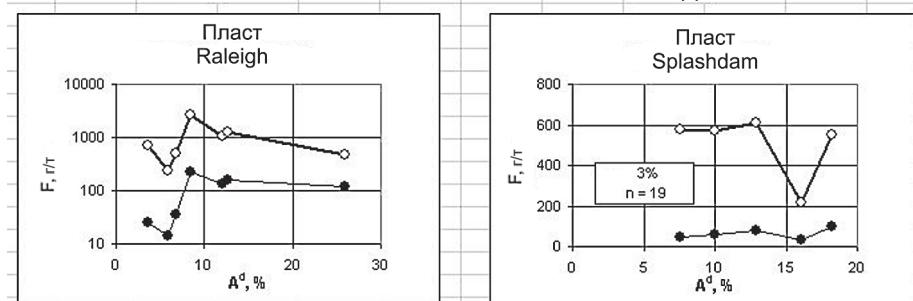


Рис. 3. Каменные угли Центральных Аппалачей. Соотношения «Зольность – F в угле» (черные кружки), «Зольность – F в золе» (пустые кружки). Связь типа II, пять подтипов: IIa (Западная Вирджиния слева, Кентукки справа); IIb (Вирджиния слева, Кентукки справа); IIc (Вирджиния слева, Западная Вирджиния справа); IIId (Западная Вирджиния); IIe (Вирджиния). Обозначения см. на рис. 2. Пояснения см. в табл. 1.

Подтип IIIa

Тип III

Подтип IIIb

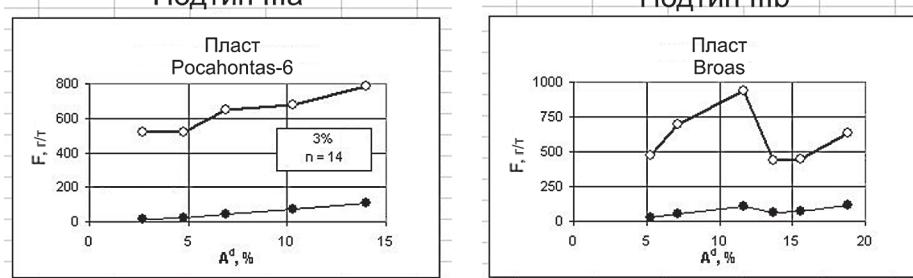


Рис. 4. Каменные угли Центральных Аппалачей. Соотношения «Зольность – F в угле» (черные кружки), «Зольность – F в золе» (пустые кружки). Связь типа III, два подтипа: IIIa (Западная Вирджиния); IIIb (Кентукки). Обозначения см. на рис. 2. Пояснения см. в табл. 1.

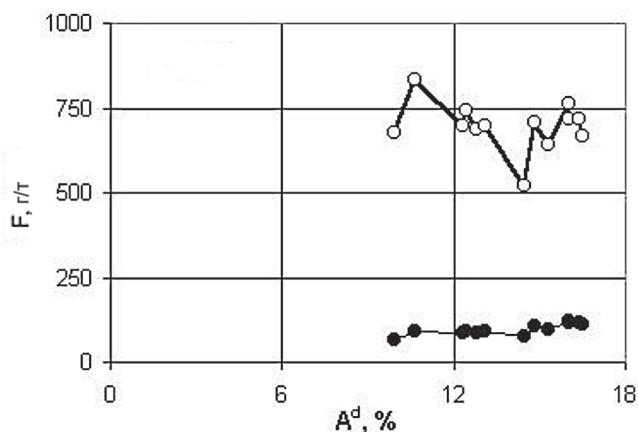


Рис. 5. Связь между зольностью и содержанием F в угле и золе (пересчет) в углях Иллинойского бассейна, используемых в качестве топлива на ТЭС. Обработаны данные из диссертации А. Вонга [70], любезно предоставленные автором.

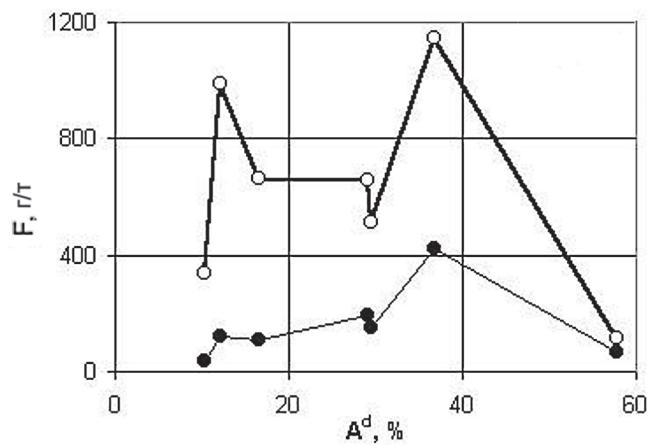


Рис. 6. Связь между зольностью и содержанием F в угле и золе (пересчет) в углях месторождения Vermillion Creek. Обработаны данные Дж. Хатча, 1987 г. [50].

Очевидно, что тип связи фтора с зольностью определяется соотношением трех главных форм нахождения фтора в угле: $F_{\text{опр}}$, $F_{\text{си}}$, и $F_{\text{фосф}}$. Если доминирует форма $F_{\text{опр}}$, то возникает связь типа I, если вклады $F_{\text{опр}}$ и $F_{\text{си}}$, или $F_{\text{опр}}$ и $F_{\text{фосф}}$ соизмеримы, то наиболее характерной оказывается связь типа II. Лишь очень редко наблюдается связь типа III. Она возникает при преобладании неорганического фтора, притом таком, когда рост зольности сопровождается ростом содержания фтора в золе.

