

УДК 622.333'17:539.16

Е. Б. ХОБОТОВА, д-р хім. наук., проф., М. І. УХАНЬОВА, асист.,

В. М. БАУМЕР, канд. хім. наук

*(Харківський національний автомобільно-дорожній університет)***РАДІАЦІЙНО-ХІМІЧНА ОЦІНКА ВІДХОДІВ ВУГЛЕВИДОБУВАННЯ**

Досліджено хімічний елементний, мінералогічний і радіонуклідний склад відвальної вугільної породи. Вивчено морфологічні особливості поверхні частинок відвальної породи терикону. Показано здатність відходів вуглевидобування до горіння. Охарактеризовано міграційну здатність природних радіонуклідів за товщею вугільної породи у териконі.

К л ю ч о в і с л о в а: мінерали, слюда, природні радіонукліди, міграція

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями

Постійне використання природних ресурсів наносить невиправний збиток навколишньому середовищу. Щорічно при промисловій розробці корисних копалин з надр добувають мільйони тонн гірської маси, заглиблюються кар'єри, ростуть відвали порожньої породи, розширюються сховища відходів, забруднюються землі, води і атмосферне повітря. Ресурси відходів, вторинних і попутних продуктів, які має в своєму розпорядженні Україна, великі. При видобутку мінеральної сировини, руд і вугілля попутними або побічними продуктами є глини, піски, гіпс, вапняки та інші гірські породи, придатні для використання в різних галузях господарства [2]. Вони можуть міститися у розкривних, підстильних породах або чергуватися з основною сировиною. Сховища даних відходів видобутку можуть розглядатися як своєрідні техногенні вторинні поклади корисних копалин. Із зростанням цін на сировину все актуальнішою стає повторна переробка відходів і використаних матеріалів. В майбутньому при виснаженні найбільш рентабельних родовищ корисних копалин розвідувальні і пошукові роботи проводитимуться на старих сховищах відходів.

Використання відходів є важливим напрямом технічного прогресу, воно підвищує ефективність переробки

мінеральної сировини, вилучення з неї потрібного продукту, сприяє створенню комплексних і кооперованих виробництв з утилізації вторинної сировини. Переробка відходів дозволяє відмовитися від їх поховання, сприяє виробленню теплової або електричної енергії, а також вимагає менших витрат енергії, ніж при виробництві первинних матеріалів [15]. Однією з головних вимог до здійснення охорони надр є забезпечення повного і комплексного вивчення видобувної сировини і забезпечення раціонального використання основної і побічної сировини [4].

Ефективність використання вторинної сировини залежить від багатьох чинників: її комплексності, форми знаходження у відходах, кондиційного вмісту утилізованої сполуки або елемента. Останній чинник змінюється в часі і залежить від цінності витягнутого компонента, масштабів прояву мінералізації, присутності заважаючих домішок, здатності сировини до збагачення і технологічних властивостей витягнутого продукту [4].

До перспективних корисних копалин відносяться горючі глинисті сланці, польовошпатові породи рудних родовищ, небокситові джерела Al_2O_3 , каоліни з підвищеним вмістом Fe_2O_3 , порожні породи вугільних родовищ, зола і шлаки енергетичних підприємств [9]. В Україні, що має багатий Донецький вугільний басейн, гостро стоїть проблема вивчення

порід вугільних териконів, їх розробки з більш повною утилізацією корисних компонентів.

За фізичним обсягом і вартістю щорічного видобутку горючі корисні копалини стоять на першому місці серед усіх видів мінеральної сировини [11]. Висококаліброве вугілля відноситься до каустобіолітів. Окрім органічних речовин до складу вугілля входять різні неорганічні утворення: конкреції, уламки порід і т. д., що, зазвичай, підвищують зольність вугілля. При збагаченні вони відділяються і поступають на терикони. Залежно від географії району вуглевидобування варіюється мінералогічний склад попутних порід. З часом вугільні породи териконів перегорають і їх мінерали перетворюються на інші продукти, що інколи за своїми властивостями істотно відрізняються від первинних. Відмічено варіювання складу териконів навіть в межах одного вугільного басейну. Тому для вирішення проблеми утилізації їх цінних компонентів необхідне попереднє ретельне вивчення конкретних териконів.

Метою роботи було вивчення вугільної породи терикону шахти Хмельницької Свердловського району Луганської області з перспективою виявлення цінних у практичному відношенні компонентів і їх подальшою утилізацією.

Методологічна частина

Експериментальними методами дослідження були рентгенофазовий – виявлення мінералогічного складу породи і особливостей кристалічної структури; гамма-спектрометричний – визначення радіонуклідного складу; електронно-зондовий аналіз з системою рентгенівського мікроаналізу – визначення хімічного елементного складу породи і морфології поверхні її частинок; дериватографічний – вивчення поведінки речовини при нагріванні.

Рентгенофазовий аналіз [1] усередненого зразка виконаний на порошковому дифрактометрі Siemens D500 в мідному випромінюванні з нікелевим фільтром. Використано приблизно $0,5 \text{ см}^3$ зразка. Цю кількість ретельно розтирали і

перемішували в алуновій ступці впродовж 20 хв., після чого отриманий порошок поміщали в скляну кювету з робочим об'ємом $2 \times 1 \times 0,1 \text{ см}^3$ для реєстрації дифрактограми. Повнопрофільна дифрактограма виміряна в інтервалі кутів $5 < 2\theta < 110^\circ$ з кроком $0,02^\circ$ і часом накопичення 40 сек. в кожній точці. Первинний пошук фаз виконаний за картотекою PDF-1 [7], після чого був виконаний розрахунок рентгенограм за методом Рітвельда з використанням програми FullProf [13].

