

Особенности распределения сульфидных элементов в углепородном массиве

Изучено распределение сульфидных элементов в горном массиве закрытых шахт «Глубокая», «Восточная» и № 9 «Капитальная». Экспериментально доказана зависимость геохимических аномалий от тектонического фактора. Рассмотрены вопросы экологии, токсичности и влияния на окружающую среду аномалий сульфидных элементов.

Добыча и обогащение углей в различных бассейнах мира сопровождается накоплением большого количества твердых и жидких отходов горного производства в виде терриконов, шламоотстойников, золонакопителей. Миллионы тонн отходов добычи и обогащения углей являются источником токсичных элементов, ухудшающих экологию угледобывающих регионов и страны в целом. Они также представляют собой техногенные месторождения редких элементов, строительных материалов и др. Поэтому изучение закономерностей их распределения в углях и отходах углеобогащения актуально.

Аномалии сульфидных элементов в углях (Zn, Cd, Hg, Pb, As, Sb, Te и Se) в основном имеют постгенетическую гидротермальную природу и обусловлены поступлением этих элементов с гидротермальными растворами вдоль сместителей тектонических нарушений и в зонах дробления углепородного массива.

Также играло незначительную роль образование в карбоновых торфяниках горючих газов, в особенности сероводорода, и последующие химические реакции сероводорода с неорганическим веществом торфяников

с образованием сульфидов железа, меди, цинка, свинца и др. Разница между сульфидными минералами сингенетического (сероводородного) и эпигенетического (гидротермального) происхождения состоит в том, что сульфидные минералы, образовавшиеся при формировании торфяников, в углях и вмещающих породах имеют вид линз, желваков и сплошных агрегатных масс, а гидротермальные сульфиды – жил, прожилок и кристаллических включений.

В пределах исследованных шахтных полей в разные годы была пробурена сеть разведочных скважин, из которых авторами под руководством проф. А. Ф. Горового отобраны образцы угольного керна.

По заказу авторов были выполнены спектральные анализы угля на 40 химических элементах по стандартной методике в аттестованных лабораториях ГРГП «Восток» и ПО «Укруглегеология» с дополнительными атомно-абсорбционным и химическим методами анализа отдельно на ртуть, сурьму, кадмий, фосфор и серу, так как спектральным методом перечисленные элементы не определяются из-за их высокой летучести.



П. А. ВЛАСОВ,
инж.
(УкрНИМИ НАН Украины)



Н. А. ДУБРОВА,
инж.
(УкрНИМИ НАН Украины)



О. Л. ШАЛОВАНОВ,
инж.
(УкрНИМИ НАН Украины)



С. А. ШУРХОВЕЦКИЙ,
инж.
(УкрНИМИ НАН Украины)