Карбоновые угли Иллинойского бассейна. На двух ТЭС в Кентукки сжигают смесь пенсильванских каменных углей с углами из западного Кентукки и Индианы. Данные, взятые нами из диссертации Вонга [70], показывают некоторую корреляцию фтора с зольностью для товарных углей, опробованных на ТЭС в 1978 г. (рис. 5). Если сравнивать полученную зависимость с вышеупомянутыми для аппалачских углей (ср. рис. 3), то ее можно квалифицировать как разновидность типа II, а именно – подтип IIe.

США: эоценовые лигниты бас. Грин Ривер. На месторождении Вермиллион Крик [50] наблюдается сложное соотношение фтора с зольностью (рис. 6):

максимум фтора в зольном угле, но не в самом высокозольном. Такая картина, как известно, типична для так называемых углефильных элементов [28] и означает, что элемент имеет две или больше формы нахождения. Используя нашу Аппалачскую типизацию (ср. рис. 3) такую связь можно аттестовать как подтип IIc.

6.2. Содержание фосфора

В углях с повышенным содержанием фосфора может наблюдаться позитивная корреляция F–P, впервые отмеченная Кроссли еще в 1946 г. для британских углей [37]. Тем не менее, такая корреляция довольно редка. Например, в высокофосфористых (3,45% P) пермских углях Квинсленда в Австралии фтора действительно много (7360 г/т), но отношение P/F составляет 7,9, т.е. гораздо выше, чем во фтор-апатите. В других фосфористых углях отношение P/F колеблется от 2,06 (Новый Южный Уэльс) до 10,2 (Южная Австралия) [40]. Заметим также, что отклонение величины P/F от фтор-апатитового значения может объясняться присутствием фосфатов, обедненных фтором – таких, например, как Al- или Fe-фосфатов, а также Sr, Ba, REE-фосфатов, известных в некоторых углях.

6.3. Положение угля в колонке пласта

На буровоугольных месторождениях Восточной Германии фтор обогащает углисто-глинистые пачки, а также углистые глины в кровле и подошве угольного пласта [39]. В суббитуминозных меловых углях Альберты в Канаде (шахта Highvale Mine) на фоне содержаний F 31–97 г/т отмечены небольшие аномалии на уровне 116–142 г/т. Все они приурочены к высокозольным углам и/или (в одном из пластов) к верхней части пачки [45, р. 62]. Эта картина вертикального распределения фтора весьма напоминает таковую для фосфора. Давно установлено [30, с. 127–129], что в диагенезе фосфор двигался из захороненного торфяного пласта к ближайшему щелочному барьеру в кровле или почве пласта (или к внутриваловому пачки). Здесь фосфор фиксировался в минеральной форме алюмофосфатов. Очевидно, что аналогичный процесс можно допускать и для фтора.

7. Вопросы генезиса

Четких закономерностей генезиса F в углях пока не выявлено. Можно лишь предполагать, что образование фтороносных углей контролировалось в основном факторами угленакопления и диагенеза, так как F, подобно бору, талассофилен и, подобно фосфору, способен к энергичным миграциям в кислых средах. Слабая изученность реального распределения геохимии F в углях заставляет прибегать к аналогиям и предположениям.

Экспериментальные данные о возможности поглощения F торфами нам неизвестны, однако в водах зоны гипергенеза установлена корреляция F и ОВ, которую связывают с формированием органоминеральных соединений фтора. Отмечали также частичное осаждение F с органоминеральными гелями в иллювиальном горизонте подзолистых почв [15, с. 206–207]. Может быть, похожие процессы можно привлечь для истолкования накопления F в высокозольных углях и углистых глинах?

Факты корреляции фтора и фосфора, обязанной

Типизация связей «фтор – зольность» на материале карбоновых каменных углей Центральных Аппалачей