Гамма-спектрометричний аналіз виконаний за допомогою сцинтиляційного гамма-спектрометра СЕГ-001 "АКП-С", діапазон вимірюваних енергій гамма-випромінювання якого складає від 50 до 3000 кеВ. При цьому досліджувана проба поміщала у вимірювальну судину Маріселлі об'ємом 1 л. Час вимірювання активності природних радіонуклідів в середньому складав 2 години. Межа основної допустимої похибки вимірювання активності для геометрії "Маріселлі" ($P=0,95$) не більше 25 %. Для обробки результатів вимірювань використовувалося програмне забезпечення Akwin.

Термічний аналіз виконаний на дериватографі «МOM 1500» із швидкістю нагріву $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв.}$ зразка масою 449 мг до кінцевої температури $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Проведена ізотермічна витримка при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 60 хв. в повітряному середовищі.

Електронно-зондовий мікроаналіз (EPMA) виконаний на скануючому електронному мікроскопі JSM-6390 LV з системою рентгенівського мікроаналізу INCA. Збільшення поверхні зразків варіювалося в межах 50-15000.

Обговорення результатів

При рентгенофазовому аналізі для зразка породи терикону шахти Хмельницька отримана первинна дифрактограма, при розшифровці якої за допомогою картотеки [7] знайдено декілька фаз. Проте подальший розрахунок за методом Рітвельда підтвердив наявність тільки трьох з них: SiO_2 кварц (карт. 33-1161),

$(\text{Mg,Fe})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ клінохлор (Clinochlore ferroan, карт. 29-701) і $\text{K}_{0,94}\text{Na}_{0,06}\text{Al}_{1,83}\text{Fe}_{0,17}\text{Mg}_{0,03}(\text{Al}_{0,91}\text{Si}_{3,09}\text{O}_{10}(\text{OH})_{1,65}\text{O}_{0,12}\text{F}_{0,23})$ заміщений мусковіт (Muscovite, карт. 7-25). Розрахунок за методом Рітвельда проводився з уточненням параметрів решіток і параметрів, що описують профіль рентгенівських ліній. Для врахування інструментальної функції профілю використана рентгенограма гексабориду лантану, отримана в ідентичних умовах, що необхідно для розрахунку мікроструктурних характеристик уточнюваних фаз, а саме: середнього розміру кристалітів і наявності мікродеформацій. На рис. 1 представлено результати уточнення за

методом Рітвельда для зразка шлаку. Масовий вміст фаз у зразку: кварц – 44,1(6)%, клінохлор – 10,2(8)%, мусковіт – 45,7(11)%. У дужках вказані стандартні відхилення величин в одиницях останньої приведенної цифри.

Хімічний елементний аналіз показав наявність у зразку вугільної породи терикону шахти Хмельницька, ваг. %: С – 44,46; О – 37,11; Na – 0,15; Mg – 0,18; Al – 4,76; Si – 9,14; S – 0,47; Cl – 0,1; K – 1,0; Ti – 0,5; Fe – 1,2; Cu – 0,5. Оскільки на долю вуглистих частинок приходить до 44,46% ваг., то вищевказаний процентний вміст мінералів можна розцінювати як їх внесок у кристалічну фазу породи, тоді як вугілля знаходиться в аморфному стані.

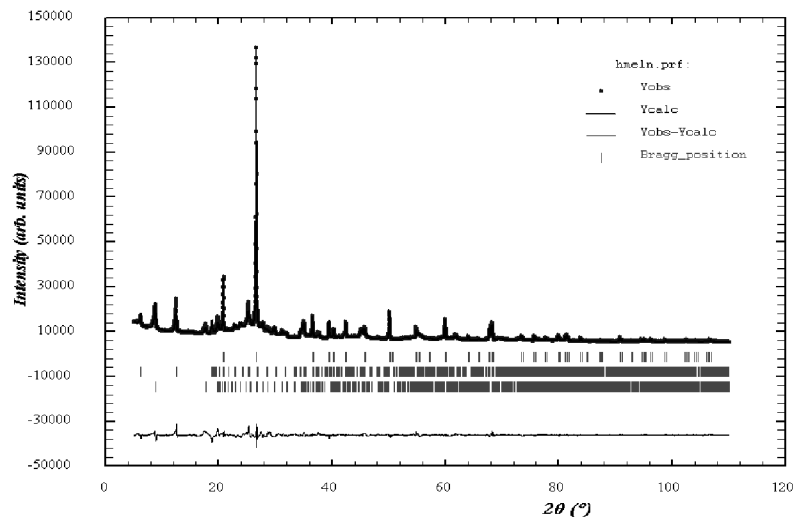


Рисунок 1 – Дифрактограма зразка вугільної породи терикону шахти Хмельницька, уточнена за методом Рітвельда

Можна відзначити розбіжності між хімічним елементним складом і складом мінералів, встановленим рентгенографічно, а саме: при елементному аналізі не виявлений елемент фтор. Звідси можна припустити, що у складі мусковіту фтор заміщений гідро-кисльними групами. Для мусковіту може відмічатися наявність додаткових аніонів OH^- [4, 10]. Рентгенівським мікроаналізом в малих кількостях також виявлені елементи мідь, титан (по 0,5 ваг. %), сірка (0,47 ваг. %) і хлор (0,1%).