ГЕОЛОГИЯ И МАРКШЕЙДЕРИЯ

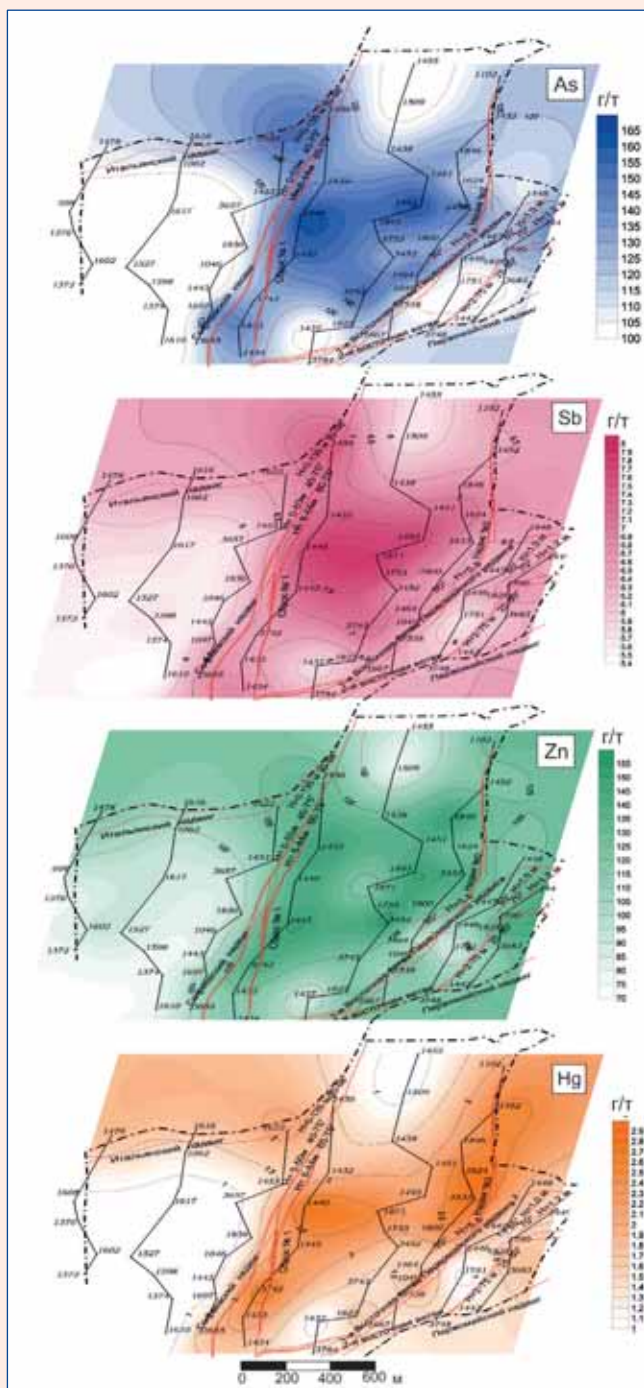


Рис. 1. Карта распределения мышьяка, сурьмы, цинка и ртути по угольному пласту h_8 шахты «Глубокая».

При обработке результатов анализов выбраны четыре основных химических элемента – ртуть, мышьяк, сурьма и цинк. Кроме перечисленных элементов повсеместные аномалии образуют три второстепенных – селен, теллур и кадмий. Селен и тел-

лур являются спутниками сурьмы, а кадмий – цинка. В итоге, там, где есть аномалии, например цинка, обязательно будут аномалии кадмия. В связи с этим нет необходимости строить геохимические карты по всем рассматриваемым элементам. Достаточно проследить распределение в горном массиве ртути, мышьяка, сурьмы и цинка. Они выбраны из общего массива анализов, поскольку образуют обширные аномалии в пределах горных массивов шахт, а также сульфидную генетическую ассоциацию; токсичны и вредны для окружающей среды.

Результаты спектральных анализов углей исследованных шахт обрабатывались с помощью пакета графических программ с использованием планов горных выработок (ПГВ) исследованных угольных пластов. На основе ПГВ построены геохимические карты распределения изученных элементов. Аналогичные исследования по другим шахтам проводились авторами ранее и отражены в работах [1 – 3].

При детальном анализе геохимических карт в качестве эталонного значения использовался порог токсичности [4, 5] – минимальная опасная для здоровья людей концентрация токсичного элемента. Отличие порога токсичности от предельно допустимой концентрации элементов (ПДК) в почвах заключается в том, что ПДК не показывает полной картины вредности и опасности токсичных элементов. Например, ПДК мышьяка в почвах 2 г/т, а его порог токсичности 100 г/т, т. е., если содержание мышьяка в угольном пласте будет 50 г/т, то это значение в 25 раз превышает ПДК, однако не является токсичным.

Сведения о литологии и тектонике взяты авторами из планов горных выработок исследованных шахт по угольным пластам h_6 , h_7 , h_8 и h_{10} .