Таблица 1

Типы	Характеристика связей	Угольные пласти	Примечание: корреляция фтора и фосфора
Тип I. Содержания фтора в золе наименее зольных углей – гораздо выше, чем в золе более зольных углей. Содержания фтора в угле либо не коррелируются с зольностью, либо показывают позитивную корреляцию. Можно выделить три подтипа:			
Подтип Ia	Содержания F в золе монотонно и резко убывают с ростом зольности; содержания F в угле либо не коррелируются с зольностью, либо коррелируются – как линейно, так и нелинейно (с промежуточными экстремумами).	Кентукки – Richardson, Peach Orchard	Не наблюдается корреляции “F – P”
Подтип Ib	Содержания F в золе с ростом зольности сначала быстро убывают, затем снова нарастают, но далее не достигают значений для малозольных углей; содержания F в угле в общем показывают линейную (и реже нелинейную) позитивную корреляцию с зольностью.	Теннесси – Big Mary; Западная Вирджиния – Beckly, Sewell (также и в Вирджинии); Кентукки – Fire Clay, Blue Gem, Jellico, Hazard.	Более 50% пластов показывают позитивную корреляцию “F – P”
Подтип Ic	Содержания F в золе с ростом зольности показывают картину, сходную с подтипом Ib, но с промежуточным максимумом на среднезольных; содержания F в угле в общем показывают нелинейную позитивную корреляцию.	Вирджиния – Upper Banner, Love; Западная Вирджиния – Stockton, Campbell Creek, Eagle, Winifrede, Bens Creek, Coalburg, Pocahontas-4 (также и в Вирджинии); Кентукки – Lily, Hazard-7, Nameless, Alma (также и в Западной Вирджинии).	40% пластов показывают позитивную корреляцию “F – P”
Тип II. Содержания фтора в золе малозольных углей лишь несколько выше (или даже не выше), чем в золе углей высокозольных, но проходят через максимум в золах углей средне- или высокозольных. Содержания фтора в угле либо не коррелируются с зольностью, либо показывают нелинейную позитивную корреляцию. Можно выделить пять подтипов:			
Подтип IIa	Содержания F в золе с ростом зольности слабо убывают и проходят через один максимум на золах среднезольных углей; содержания F в угле в общем показывают нелинейную позитивную корреляцию.	Вирджиния – Lions, Kennedy, Clintwood; Западная Вирджиния – Cedar Grove, Fire Creek; Кентукки – Hindman, Upper Elcorn, Fire Clay Reader.	Пласт Clintwood включен условно, он характеризуется резкой аномалией фтора – 2,75% в золе, при зольности 3,2%. Только пласт Fire Clay Reader показывает “F – P”
Подтип IIb	Содержания F в золе с ростом зольности слабо убывают и проходят через два максимума на средне- и высокозольных углях, причем первый более сильный. Содержания F в угле либо не коррелируются с зольностью, либо показывают нелинейную позитивную корреляцию.	Вирджиния – Dorchester; Западная Вирджиния – Pearless; Кентукки – Skyline, Manchester, Amburge, Princess 3-9, Upper Peach Orchard.	Два пласта из семи изученных показывают позитивную корреляцию “F – P”
Подтип IIc	Содержания F в золе изменяются аналогично подтипу IIb, но второй максимум более сильный, чем первый. Содержания F в угле либо не коррелируются с зольностью, либо показывают нелинейную позитивную корреляцию.	Вирджиния – Jewel; Западная Вирджиния – Blair, Pocahontas-3 (также и в Западной Вирджинии).	Два пласта из трех изученных показывают позитивную корреляцию “F – P”
Подтип IId	Содержания F в золе с ростом зольности слабо убывают, проходя абсолютный минимум на низкозольных углях. Содержания F в угле не коррелируются с зольностью.	Единственный пример: Little Raley в Западной Вирджинии	
Подтип IIe	Содержания F в золе с ростом зольности слабо убывают, проходя абсолютный минимум на высокозольных углях. Содержания F в угле не коррелируются с зольностью.	Единственный пример: Splashdam в Вирджинии	
Тип III: Содержания фтора в угле с ростом зольности нарастают (что вполне нормально); но и содержания фтора в золе с ростом зольности также растут, что весьма необычно. Можно выделить два подтипа:			
Подтип IIIa	Содержания F в золе с ростом зольности монотонно растут.	Единственный пример: Pocahontas-6 в Западной Вирджинии	
Подтип IIIb	Содержания F в золе с ростом зольности проходят через промежуточный максимум.	Единственный пример: Broath в Кентукки	

вхождению фтора в фосфат, позволяют предполагать, что F, подобно фосфору, также был подвижен в диагенезе.

Важной особенностью фтора является его талассофильность: его средняя концентрация в морской воде (1,3 мг/л) на один–два порядка выше, чем в речных водах гумидных ландшафтов (0,01–0,2 мг/л) [15]. Поэтому, подобно бору, содержания F в углях могут зависеть от фациальной обстановки угленакопления – быть выше в паралических углях, нежели в лимнических. Во всяком случае, этому не противоречат сравнительно высокие содержания F в углях Донбасса [6]. В Южной Греции отмечено относительное накопление F (132–258 г/т) в плейстоценовых (Мегалополис, Пелопоннес) и плиоценовых (Пелопоннес, Калаврита) лигнитах. Это считают указанием на паралическую обстановку торфонакопления (альтернатива – воздействие соленых вод в эпигенезе) [44].

Наконец, присутствие F в вулканических экскавациях может оказаться на накоплении F в углях с заметной примесью пирокластики. Во всяком случае, китайские исследователи именно этому фактору придают решающее значение. Например, высокая фтористость пермских углей ЮЗ Китая напрямую связывается ими с синхронными излияниями базальтов Эмейшан. Более того, они полагают, что главное значение в накоплении такими углами фтора имело поглощение его растительностью из воздуха (т.е. биогенная генетическая фракция $F_{\text{био}}$) [71].

Все эти идеи правдоподобны, но недостаток данных делает их пока предположительными.

8. Поведение фтора при сжигании углей

В процессе сжигания углей образуется летучее соединение HF, уходящее в дымовые газы. Количество фтора, которое ресорбируется на частицах зольного уноса, будет очень сильно зависеть от содержания CaO, способного связать фтор в форме CaF_2 .

При сжигании на ТЭС углей Иркутского бассейна со средним содержанием 0,08% F, до 9/10 всего F уходит с дымовыми газами, и в золе остается только 0,02–0,01% F. Однако при полукоксации практически весь фтор остается в полуракке и начинает отгоняться только при нагреве выше 1000 °C; так, при прокаливании угольного полуракка до 1200 °C остается 25% исходного количества фтора, а углистого аргиллита – 40% [22, с. 398].