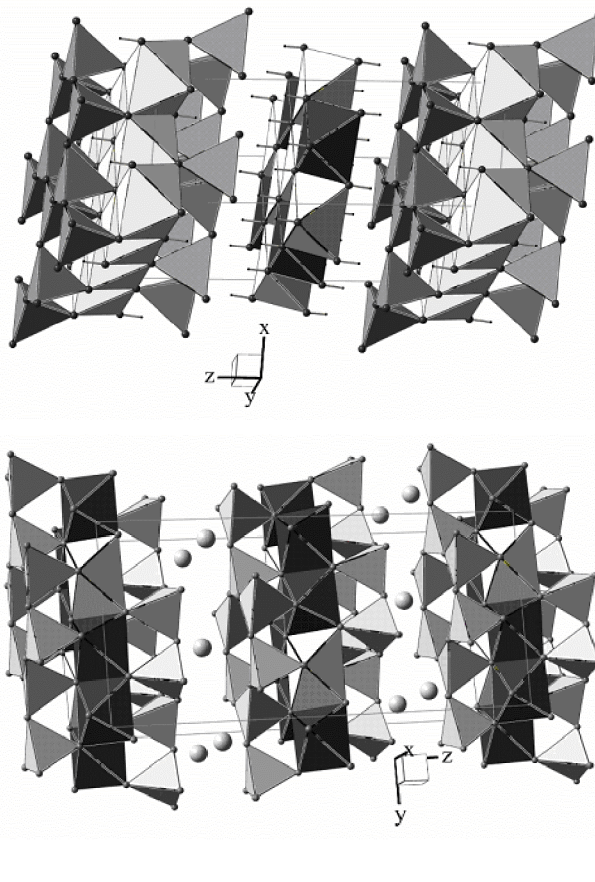
Клінохлор і мусковіт являються шаруватими сендвічевого типу структурами (рис. 2). Кожен «сендвіч»

складається з двох плоских шарів силікатних тетраедрів, причому в кожному шарі силікатні тетраедри утворюють кільця, що складаються з шести тетраедрів. Між даними шарами розташований шар магнієвих і (або) алюмінієвих октаедрів. У клінохлорі між двома сусідніми сендвічами знаходиться шар алюмінієвих і магнієвих октаедрів, в яких лігандами є гідроксильні групи. Позиції кремнію в тетраедрах частково заміщені алюмінієм; позиції магнію і алюмінію в октаедрах частково заміщені залізом і можуть заміщатися іншими перехідними металами (рис. 2а). Окрім ізоморфних заміщень клінохлор як

хлорит може характеризуватися присутністю невеликих кількостей важких металів [6], серед яких в породі виявлений титан.

У мусковіті (рис. 2б) найближчі сандвічі розділені шаром іонів калію. Мусковіт відноситься до двооктаедричної слюди. Позиції калію частково заміщені

натрієм, оксиген в силікатних тетраедрах частково заміщений іншим аніоном, швидше за все, гідроксильним. Гідроксильні групи входять в структуру мінералу, тобто являються конституційною водою. Алюміній має подвійне значення: як катіон і як складова частина аніонного радикала.



а

б

Рисунок 2 – Структура мінералів: а – клінохлору (триклинний, пр. гр. C-1; $a = 5,325$; $b = 9,234$; $c = 14,358$ Å; $\alpha = 90,33$; $\beta = 97,38$; $\gamma = 90,00^\circ$ [8]), б – мусковіту (моноклінний, пр. гр. C2/c; $a = 5,187$; $b = 9,004$; $c = 20,036$ Å; $\beta = 95,73^\circ$ [3]). Силікатні тетраедри показані темно-сірим кольором, магнієві октаедри – світло-сірим і алюмінієві – чорним. Координаційні многогранники калію не показані

На рис. 3 представлено мікро фотографії частинок породи, котрі наочно підтверджують шарувату природу мінералів. Мінерали темно-фарбовані, що обумовлене присутністю заліза як хромофора. У агрегатах блиск жирний, матовий.

Таким чином, у складі супутньої вугілля породі виявлені мінерали: мусковіт, що відноситься до слюди, і клінохлор – представник хлоритів. Обидва різновиди відносяться до

сланцюватих мінералів, які утворюються в умовах кристалізації при сильному тиску. Структури метаморфічних порід виникають в процесі перекристалізації в твердому стані або кристалобластеза. За формою мінеральних зерен – лусочок, вони відносяться до лепідобластових структур.

Згідно класифікації [10] слюди – це алюмосилікати з мінімальною кількістю груп ОН, причому мусковіт відноситься до калієво-натрової слюди. Слюда

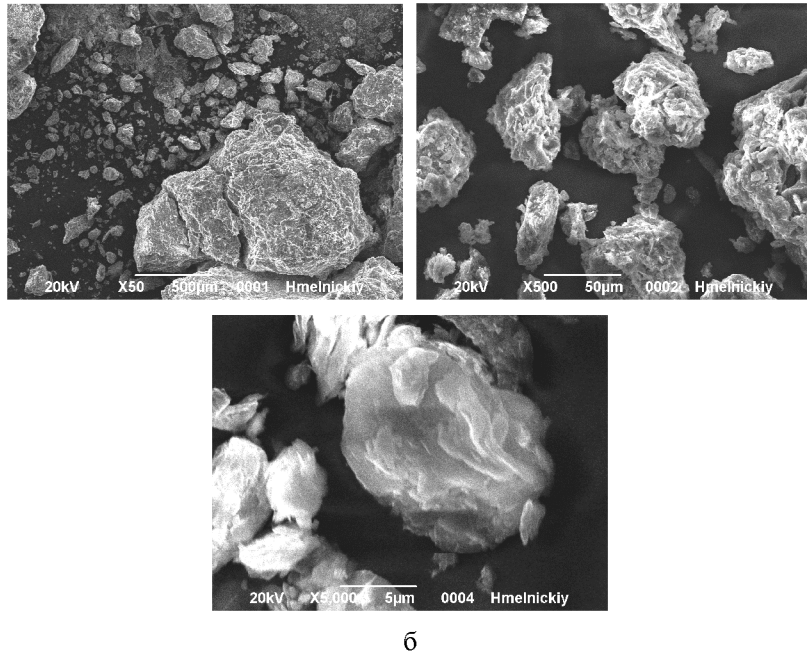


Рисунок 3 – Мікрофотографії частинок породи терикону шахти Хмельницька при збільшенні, кількість разів: а – 50; б – 500; в – 5000