Закрытые шахты «Глубокая», «Восточная» и № 9 «Капитальная» расположены на восточной окраине Пролетарского района г. Донецка. Они граничили с шахтами «Донбасс», «Заперевальная», № 8 «Наклонная», «Мушкетовская», «Ливенская-Капитальная», № 6 «Красная Звезда» и с действующей шахтой «Горняк-95», отрабатывали угольные пласты h_2^1 , h_3 , h_5 , h_6 , h_7 , h_8 и h_{10} . В качестве объектов исследования выбраны наиболее поздние пласты по отработке и наиболее информативные по геохимическим данным по шахтам «Глубокая» и «Восточная» – h_8 и h_{10} , а по шахте № 9 «Капитальная» – h_6 и h_7 .

В литологическом отношении горный массив изученных шахт состоит из песчаников (40 – 65 %), алевролитов и аргиллитов (35 – 45 %) с подчинен-

ГЕОЛОГИЯ И МАРКШЕЙДЕРИЯ

ным значением углей и известняков (5 – 10 %). Залегание пород осложнено дизъюнктивными и пликативными тектоническими нарушениями. В тектоническом строении шахтных полей шахт «Глубокая», «Восточная» и № 9 «Капитальная» основную роль играют нарушения надвигового типа субширотного простирания с подчиненным значением нарушений сбросового типа.

Софиевский надвиг с ветвью сброс № 1 прослеживается с северо-запада на юго-восток в центральной части горного массива шахты «Глубокая» и делит его пополам. Мощность зоны дробления Софиевского надвига составляет 0 – 50 м, угол падения сместителя – 40 – 75°.

В юго-западной части шахтного поля расположен *Первомайский надвиг* с многочисленными ветвями, который является естественной границей с шахтой «Донбасс» и № 6 «Красная Звезда». Мощность зоны дробления Первомайского надвига 0 – 75 м, угол падения сместителя 25 – 85°.

В северо-восточной части шахтного поля прослеживается *Итальянский надвиг* с многочисленными ветвями (сброс № 1, надвиг А, надвиг № 9), служащий естественной границей с шахтой «Восточная». Падение сместителей Итальянского надвига с его ветвями – северо-восточное под углом 30 – 58° (у сброса № 1 – 23 – 35°, у надвига А – 30°, у надвига № 9 – 65°). Максимальная мощность зоны дробления Итальянского надвига составляет 135 м. Итальянский надвиг постепенно выполаживается и по пласту h_{10} уже не встречается.

В северо-восточной части шахтного поля шахты «Восточная» расположен *Марковский надвиг* (угол падения 20 – 40° при ширине зоны дробления до 50 м) с падением сместителя в юго-западном направлении.

Смоляниновский надвиг с двумя ветвями – верхней и нижней – прослеживается с северо-востока на юго-запад. Угол падения Смоляниновского надвига 20 – 50° (верхняя ветвь – 40 – 45°, нижняя ветвь – 35 – 75°), мощность зоны дробления достигает 81 м.

В юго-западной части шахтного поля расположен Итальянский надвиг с многочисленными ветвями (сброс № 1, надвиг А, надвиг № 9), служащий естественной границей с шахтой «Глубокая». Падение сместителей Итальянского надвига с его ветвями северо-восточное под углом 30 – 58° (у сброса № 1 – 23 – 35°, у надвига А – 30°, у надвига № 9 – 65°). Максимальная мощность зоны дробления Итальянского надвига составляет 135 м. Восточный надвиг служит естественной границей с шахтным полем шахты № 6 «Красная Звезда», падение южное под углом 70° при максимальной ширине зоны дробления 40 м.