8.1. Распределение F между золошлаками и уносами

Даже при сжигании углей в циклонных топках фтор полностью улетучивается в виде HF и лишь частично ресорбируется на зольном уносе. В уносе от сжигания русских углей отмечали до 1100 г/т F, что заметно выше, чем в нормальной лабораторной золе (600–900 г/т). Здесь фтор входит в состав силикатных шариков, хотя точная минеральная форма его нахождения установлена не была. Однако при сжигании рейнских бурых углей, вследствие высокого содержания в них Ca, фтор на 3/4 остается в шлаке, но и в зольном уносе его концентрации достигают 2200 г/т. В отличие от каменных углей, здесь главной формой фтора является CaF_2 . Общая закономерность достаточно очевидна: F улетучивается тем сильнее, чем выше температура дымовых газов [31].

В зольных отходах Ново-Иркутской ГРЭС, сжигающей юрские бурые угли Азейского месторождения, установлены околокларковые содержания F, которые распределяются следующим образом [2, с. 106]:

Зольные отходы	F (г/т)
шлак форкамеры	300
зольный унос на электрофильтрах (3 зоны)	400–630
золоотвал	440

Таким образом, фтор в отходах почти не фракционируется и может обогатить зольный унос в сравнении со шлаком не более чем вдвое.

При валовом содержании F в складированных щелочных уносах крупной теплоэлектростанции Mojave (вблизи г. Bullhead, Аризона) равном 70 г/т, он следующим образом распределен (г/т) по размерным фракциям (мкм):

$$72 \text{ г/т} (>250) \rightarrow 66 (250–105) \rightarrow 68 (105–53) \rightarrow 83 (<53)$$

Следовательно, и в этих щелочных уносах F заметно не фракционируется [60].

9. Вопросы экологии

Атмосферная эмиссия фтора и его высокая химическая активность могут создавать некоторые экологические проблемы при сжигании углей.

9.1. Атмосферная эмиссия фтора

Энергетические каменные угли Австралии и США, импортируемые в Нидерланды, имеют среднюю зольность 11% и среднее содержание F 80 г/т (или 727 г/т в пересчете на золу). По 16 сериям анализов, охвативших все нидерландские ТЭС с пылеугольной схемой сжигания, наблюдается следующее распределение концентраций Р в технологической цепочке [57] (г/т):

727 (зола исходного угля) \rightarrow 55 (золошлак) \rightarrow 127 (уносы с четырех полей электрофильтров, с медианным диаметром частиц от 22 до 3 мкм) \rightarrow 1090 (эмитированный тончайший унос, три фракции с медианным диаметром от 3 до <0,3 мкм).

Таким образом, фтор отгоняется из угля, обедня зольные отходы, но обогащает тончайшие уносы; это доказывает его конденсацию из газовой фазы и частичную твердофазную эмиссию. В дальнейшем, при очистке дымовых газов в системе влажных скрубберов, удается больше чем наполовину снизить эмиссию фтора [57].

Как видно на примере сжигания углей ФРГ [36], твердофазная эмиссия F (с зольным уносом, проскочившим электрофильтры) зависит от марки угля – в бурых углях коэффициент обогащения тончайшей фракции уноса гораздо ниже, чем в каменных (4,6 против 12–14), а в последних почти не зависит от способа сжигания. Здесь содержания F составляют 2307–2548 г/т против 165–196 г/т в уловленных уносах. Для бурых углей соответствующие цифры равны 1144 и 249 г/т F. Это косвенное свидетельство того, что формы нахождения фтора в бурых и каменных углях ФРГ существенно различаются.

9.2. Вредность и токсичность

Фтор является вредной примесью, ибо присутствие его в углях осложняет процессы сжигания и технологического передела углей, приводя к коррозии керамических наполнителей в скрубберах и отложению кремнезема⁵ на более холодных частях установок, обогреваемых топочными газами. По старым данным Кроссли [37], коррозия скрубберов происходила даже при кларковых содержаниях F в углях 120–140 г/т, что для углей Великобритании с модальными содержаниями F <40 г/т [69] считалось уже аномально высоким.

При сжигании угля могут образоваться высокотоксичные соединения CaF_2 , SiF_4 и Na_2SiF_6 , содержание которых по санитарным нормам не должно в воздухе населенных пунктов превышать 0,005–0,03 мг/м³ в пересчете на F. Уровнем опасных содержаний F в питьевых водах (выше которого уже может развиваться флюороз) считают 2 мг/л – почти как в морской воде [15, с. 210].

Согласно российскому Справочнику [1], устанавливаются нормы разовой и среднесуточной концентрации соединений фтора в атмосферном воздухе населенных мест, соответствующие 2-му классу опасности, а также содержания фтора в воде (все – в пересчете на F):

Атмосферный воздух населенных мест, газообразные соединения (HF, SiF_4):
разовая концентрация.....0,02 мг/м³
среднесуточная концентрация.....0,005 мг/м³

То же, хорошо растворимые соединения (NaF, гексафторсиликат натрия):
разовая концентрация.....0,03 мг/м³
среднесуточная концентрация.....0,01 мг/м³

Плохорасторимые неорганические фториды (AlF₃, CaF_2 , гексафторалюминат натрия):
разовая концентрация.....0,2 мг/м³
среднесуточная концентрация.....0,03 мг/м³

Вода питьевого и культурно-бытового назначения: F (и в соединениях).....1,5 мг/л

В 1986 г. в Китае был описан случай флюороза в одной из деревень, жители которой для коксования и печного отопления использовали уголь с содержаниями 170–1026 г/т F [38]. Последующие публикации показали всю серьезность этой проблемы, когда были обнародованы данные о необыкновенно высоком уровне заболеваний эндемическим флюорозом зубов и костей скелета в Южном и Юго-Восточном Китае. Эндемический флюороз был зафиксирован на территории 14 провинций с населением 30 млн человек, из которых больных оказалось больше половины.