широко поширена в природі, на їх частку приходиться близько 3,7% всіх мінералів земної кори [11].

Хлорити є слюдоподібними мінералами і представляють собою алюмосилікати з додатковими шарами ОН [10], нарівні з гідрослюдами і подібними до них мінералами. Клінохлор відноситься до магnezійних хлоритів, пенніноклінохлорової підгрупи, для якої відношення оксидів мінералу повинні укладатися в межі $S=SiO_2/R_2O_3=2,5-4,0$; $f=FeO/MgO=0-0,006$ [10]. Походження хлоритів метаморфічне. Наявність хлоритів в породі вказує на низькотемпературні гідротермальні умови переробки гірських порід, які містили силікати магнію і заліза [11]. Хлорити часто є головними породоутворюючими мінералами, вони широко поширені у вигляді сланців. Їх утворення в природі пов'язане з процесом хлоритизації – вторинним процесом мінералоутворення. Для хлоритів можлива присутність в глинистих сланцях, в даному випадку їм часто супроводжує вуглиста речовина.

Досліджувана супутня порода, швидше за все, відноситься до порід регіонального метаморфізму, фації

зелених сланців, що охоплює низькотемпературну область метаморфізму [11]. Оскільки слюда і хлорит одночасно присутні в породі, то можна припустити, що вона відноситься до групи змішаношаруватих мінералів, коли слюдяні і хлоритові шари впорядковано або нере-гулярно чергуються [4]. В даному випадку не спостерігається утворення великих шарів одного мінералу, порода як би збирається з окремих фрагментів кристалічних споруд різних шаруватих мінералів. Найчастіше змішаношаруваті мінерали є тонкодисперсними структурами [4].

Ще одним шляхом утворення клінохлору і мусковіту може бути процес гасіння гарячої териконної породи атмосферними опадами. Підтвердженням цьому служать зафіксовані на дифрактограмі (рис. 1) розширення ліній для даних мінералів, середній розмір частинок при цьому становить відповідно 38 і 32 нм. У структурі вказаних мінералів відмічені помітні мікронапруги. Нанокристалічність фаз свідчить про те, що мінерали не встигли з часом закристалізуватися як слід. Під нанокристалічністю розуміється значне

зменшення розміру кристалітів у порівнянні із звичайними розмірами 1500-2000 Å.

Тривале перебування породи на териконі може привести до перетворень її мінералів. Процес вивітрювання шаруватих мінералів полягає в їх переході в глинисті мінерали. На земній поверхні мусковіт досить стійкий, але зрештою ступінчасто перетворюється на іліти (гідрослюди), цеоліти і каолін [10]. Гідрослюди як проміжні утворення між слюдою і глинистими мінералами виникають в корі вивітрювання або в холодноводних розчинах. Однією з причин вивітрювання є просочування ґрунтових вод з мінералами материнських порід. Другою причиною вивітрювання може бути дощова вода, що завжди має слабнокислу реакцію (рН 5,7) при розчиненні CO_2 . З великою часткою вірогідності цей процес може протікати в териконах при кислих дощах, характерних для промислової Луганської області. Виявлене в мусковіті витіснення фтору гідроксильними групами служить непрямим підтвердженням початку процесу вивітрювання слюди. Оскільки іліти характеризуються вищим вмістом води в порівнянні із звичайною слюдою і легше виділяють конституційну воду, то при нагріванні породи повинні спостерігатися відповідні ендотермічні

ефекти. З метою з'ясування даної обставини був проведений дериватографічний аналіз.

Результати дериватографічного дослідження наведено на рис. 4. Вони є сумарним результатом усіх теплових ефектів і втрати маси зразка, зареєстрованих при підвищенні температури. У зв'язку з цим розшифровка дериватограми – достатньо складне завдання і, в деяких випадках, вирішуване в припущенні.

На кривій теплового ефекту – dT_a (рис. 4) відмічаються піки, характерні для виявлених мінералів. Для клінохлору при температурі 475 °С відмічений чіткий ендотермічний ефект, що відповідає виділенню всієї конституційної води [10]. Характерна для клінохлору інтенсивна ендотермічна реакція при 550-650 °С [10] декілька стерта, хоча невеликий мінімум теплового ефекту зафіксований при 560 °С, як і екзотермічний ефект при 820 °С ([10] – 810-840 °С). Екзотермічний ефект спостерігається в результаті взаємодії в твердому стані активних аморфних оксидів SiO_2 і MgO з утворенням ортосилікату магнію.