В тектоническом строении шахтного поля шахты № 9 «Капитальная» принимают участие разрывные нарушения надвигового и сбросового типов субширотного простирания – *Мушкетовский надвиг*, разлом Провиданс, сброс А и Первомайский надвиг, представленный восточной, 2-й восточной, лежащей, висячей ветвями и надвигом № 2. Мушкетовский надвиг прослеживается в южной части шахтного поля на границе со старой шахтой № 8 «Наклонная». Падение сместителя северо-восточное под углом 20 – 55°, мощность зоны дробления 10 – 140 м. Тектонический разлом Провиданс (сложное чередование параллельных надвигов и сбросов) расположен в центральной части

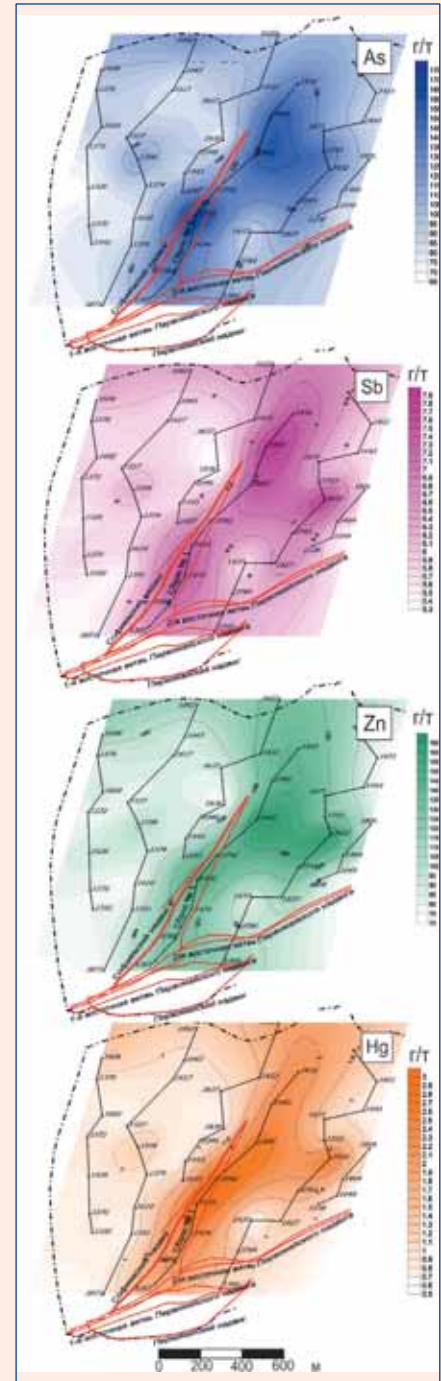


Рис. 2. Карта распределения мышьяка, сурьмы, цинка и ртути по угольному пласту h_{10} шахты «Глубокая».

шахтного поля, имеет субширотное простирание, падение сместителей северное под углом 55 – 70°, мощность зоны дробления