Специальное исследование показало, что содержания фтора в горных породах, почвах и водах данного региона не отличались от других провинций. Причиной флюороза оказалась сушка риса в помещениях, отапливаемых углем – в открытых жаровнях без дымоходов. Сжигаемые угли содержали до 2000 г/т фтора; рис жадно поглощал фтор из воздуха,

и тем сильнее, чем выше была начальная влажность зерна. Так, после трехдневной сушки в зерне с влажностью около 21% содержалось 6,1 г/т F; после высушивания в течение 210 дней влажность снизилась до 12,4%, а содержание F увеличилось до 130 г/т. Такая же по времени просушка зерна в помещениях с дровяным отоплением, при сопоставимой влажности (13,7%), дает содержание в нем F только 2,5 г/т. Анализы воздуха в помещениях, отапливаемых углем, показали содержания F до 143,5 мкг/м³ [71].

Заражение поверхностных вод фтором

В водах прудов-отстойников на 11 болгарских ТЭС содержание F достигает 13,3 мг/л (ТЭС Бобов Дол), что на два порядка превышает кларк F в поверхностных водах [33] и более чем в 25 раз – европейскую ПДК, составляющую 0,5 мг/л F [68].

Типовой интервал содержания F в складированных уносах Великобритании составляет от 0 до 200 г/т. Экспериментальное выщелачивание уносов показало содержание F 0,2–2,3 мг/л [62]. Как видим, эти содержания также могут превышать ПДК для воды.

10. «Порог токсичности» F в углях

Минимальная опасная концентрация F (порог токсичности) составляет, согласно российскому нормативу 1996 г., 500 г/т [24, с. 15], что по мнению А.Я. Кизильштейна не имеет научного обоснования [10]. С таким мнением следует согласиться. Например, в Восточной Германии описаны факты гибели пчел в окрестностях ТЭС, работающей на бурых углях, содержавших не более 178 г/т фтора [39].

11. Обогащение угля и очистка дымовых газов

Низкая углефильность фтора ведет к доминации в углях минеральной формы F_{min} в основном в составе глинистого вещества. И лишь в высокофосфористых углях можно ожидать и заметного вклада фосфатной формы фтора. Это значит, что обогащение угля по золе должно быть эффективным средством снижения содержания в нем фтора. Например, в знаменитом пенсильванском пласте Upper Freeport фтор содержится в основном в составе глинистого вещества и, как полагает Р. Финкельман, мог бы примерно на 50% удаляться при промышленном обогащении угля. В лабораторных экспериментах удавалось снизить содержание F даже на 78% [42].

Очистка дымовых газов во влажных скрубберах, направленная на снижение уровня концентраций оксидов серы и азота, должна, как показывают материалы по голландским ТЭС [57], существенно снижать и содержание в них фтора.

Выводы

1. Кларк F для бурых и каменных углей составляет 85 ± 7 и 90 ± 6 г/т. При среднем зольном кларке фтора 605 г/т и при кларке осадочных пород 470 г/т, коэффициент углефильности фтора оказывается чуть больше единицы. Таким образом, фтор в среднем является умеренно углефильным элементом.

2. Тем не менее, существуют угли, на целый порядок обогащенные фтором против кларка. Обычно это либо высокозольные угли и углистые сланцы, либо высоко-

⁵ В результате цепочки реакций: $\text{HF} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 \rightarrow \text{SiO}_2$.

фосфористые, причем оба эти признака часто сочетаются. Это и некоторые другие данные указывают на известное сходство геохимии фтора и фосфора в углях, и в частности, по-видимому, на вынос фтора при диагенезе торфяного ОВ в окколоугольные породы.

3. В углях возможно присутствие не менее трех форм фтора: фосфатной, силикатной и органической. Предполагается, что в высокозольных углях доминирует $F_{\text{сил}}$, в высокофосфористых – $F_{\text{фосф}}$, а в обычных углях с умеренной зольностью и кларковыми фосфористостью и фторностью – $F_{\text{опр}}$. О конкретном виде формы $F_{\text{опр}}$ ничего не известно; возможно, это (по аналогии с фосфором) фтор, связанный с золообразующими элементами сорбционной золы (Ca^+), а не с самим угольным ОВ. Вопрос о присутствии в углях аутигенного CaF_2 и о возможном вкладе этой формы в валовое содержание фтора пока также неясен; эта проблематичная форма может иметь генетическую связь с $F_{\text{опр}}$ (быть продуктом минерализации последней).

4. В большинстве углей отмечается позитивная корреляция содержаний фтора в угле с зольностью – как линейного, так и нелинейного вида. Что касается связей «зольность – содержание фтора в золе», то чаще всего отмечается общая негативная корреляция (т.е. обогащение фтором зол наименее зольных углей), но осложненная одним или двумя промежуточными максимумами на золах углей средней или высокой зольности. Эти выводы удалось получить в результате статистической обработки около 1300 анализов каменных

углей Центральных Аппалачей, взятых нами из Базы данных по углям США, составленной Геологической службой США.

5. Четких закономерностей генезиса F в углях пока не выявлено. Можно лишь предполагать, что образование фтороносных углей контролировалось в основном факторами угленакопления и диагенеза, так как F, подобно бору, талассофилен и, подобно фосфору, способен к энергичным миграциям в кислых средах. Одним из факторов сингенетического накопления фтора в углях мог быть субсинхронный угленакоплению вулканизм (пример – некоторые германские угли Приморья в России). В то же время аномалии фтора в углях Китая и США (Алабама) скорее всего связаны с наложенными гидротермальными процессами – синхронными с метаморфизмом углей или постметаморфическими.