Згідно з літературними даними на кривих нагрівання мусковіту повинні спостерігатися два ендотермічні ефекти: при температурах 860 °С [10, 16] (800-900 °С [6]) і 1200 °С [10] (або 1100 °С [16]). Перший ефект, обумовлений виділенням

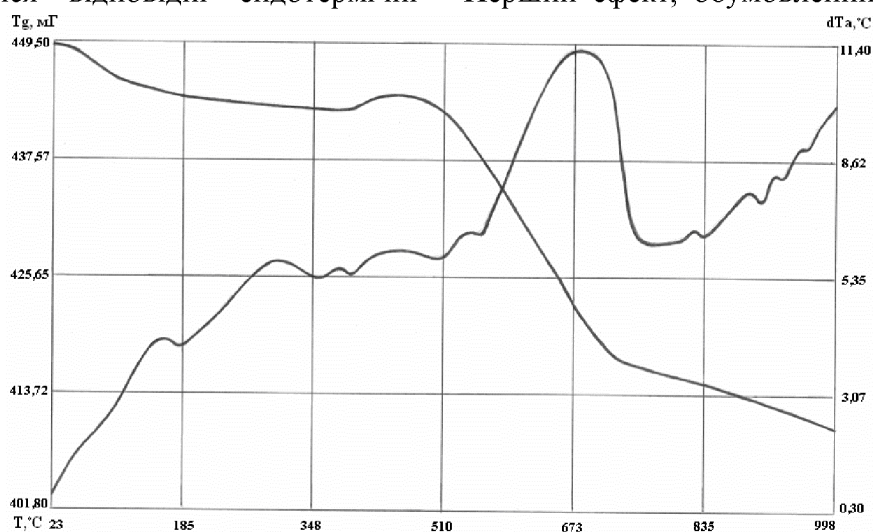


Рисунок 4 – Дериватограма відвальної териконної породи шахти Хмельницька: T_g – втрата маси; dT_a – теплові ефекти

структурної води, відмічений на дериватограмі при 897 °С. Другий ефект, пов'язаний з руйнуванням кристалічної решітки, залежно від природи продукту перекристалізації: лейцит, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, шпінель – може виявлятися при різних температурах [6, 16]. Даний ефект в експерименті не зафіксований, оскільки нагрівання проводили до 1000 °С. Згідно з літературними даними при розкладанні мусковіту шляхом нагрівання на повітрі аж до 940-980 °С [5] або 1000 °С [6] не відбувається значних змін в його структурі. На основі зерен мусковіту при температурі вище 1000 °С утворюється гамма-модифікація Al_2O_3 і в невеликій кількості шпінель, а при 1200 °С з'являється альфа-модифікація Al_2O_3 і лейцит.

Термічна поведінка клінохлору і мусковіту у значній мірі залежить від ступеня подрібнення зразків і від хімічного складу, особливо присутності заліза. У тонкозернистих мінералів виявляється низькотемпературний ендотермічний пік, обумовлений виділенням адсорбованої води. Грубозернисті мусковіти не дають подібного ендотермічного мінімуму [6]. Нами було зроблено припущення про тонку дисперсність змішаношаруватих мінералів. Результатами дериватографічного аналізу воно підтверджується, оскільки чіткий ендоефект при 185 °С (рис. 4) свідчить про високу зернистість і навіть землистість зразків, у тому числі і мусковіту [6].

Низькотемпературні ендотермічні ефекти кривої теплового ефекту (рис. 4) можуть належати тільки тим мінералам, які неміцно зв'язують воду. В даному випадку експеримент підтверджує присутність ілітів. Дегідратація ілітів проходить в декілька стадій, тому на кривій теплових ефектів зареєстровано декілька ендотермічних ефектів в температурному інтервалі 100-400 °С. Для інших мінералів породи при таких температурах теплові ефекти раніше [4, 6, 9, 10] не зареєстровані. Причому адсорбована на поверхні частинок вода, а також частково і міжшарова вода ілітів

швидко видаляється при температурах до 185 °С.

У температурному інтервалі від 185 до 510 °С (рис. 4) спостерігаються ендотермічні ефекти, пов'язані з декількома процесами. По-перше, виділяються летючі речовини. Цьому відповідає широкий ендотермічний мінімум, що закінчується при 400 °С. По-друге, в цьому ж температурному інтервалі видаляється вода ілітів, представлена іонами OH^- . Частина іонів OH^- зберігається в кристалічній решітці ілітів до вищих температур, вони поволі видаляються при подальшому нагріванні. Як свідчать дані [6], втрата іонів OH^- приводить лише до незначних порушень в кристалічній структурі ілітів, яка зберігається до температур порядку 750 °С. Два невеликі ендотермічні піки при 928 і 967 °С можна віднести до руйнування залишкової структури кристалічної решітки іліту ([6] – 850-950 °С) з появою вже в даному температурному інтервалі шпінелі [5].

Екзотермічний ефект при 670 °С (рис. 4) пов'язаний із згоранням вуглистої речовини, вміст якої в породі більше 40%.

Крива втрати маси – T_g (рис. 4) відображає дані процеси. При дегідратації реєструється поступове зменшення маси зразка аж до 500 °С, з подальшим різким її падінням до 725 °С (процес горіння). При вищих температурах зменшення маси зразка із зростанням температури уповільнюється.

Таким чином, в результаті проведення дериватографічного аналізу підтверджено початкове перетворення мінералів породи в териконі і показана здатність вуглистої частини породи до горіння.