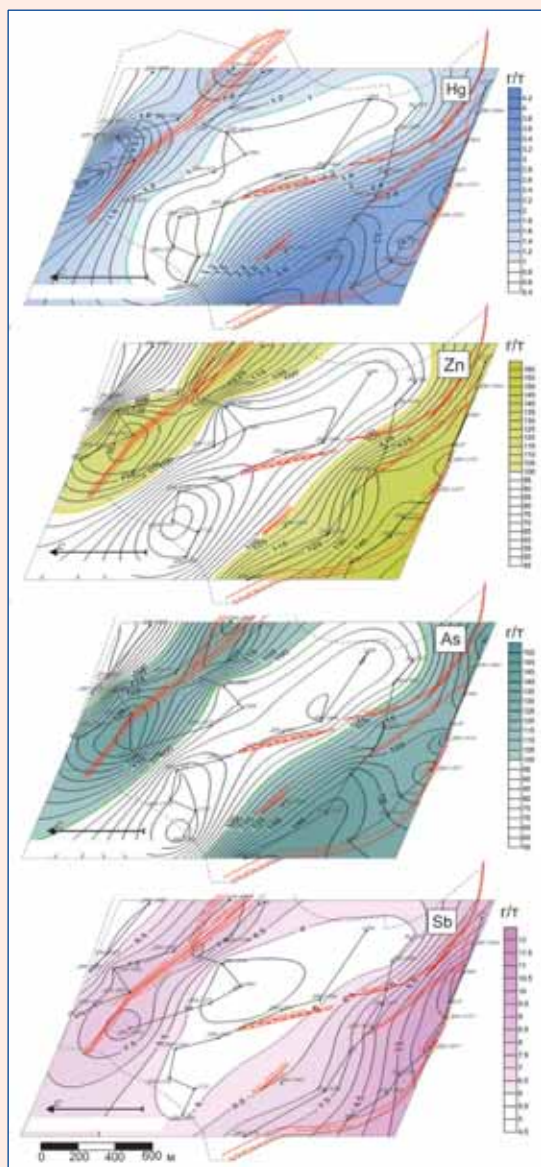


Рис. 3. Карта распределения ртути, цинка, мышьяка и сурьмы по угольному пласту h_8 шахты «Восточная».

достигает 250 м. В северной части шахтного поля – система параллельных сбросов – А, № 1, 2 и 3. Падение у сбросов ступенчатое в северном направлении под углом $55 - 65^\circ$ при максимальной мощности зоны дробления 20 – 35 м. В северо-восточной части шахтного поля расположены ветви Первомайского надвига – восточная, 2-я восточная, лежачая, висячая и надвиг № 2. Падение сместителей юго-восточное под углом $20 - 60^\circ$ при ширине зон дробления 30 – 113 м.

В угольных пластах и вмещающих породах шахты «Глубокая» основные аномалии ртути (рис. 1

и 2) сконцентрированы вдоль сместителей Итальянского надвига, Софиевского надвига и его ветви сброса № 1, Первомайского надвига с ветвями: восточной и надвига № 2. Наиболее крупные аномалии ртути достигают 4 г/т при пороге токсичности 1 г/т и сконцентрированы по пласту h_8 вдоль Софиевского надвига, сброса № 1 и надвига № 2, а по пласту h_{10} – вдоль Софиевского надвига и сброса № 1.

Ввиду своей летучести и подвижности ртуть образует более мелкие локальные аномалии внутри тектонических блоков в цельном массиве между Софиевским надвигом и восточной ветвью Первомайского надвига по исследуемым пластам h_8 и h_{10} .

Аномалии мышьяка (см. рис. 1 и 2) повсеместно прослеживаются по горному массиву шахты «Глубокая». При пороге токсичности мышьяка 100 г/т его минимальное содержание также равно этой цифре, а максимальные аномалии достигают 180 г/т и сконцентрированы по пласту h_8 вдоль Софиевского и Итальянского надвигов, а по пласту h_{10} вдоль Софиевского надвига и его ветви – сброса № 1.

Также следует выделить аномалию мышьяка между Софиевским и Первомайским надвигами по пласту h_8 . Она связана с сульфидным оруденением углепородного массива, представленным пиритом, марказитом, аурипигментом, реальгаром, сфалеритом и халькопиритом, которые визуальным образом наблюдались авторами в горных выработках шахты по трещинам среди угленосных песчаников в виде прожилок и мелких линз.

Основные аномалии сурьмы (см. рис. 1 и 2), достигающие 8 г/т по пластам h_8 и h_{10} и вмещающим породам, прослеживаются вдоль сместителя Софиевского надвига с рассеиванием по цельному массиву по правую сторону от сместителя. Аномалии сурьмы вдоль сместителей Первомайского и Итальянского надвигов имеют подчиненное значение и достигают 5,5 – 6 г/т. Селен и теллур при пороге токсичности 1 г/т встречены с содержаниями 8 г/т.

Геохимически аномален по цинку и его спутнику кадмию угольный пласт h_8 и вмещающие породы его нижней (почвенной) части (см. рис. 1 и 2) – аномалии цинка распространены повсеместно, но наиболее сконцентрированы (110 – 170 г/т) вдоль сместителей тектонических нарушений шахтного массива. Объясняется это тем, что цинк образует минерал – сфалерит, который встречается в углестых песчаниках и сланцах вместе с другими суль-

фидами. Аномалии кадмия повсеместно наблюдаются со значениями 11 г/т при пороге токсичности всего лишь 1,2 г/т.