6. Изучение геохимии F в углях имеет существенное экологическое значение вследствие токсичности F и его соединений, возникающих при промышленном использовании углей, а также по причине вредного воздействия F на аппаратуру. Поэтому первостепенную важность приобретает изучение форм нахождения F в углях, определяющих его распределение в продуктах сжигания и коксования углей.

7. На данной стадии изученности фтора в углях уже очевидно, что простейшим и довольно эффективным средством снижения экологической опасности от эмиссии фтора при сжигании углей является предварительное обогащение углей по зольности.

Литература

1. Беляев М.П., Гнеушев М.И., Глотов Я.К., Шамов О.И. Справочник предельно-допустимых концентраций вредных веществ в пищевых продуктах и среде обитания. – М.: Госстандарт, 1993. – 120 с.
2. Бойко С.М., Сутурин А.Н. Геохимия промышленных зол углей Азейского месторождения и проблемы их утилизации // Геол. и геофиз. 1994, т. 35, № 2. – С. 100–108.
3. Быкадоров В.С., Вялов В.И., Подкаменный А.А., Шибанов В.И. Улугхемский бассейн и другие бассейны Республики Тыва // Угольная база России. Т. III. Угольные бассейны и месторождения Восточной Сибири. Южная часть. – М.: ООО Геоинформмарк, 2002. – С. 270–363.
4. Вязова Н.Г., Крюкова В.Н., Курбатова А.И., Андрулайтис Л.Д. Распределение фтора в углях месторождений Сибири // Геохимия, 1989, № 5. – С. 744–747.
5. Григорьев Н.А. Среднее содержание химических элементов в горных породах, слагающих верхнюю часть континентальной коры // Геохимия, 2003, № 7. – С. 785–792.
6. Гуляева Л.А., Иткина Е.С. Галогены и ванадий, никель и медь в углях // Геохимия, 1962, № 4. – С. 345–355.
7. Евтухович И.Л., Лукашев О.В. Геохимия фтора в зоне гипергенеза Беларуси. – Минск: БГУ, 2001. – 210 с.
8. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник. Кн. 2. Главные р-элементы. – М.: Недра, 1994. – 303 с.
9. Кизильштейн Л.Я. Экогохимия элементов-примесей в углях. – Ростов н/Д: СК НЦ ВШ, 2002. – 296 с.
10. Кизильштейн Л.Я., Шпицглаз А.Л., Петретьюко А.Г., Левченко С.В. Оценка уровня опасных концентраций токсичных элементов в углях и прогнозирование состояния воздушного бассейна в районах ТЭС по материалам геологоразведочных работ // Международный геологический конгресс. 27 сессия. Докл. советских геологов. Т. 17, секц. 17. Инженерная геология и геологическая среда. М.: ВИМС, ВНИГРИуголь, 1989. – С. 154–163.
11. Клер В.Р. Концентрации малых элементов в углях и угленосных формациях / В.Р. Клер, В.Ф. Ненахова, Ф.Я. Сапрыкин и др. Металлогения и геохимия угленосных и сланцеводержащих толщ СССР. Закономерности концентрации элементов и методы их изучения. – М.: Наука, 1988. – С. 67–142.
12. Ковалевский А.Л., Прокопчук С.И. Биолиты в растениях и их роль в геохимии зоны гипергенеза // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза: Междунар. симпоз., посвящ. памяти проф. А.И. Перельмана (Москва, Россия: 25–29 окт. 1999). Тезисы докл. – М: 1999. – С. 101–104.