При практичному використанні породи терикону у якій-небудь галузі господарства необхідно визначити її радіонуклідний склад. Безконтрольне використання відходів промисловості, що концентрують в собі радіонукліди, може привести до підвищення дози гамма-опромінення людини. Звідси виникає необхідність радіаційного моніторингу териконів, що попереджує їх розробку. Розподіл радіонуклідів за об'ємом

терикону може залежати від ряду чинників, серед яких основним є вилуговування водою. Цей чинник визначатиметься розою вітрів даної місцевості. Від переважання вітру певного напрямку залежить і напрям потоків дощової води, що вимиває радіонукліди. Таким чином, можна припустити, що розподіл радіонуклідів в поверхневому шарі вугільної породи повинен розрізнятися залежно від сторони світу. Подальша міграція іонів радіоактивних металів на певну глибину залежить від багатьох чинників, серед яких розчинність утворюваних сполук, аніонний склад вугільної породи, її рН, окислювально-відновні властивості та ін.

З метою вивчення характеру радіонуклідного розподілу по терикону вугільної породи шахти Хмельницька були відібрані проби з північної, південної, східної і західної точок терикону: поверхневі і з глибини 0,5 м і 1,0 м (всього 12 зразків). Результати гамма-спектрометричного аналізу представлено в табл. 1. Аналіз отриманих експериментальних даних проводився за значеннями активностей трьох виявлених природних радіонуклідів (ПРН): ^{40}K , ^{226}Ra і ^{232}Th , їх сумарної активності $C_{\text{сум}}$ і ефективної питомої активності $C_{\text{еф}}$, визначеної за формулою [12]

$$C_{\text{еф}} = C_{\text{Ra}} + 1,31C_{\text{Th}} + 0,085C_{\text{K}}. \quad (1)$$

Таблиця 1 – Результати гамма-спектрометричного аналізу зразків породи терикону шахти Хмельницька

Точка відбору	Глибина відбору, м	Активність радіонуклідів, Бк/кг (внесок, %)			Показники	
		^{40}K	^{226}Ra	^{232}Th	$C_{\text{сум}}$, Бк/кг	$C_{\text{еф}}$, Бк/кг
північна	0	797,0 (90,2)	44,9 (5,1)	42,0 (4,8)	883,9	168,0 ± 27,4
	0,5	721,0 (88,8)	44,1 (5,4)	47,3 (5,8)	812,4	167,0 ± 23,7
	1	762,0 (88,9)	44,1 (5,1)	50,8 (5,9)	856,9	175,0 ± 26,0
південна	0	786,0 (89,6)	49,0 (5,6)	42,5 (4,8)	877,5	172,0 ± 25,7
	0,5	847,0 (91,4)	33,5 (3,6)	46,0 (5,0)	926,5	166,0 ± 25,6
	1	846,0 (90,2)	48,0 (5,1)	43,5 (4,6)	937,5	177,0 ± 26,3
східна	0	947,0 (90,9)	48,1 (4,6)	46,1 (4,4)	1040,2	189,0 ± 30,0
	0,5	942,0 (89,9)	60,0 (5,7)	46,4 (4,4)	1048,4	201,0 ± 29,8
	1	685,0 (89,9)	41,1 (5,4)	36,1 (4,7)	762,2	147,0 ± 23,2
західна	0	799,0 (88,7)	60,2 (6,7)	41,4 (4,6)	900,6	182,0 ± 27,9
	0,5	1020,0 (92,6)	34,5 (3,1)	47,7 (4,3)	1102,2	184,0 ± 29,1
	1	630,0 (89,0)	43,1 (6,1)	34,7 (4,9)	707,8	142,0 ± 21,3

Параметр $C_{\text{еф}}$ використовується при нормуванні радіаційних характеристик будівельних матеріалів.

Визначені активності ПРН дозволяють розрахувати процентний вміст елементів в породі і порівняти їх з приведеними в літературі за О. П. Виноградовим [11]. Розрахунок процентного вмісту (ω) торію-232 проведений за формулою

$$\omega = \frac{232 \cdot C \cdot T}{0,693 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 10} = 2,43 \cdot 10^{-5} \cdot C, \quad (2)$$

де C – активність торію в зразку, Бк/кг; T – період напіврозпаду ізоотопу ^{232}Th рівний $1,39 \cdot 10^{10}$ років, виражений в секундах; 232 – атомна маса ізоотопу; 0,693 – коефіцієнт перерахунку періоду напіврозпаду ізоотопу в постійну радіоактивного розпаду; $6,02 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро; 10 – чисельний коефіцієнт перерахунку вмісту ізоотопу з г/кг у %.

Для розрахунку використовувалася мінімальна і максимальна виявлені активності торію в зразках, відповідно 36,1 і 50,8 Бк/кг. Вміст ^{232}Th в породі терикону змінюється в межах від $8,8 \cdot 10^{-4}\%$ до $1,24 \cdot 10^{-3}\%$, що менше вмісту торію в кислих породах ($1,8 \cdot 10^{-3}\%$ [11]) і приблизно відповідає вмісту в осадових породах – глинах і сланцях ($1,1 \cdot 10^{-3}\%$ [11]). Даний розрахунок є вірним з урахуванням того, що всі ізоотопи торію радіоактивні і ^{232}Th є основним ізоотопом.

Процентний вміст калію (1%) визначений нами в хімічному елементному аналізі. Він менше вмісту елементу в кислих породах (3,34% [11]) і осадових породах (2,28% [11]).

Виявлені ПРН вносять різний кількісний внесок до $C_{\text{сум.}}$. Найбільший внесок вносить ^{40}K : між 88,7 і 92,6%. Решту кількості складають ПРН ^{226}Ra і ^{232}Th з приблизно однаковими внесками.

Внесок ПРН в значення $C_{\text{еф.}}$ визначається як їх питомою активністю, так і коефіцієнтами в розрахунковій формулі (1). В більшості випадків за внеском у величину $C_{\text{еф.}}$ ПРН розташовуються в ряд убування: $^{40}\text{K} > ^{232}\text{Th} > ^{226}\text{Ra}$.