В угольном пласте h_{10} аномалии цинка сосредоточены только вдоль Софиевского надвига и его ветви – сброса № 1 – со значениями 120 – 150 г/т.

В угольных пластах шахты «Восточная» аномалии ртути, мышьяка, сурьмы, цинка (рис. 3 и 4), а также селена, теллура и кадмия сконцентрированы исключительно вдоль сместителей Итальянского, Смолениновского и Восточного надвигов, а также их более мелких ветвей. В зоне влияния Марковского надвига аномалий Hg, As, Sb и Zn практически не наблюдается, возможно это связано со слабой сетью опробования угольных проб в этой части шахтного массива.

Аномалии ртути достигают 4,5 г/т при пороге токсичности 1 г/т, мышьяка – до 160 г/т при пороге токсичности 100 г/т, сурьмы – 12,5 г/т при пороге токсичности 6 г/т и цинка – до 165 г/т при пороге токсичности 100 г/т. Селен и теллур при пороге токсичности 1 г/т встречены с содержаниями 8 г/т. Аномалии кадмия достигают 11 г/т при пороге токсичности 1,2 г/т.

В горном массиве шахты № 9 «Капитальная» нижележащий угольный пласт h_6 и вмещающие породы геохимически более аномальны по сравнению с пластом h_7 (рис. 5 и 6). Аномалии Hg, As, Sb, Zn, Se, Te и Cd по угольному пласту h_7 распространены практически повсеместно, за исключением центральной части шахтного поля, между тектоническим разломом Провиданс и сбросами А, № 1, 2 и 3. С одной стороны, изученные элементы обладают большой атомной массой и накапливаются в нижних (почвенных) частях пластов углей и вмещающих пород. Тем самым экспериментально подтверждается закон Зильберминца [4, 5].

С другой стороны, несмотря на то что в вышележащем угольном пласте h_7 и вмещающих породах площадное распространение аномалий изученных элементов меньше, чем по пласту h_6 , максимальные значения аномалий больше по пласту h_7 . Эта особенность объясняется летучестью и подвижностью исследованных элементов. Например, аномалии ртути достигают по угольному пласту h_6 4,6 г/т и по пласту h_7 – 5,2 г/т при пороге токсичности ртути 1 г/т, аномалии мышьяка 140 и 160 г/т соответственно при его пороге токсичности 100 г/т. Такая же ситуация наблюдается и по распределению цинка. В то же время сурьма образует одинаковые по значениям аномалии, достигающие 9,3 г/т, в исследованных угольных пластах.

Ртуть – элемент первого класса опасности, входящий в группу наиболее активных загрязнителей почв и других компонентов окружающей среды. Она имеет высокие миграционные свойства. В периоды тектонической активизации ртуть поступала из мантии по глубинным разломам и образовывала не только ртутные месторождения, но и рассеивалась в породах угленосной толщи. Неслучайно в углях Донбасса содержание ртути достигает 0,5 г/т и более [6].

Эпигенез ртути доказывается ее парагенезисом с другими рудными элементами, входящими в состав поздних сульфидов (Pb, Zn, Sb, As, Se, Te и Cd), а также чрезвычайной неравномерностью распределения Hg в пиритах, которое контролируется поздними тектоническими нарушениями, а не фаціальными факторами.