13. Медведев Я.В., Седых А.К., Челпанов В.А. Ханкайский угольный бассейн // Угольная база России. Т. V. Кн. 1. Угольные бассейны и месторождения Дальнего Востока (Хабаровский край, Амурская область, Приморский край, Еврейская А.О.) – М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1997. – С. 174–220.
14. Осокин П.В. О распределении элементов-примесей в углях Северной Монголии и Южного Забайкалья // Литол. и полезн. ископ., 1993, № 2. – С. 113–119.
15. Перельман А.И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. – М.: Недра, 1972. – 288 с.
16. Седых А.К. Угловский угольный бассейн // Угольная база России. Т. V. Кн. 1. Угольные бассейны и месторождения Дальнего Востока (Хабаровский край, Амурская область, Приморский край, Еврейская А.О.) – М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1997. – С. 115–174.
17. Середин В.В. О новом типе редкоземельного оруденения кайнозойских угленосных впадин // Докл. АН СССР, 1991, т. 320, № 6. – С. 1446–1450.
18. Середин В.В. «Редкоземельные» угли Приморья и критерии их промышленной оценки // Ресурсный потенциал тверд. горюч. ископ. на рубеже XXI века. Тез. докл. X Всерос. угольн. совещ. – Ростов-на-Дону, 1999. – С. 155–156.
19. Середин В.В. Металлоносность углей: условия формирования и перспективы освоения // Угольная база России. Т. VI, гл. 15. – М.: Геоинформмарк, 2004. – С. 453–518.
20. Середин В.В., Шпирт М.Я. Редкоземельные элементы в гуминовом веществе металлоносных углей // Литол. и полезн. ископ., 1999, № 3. – С. 281–286.
21. Трухин Ю.П. Геохимия современных гидротермальных процессов и перспективные геотехнологии. – М.: Наука, 2003. – 376 с.
22. Ханхареев С.К., Адмакин Л.А., Суслова М.Г. и др. Иркутский бассейн и угольные месторождения Предбайкалья // Угольная база России. Т. III. Угольные бассейны и месторождения Восточной Сибири. Южная часть. – М.: ООО Геоинформмарк, 2002. – С. 363–475.
23. Хрусталева Г.К., Андрианова Т.П., Медведева Г.А. и др. Геологические аспекты производства жидкого топлива из углей. – М.: ЗАО Геоинформмарк, 2001. – 55 с. (Геология, методы поисков и оценки месторождений топливно-энергетического сырья. Обзор).
24. Ценные и токсичные элементы в товарных углях России. Справочник / Ю.Н. Жаров, Е.С. Мейтов, И.Г. Шарова и др. – М.: Недра, 1996. – 239 с.
25. Шишкина О.В., Павлова Г.А., Быкова В.С. Геохимия галогенов в морских и океанских осадках и иловых водах. – М.: Наука, 1969. – 117 с.
26. Шпирт М.Я., Володарский И.Х., Зекель Л.А. Закономерности поведения малых элементов в процессах переработки углей // Росс. хим. ж., 1994, т. 38, № 5. – С. 43–47.
27. Шпирт М.Я., Клер В.Р., Перциков И.З. Неорганические компоненты твердых топлив. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
28. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Неорганическое вещество углей. – Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – 422 с.
29. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 655 с.
30. Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Мерц А.В. Элементы-примеси в ископаемых углях. – Л.: Наука, 1985. – 239 с.
31. Beising R., Kirsch H. Das Verhalten des Spurenelementes Fluor aus fossilen Brennstoffen bei der Verbrennung // VGB Kraftwerkstechnik, 1974, Jg. 54, H. 4, S. 268–286.
32. Bouška V., Pešek J. Quality parameters of lignite of the North Bohemian Basin in the Czech Republic in comparison with the world average lignite // Int. J. Coal Geol., 1999, vol. 40, № 2–3. – P. 211–235.
33. Bowen H.J.M. Environmental Chemistry of the Elements. – N. Y.: Academic Press, 1966. – 333 pp.
34. Bradford H.R. Fluorine in Western coals // Mining Eng., 1957, vol. 9, № 1. P. 78–79.
35. Bragg L.J., Oman J.K., Tewalt S.J. et al. US Geological Survey Coal Quality (COALQUAL) Database: Version 2 // U.S. Geol. Surv. Open-File Rep., 1997, № 97–134, CD-ROM.
36. Brumsack H., Heinrichs H., Lange H. West German coal power plants as sources of potentially toxic emissions // Environ. Technol. Lett., 1984, vol. 5, № 1. – P. 7–22.
37. Crossley H.E. The inorganic constituents of coal: occurrence and industrial significance // Inst. Fuel, London, Bull., 1946, Dec.. – P. 57–60, 67.
38. Dai G., Wang Z., Tao Y. et al. Investigation of fluorosis caused by burning coal // Zhonghua Yufangyixue Zazhi, 1986, vol. 20. – P. 217–219.
39. Dässler H.-G., Börtitz S., Auermann E. et al. Über den Fluorgehalte von Braunkohlen der DDR // Z. Angew. Geol., 1973, Bd. 19, H. 9. – S. 447–449.
40. Durie R.A., Schafer H.N.S. The inorganic constituents in Australian coals. IV. Phosphorus and fluorine – their probable mode of occurrence // Fuel, 1964, vol. 43, № 1. P. 31–41.
41. Finkelman R.B. Modes of occurrence of trace elements in coal. – Ph. D. Dissertation – College Park: Dept. Chem., University of Maryland, 1980. – 302 pp.
42. Finkelman R.B. Hazardous trace elements in coal: Can we rely on modes of occurrence information to predict their removal? // Proceedings of the Tenth International Pittsburgh Coal Conference (Ed. S.-H. Chiang). – Pittsburgh: Pittsburgh Univ., 1993. – P. 311–313.
43. Finkelman R.B., Bostick N.H., Dulong F.T. Influence of an igneous intrusion on the element distribution of a bituminous coal from Pitkin County, Colorado // Ninth Ann. Meet. Soc. Org. Geochem. (University Park, Pa: July 23–24). Abstr. Progr., 1992. – P. 112–114.
44. Foscolos A.E., Goodarzi F., Koukouzas C.N., Hatziyannis G. Reconnaissance study of mineral matter and trace elements in Greek