Можна відзначити наявність нерівномірностей у розподілі радіоактивності за точками відбору. У поверхневому шарі й на глибині 0,5 м найвище значення $C_{\text{еф.}}$ відмічено для східної і західної точок відбору, а найменше – для північної і південної. Ця ж закономірність в межах похибки вимірювань зберігається і для значень сумарної активності радіонуклідів $C_{\text{сум.}}$. На глибині 1,0 м найвище значення $C_{\text{еф.}}$ спостерігається для південної і північної точок, а найменше – для західної і східної. Аналогічно змінюється і величина $C_{\text{сум.}}$. Причому різниця між максимальними і мінімальними значеннями $C_{\text{еф.}}$ у різних точках незначна: у поверхневому шарі 21 Бк/кг, на глибинах 0,5 і 1,0 м – 35 Бк/кг. Проте розкид значень в 21 Бк/кг входить у межі похибки вимірювання $C_{\text{еф.}}$, а розкид в 35 Бк/кг – перевищує її. Тому при подальшому обговоренні матеріалу необхідно, більшою мірою, спиратися на відмінності в радіоактивності на глибині 1,0 м. Вони обумовлені як власною активністю ПРН складованих там шлаків, так і ПРН, вилужених із вищерозміщених шарів.

В цілому, за точками відбору картина виглядає таким чином: на півночі і півдні найменші значення $C_{\text{еф.}}$ і $C_{\text{сум.}}$ у поверхневих шарах, а найвищі – на глибині 1,0 м. У західному і східному напрямках терикону зворотна закономірність. Таким чином,

вертикальна міграція ПРН більш виражена в північному і південному напрямках. Якщо припустити, що хімічний склад шлаків однорідний по терикону, то дана закономірність може бути пов'язана тільки з переважанням вітрів і, отже, потоків вилуговувачої дощової води.

Питомі активності окремих ПРН також нерівномірно міняються за точками відбору, що безпосередньо пов'язане з їх міграційною здатністю. У південній точці терикону всі три ПРН характеризуються проникненням на глибини 0,5-1,0 м. У східній точці максимальна активність на глибині 0,5 м зафіксована для ^{226}Ra і ^{232}Th ; у західній – для ^{40}K і ^{232}Th ; у північній – тільки для ^{232}Th , але, проте, на глибині 1,0 м.

Найбільш мігруючим ПРН виявився ^{232}Th . Для нього в усіх точках відбору зареєстрована найбільша глибина проникнення. На другому місці ПРН ^{226}Ra , для якого в південній і східній точках глибина проникнення 0,5 м, причому різниця в значеннях максимальної і мінімальної активностей складає >30%. На третьому місці калій: максимальна глибина проникнення на півдні (1,0 м) з незначною різницею в активностях ~ 7% і заході (0,5 м) з розкидом в активностях ~ 38%.

У загальному випадку лужноземельні метали рухоміші, ніж лужні, за винятком Na. Ряд здатності катіонів до міграції в помірному кліматі згідно [9] виглядає таким чином: $\text{Na} \gg \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Mg} > \text{Li} > \text{K}, \text{Rb} > \text{Ba} \gg \text{Al}$. У даному ряді не представлені важкі катіони радію і торію, проте можна припустити, що їх міграційна здатність не перевищує таку для Ba. Міграція катіонів сильно залежить від двох чинників: рН середовища і її окислювально-відновного потенціалу. Надлишок органічної речовини в аерованій зоні вище рівня ґрунтових вод може створювати відновні умови [9]. Це спостерігається у досліджуваному випадку: середовище терикону буде відновним унаслідок присутності вуглистої речовини. У подібних умовах можливе обернення ряду міграції.

Таким чином, зниження міграційної здатності калію не дозволяє однозначно зробити висновок про процеси вивітрювання порід терикону. Інші ПРН входять не до складу мінералів териконної породи, а до складу сполук, сорбованих на них. Енергія зв'язку в подібних випадках менше енергії хімічного зв'язку, це є ще однією з причин їх більш вираженої міграції.

З розглянутих супутніх вугільній породі мінералів практичний інтерес викликає мусковіт. Найчастіше промислове значення мають слюди пегматитового і контактово-метасоматичного походження. Якщо пластинки слюди великі, то вони використовуються як діелектрики в радіотехніці, електропромисловості і приладобудуванні. Слюдяний порошок (скрап) застосовується як вогнестійкий покрівельний матеріал у виробництві вогнестійких матеріалів, фарб і автомобільних шин [9]. У випадку вивченої породи вміст мусковіту (25,38%) достатньо високий для розробки терикону як техногенного родовища. Зазвичай родовища розробляються при вмісті слюди від 3-5 до 10-22 кг/м³ [9]. Проте при визначенні цінності родовища важливим є розмір кристалів у видобувній сировині. У досліджуваній териконної породи осколки слюди дрібні, обламани, що не відповідає навіть восьмому класу слюди за розміром отримуваних пластинок (4-6) см² прямокутних за формою із співвідношенням сторін 3:1 [9]. Можливість застосування мусковіту як електроізоляційного матеріалу знижують і такі чинники, як велика кількість включень кварцу (24,5% для породи), присутність клінохлору і домішок заліза.

Роздроблений мусковіт може застосовуватися для виготовлення шпінелей в процесі спікання при температурах 1400-1920 °С [14]. Шпінелі як різновид феритів використовуються в магнітних матеріалах і діелектриках, зокрема при виготовленні запам'ятовуючих пристроїв комп'ютерів. У даному випадку домішки заліза є не

заважаючим компонентом, а обов'язковим.

Ще одним перспективним напрямом практичного використання породи терикону може служити її застосування у виробництві будівельних матеріалів, а саме при спіканні портландцементного клінкеру. Алюмосилікатна природа мусковіту і клінохлору споріднена мінералам цементного клінкеру. Згідно з літературними даними [16] мусковіт починає розкладатися вже при температурі 1100 °С, тоді як в печі виробництва портландцементного клінкеру максимальна температура порядку 1450 °С. Залишок вугілля може знижувати енергоємність процесу спікання в обертовій печі.

Висновки

- Досліджено якісний і кількісний елементний, хімічний і мінералогічний склад вугільної породи терикона шахти Хмельницька Луганської обл.

- Показано, що основними мінералами вугільної породи є мусковіт (різновид слюди) і клінохлор (хлорит).

- Зроблено припущення щодо подвійного походження супутньої вугілля породи. Дериватографічним аналізом підтверджене початкове перетворення мінералів породи в териконі в процесі гасіння атмосферними опадами.

- Показана вертикальна міграція ПРН по об'єму терикона, котра більш виявлена в північному і південному напрямках, що пов'язано з перевагою вітрів і потоків вилуговування дощовою водою.

- Визначено оборотність ряду міграції радіонуклідів, яка пов'язана з присутністю органічної складової.

- Показано здатність вуглистої частини породи до горіння.

- Вивчено можливості практичного застосування супутньої вугільної породи.

Перспективи подальшого розвитку

З метою найбільш ефективного використання відходів вуглевидобування планується досконале вивчення можливості їх застосування у складі будівельних матеріалів. Слюда і

клінохлор є мінералами близькими за хімічним складом до мінеральних гідравлічних в'язучих матеріалів, тому можливо використання вугільних шлаків для виготовлення портландцементного клінкеру. Для цього необхідно визначити склад продуктів спікання дослідженої вугільної породи та провести випробування властивостей бетону, виготовленого із шлакопортландцементу.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.А.* Рентгеноструктурный анализ. Т.1. – М.: Изд-во МГУ, 1964. – 620 с.
2. *Болдырев А.С., Добужинский В.И., Рекитар Я.А.* Технический прогресс в промышленности строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1980. – 399 с.
3. *Brigatti M.F., Frigieri P., Poppi L.* Crystal chemistry of Mg-, Fe-bearing muscovites - 2M1// *American Mineralogist*. – 1998. – Vol. 83. – P. 775-785.
4. *Булах А. Г.* Минералогия с основами кристаллографии. – М.: Недра, 1989. – 351 с.
5. *Бутт Ю.М., Тимашев В.В.* Портландцементный клинкер. – М.: Изд-во литры по строительству, 1967. – 303 с.
6. *Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Д.* Породообразующие минералы. Т. 3. – М.: Мир, 1966. – 317 с.
7. JCPDS PDF-1 File. International Committee for Diffraction Data, release 1994. PA, USA.
8. *Joswig W., Fuess H.* Refinement of a one-layer triclinic chlorite// *Clays and Clay Minerals*. – 1990. – Vol. 38, N 2. – P. 216-218.
9. *Кужварт М.* Неметаллические полезные ископаемые. – М.: Мир, 1986. – 472 с.
10. *Лазаренко Е.К.* Курс минералогии. – К.: Гос. изд-во техн. лит-ры, 1951. – 687 с.
11. *Миловский А.В.* Минералогия и петрография. – М.: Недра, 1985. – 432 с.
12. *Норми радіаційної безпеки України (НРБУ-97).* – К.: МОЗ, 1997. – 121 с.
13. *Rodriguez-Carvajal J., Roisnel T.* FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction. Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter No.20 (May-August) Summer 1998.
14. *Химическая энциклопедия.* Т. 5. – М.: Научн. изд-во «Большая сов. энциклопедия», 1998. – 783 с.
15. *Щербицкий Б.В., Сахаев В.Г., Яценко В.А.* Интенсификация производства строительных материалов и рациональное природопользование. – К.: Будівельник, 1990. – 135 с.
16. *Энциклопедия неорганических материалов.* Т. 2. – К.: Гл. ред. укр. сов. энциклопедии, 1977. – 813 с.

УДК 622.333'17:539.16

ХОБОТОВА Э.Б., д-р хим. наук., проф.,
УХАНЁВА М.И., асист., БАУМЕР В.Н., канд.
хим. наук

(Харьковский национальный автомобильно-
дорожный университет)

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ОТХОДОВ УГЛЕДОБЫЧИ

Исследован химический элементный, минералогический и радионуклидный состав отвальной угольной породы. Изучены морфологические особенности поверхности частиц отвальной породы террикона. Показана способность отходов угледобычи к горению. Охарактеризована миграционная способность естественных радионуклидов по толще угольной породы в террикоме.

Ключевые слова: минералы, слюда,
естественные радионуклиды, миграция

КНОВОТОВА Е., УХНЯНЬОВА М.,
БАУМЕР В.

(Kharkiv national automobile and highway
university)

RADIATION-CHEMICAL ESTIMATION OF COAL WASTER

The chemical elemental, mineralogic and radionuclide compositions of heap coal gangue have been researched. The surface morphologic characteristic properties of coal waste dump particles have been studied. The capability of coal waster to combustion has been shown. The migration ability of natural radionuclides into the depths of coal gangue dump has been characterized.

Key words: minerals, mica, natural
radionuclides, migration

Надійшла до редколегії 18.06.2009 р.