- lignites // *Chem. Geol.*, 1989, vol. 76, № 1/2. – P. 107–130.
45. *Gentzis T., Goodarzi F.* Enrichment and depletion of elements in a subbituminous coal and in its 120°C, 400°C, and 800°C ashes // *Energy Sources*, 1995, vol. 17, № 1. – P. 41–55.
46. *Godbeer W.C.* Results for fluorine in coals and other reference materials // *Geostand. Newslett.*, 1987, vol. 11, № 2. – P. 143–145.
47. *Godbeer W.C., Swaine D.J.* Fluorine in Australian coals // *Fuel*, 1987, vol. 66, № 6. – P. 794–798.
48. *Goldhaber M.B., Hatch J.R., Pashin J.C. et al.* Anomalous arsenic and fluorine concentrations in Carboniferous coal, Black Warrior Basin, Alabama: Evidence for fluid expulsion during Alleghanian thrusting // *Geol. Soc. Amer. Ann. Meet.* 1997. – P. A-51.
49. *Grieve D.A., Goodarzi F.* Trace elements in coal samples from active mines in the Foreland Belt, British Columbia, Canada // *Int. J. Coal. Geol.*, 1993, vol. 24, № 1–4. – P. 259–280.
50. *Hatch J.R.* Element geochemistry // *Geological Investigations of the Vermillion Creek Coal Bed in the Eocene Niland Tongue of the Wasatch Formation, Sweetwater County, Wyoming.* (Ed. H.W.Roehler, P.L.Martin). – 1987. – P. 121–131. (U.S. Geol. Surv. Profess. Pap., № 1314-G).
51. *Iordanidis A.* Geochemical aspects of Amyntear lignites, Northern Greece // *Fuel*, 2002, vol. 81, No. 13. – P. 1723–1732.
52. *Kopp O.C., Barrett H.E., Dorsey A.E. et al.* Trace elements in coal – keys the past, problems for the future? *Abstr. // J. Coal Qual.*, 1989, vol. 8, № 3–4. – P. 121.
53. *Kunstmann F.H., Harris J.F., Bodenstein L.B., Van den Berg A.M.* The Occurrence of Boron and Fluorine in South African Coals and Their Behaviour During Combustion // *Fuel Res. Inst. S. Afr. Bull.*, 1963, № 63. – 45 pp.
54. *Lessing R.* Fluorine in coal // *Fuel*, 1934, vol. 13, № 11. – P. 347–348.
55. *Martínez-Tarazona M.R., Suárez-Fernández G.P., Cardin J.M.* Fluorine in Australian coals // *Fuel*, 1994, vol. 73, № 7. – P. 1209–1213.
56. *McIntyre N.S., Martin R.R., Chauvin W.J. et al.* Studies of elemental distributions within discrete coal macerals. Use of secondary ion mass spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy // *Fuel*, 1985, vol. 64, № 12. – P. 1705–1712.
57. *Meij R.* Trace element behaviour in coal-fired power plants // *Fuel Process. Technol.*, 1994, vol. 39. P. 199–217.
58. *Oman C.L., Finkelman R.B., Halili N., Goldhaber M.B.* Anomalous trace element concentrations in coal from the Warrior Basin, Alabama // *Geol. Soc. Amer. Abstr. Progr.*, 1995, vol. 27, № 2. P. 78.
59. Phosphorus in coal // *Coal Res. C.S.I.R.O.*, 1963, № 19. – P. 4–5.
60. *Phung H.T., Lund L.J., Page A.L.* Potential use of fly ash as a liming material // *Environmental chemistry and cycling process. Mineral Cycling Symposium.* (Eds. D.C. Adriano, I.L. Brisbin). – U.S. Dep. Energy, 1978. – P. 504–515. (Ser. CONF-760429).
61. *Ren D., Zhao F., Wang Y., Yang S.* Distribution of minor and trace elements in Chinese coals // *Int. J. Coal Geol.*, 1999, vol. 40, № 2–3. – P. 109–118.
62. *Sear L.K.A., Weatherley A.J., Dawson A.* The environmental impact of using fly ash – the UK producers perspective // *Int. Ash. Utiliz. Sympos.*, 2003 (Lexington, KY: 20–22 Oct., 2003). CD-ROM Proc. – 13 pp.
63. *Seredin V.V., Danilcheva J.A.* Hazardous elements in metalliferous coal deposits of the Russian Far East // *International Geological Congress. 31st Session, Rio de Janeiro, Brazil (6–17 Aug., 2000). Congress Program.* – Rio de Janeiro: Geol. Surv. Braz., 2000. – P. 3950.
64. *Seredin V.V., Evtigneeva T.L., Generalov M.E.* Au-PGE mineralization in Cenozoic coal-bearing strata of the Pavlovka deposit, Russian Far East: Mineralogical evidence for a hydrothermal origin // *Mineral Deposits: Research and Exploration.* (Ed. H.Papunen). – Rotterdam: Balkema, 1997. – P. 107–110. (Proc. 4th Biennial SGA Meet. Turku: 11–13 Aug., 1997).
65. *Seredin V.V., Shpirt M.Y.* Metalliferous coals: a new potential source of valuable trace elements as by-products // *Coal Science.* (Eds. J.A.Pajares, J.M.D.Tascón). – Amsterdam: Elsevier, 1995. – P. 1649–1652. (8th ICCS Proc. Vol. II).
66. *Seredin V.V., Shpirt M.Y., Vassianovich A.* REE contents and distribution in humic matter of REE-rich coals // *Mineral Deposits: Processes to Processing.* (Eds. C.J.Stanley et al.). – Rotterdam: Balkema, 1999. – P. 267–269. (Proc. 5th Biennial SGA).
67. *Swaine D.J.* Trace Elements in Coal. – London: Butterworths, 1990. – 278 pp.
68. *Vassilev S.V., Vassileva C.G.* Comparative chemical and mineral characterization of some Bulgarian coals // *Fuel Process. Technol.*, 1998, vol. 55. – P. 55–69.
69. *Wandless A.M.* British coal seams: a review of their properties with suggestions for research // *J. Inst. Fuel.*, 1957, vol. 30, № 201. – P. 541–552.
70. *Wong A.S.* Proton-induced gamma-ray and X-ray emission and their analytical applications to coal resource development. – Ph.D. Dissertation, 1994, University of Kentucky. – 100 pp.
71. *Zheng B., Ding Z., Huang R. et al.* Issues of health and disease relating to coal use in southwestern China // *Int. J. Coal Geol.*, 1999, vol. 40, № 2–3. – P. 119–132.