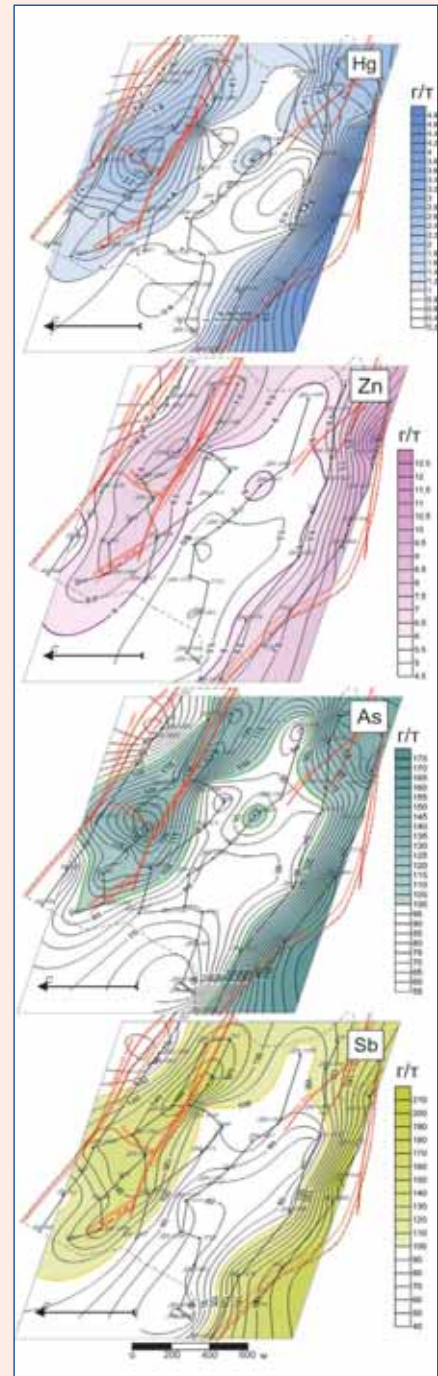


Рис. 4. Карта распределения ртути, цинка, мышьяка и сурьмы по угольному пласту h_{10} шахты «Восточная».

Распределение ртути обычно контролируется двумя свойствами углей — зольностью и сернистостью, причем для углей мало-зольных, бедных терригенной

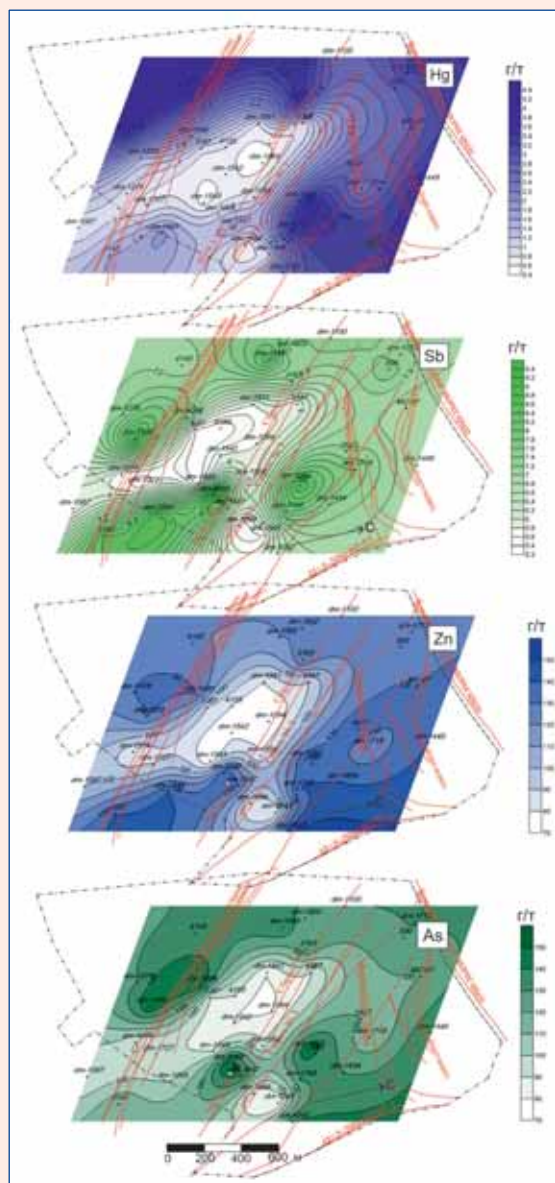


Рис. 5. Карта распределения ртути, сурьмы, цинка и мышьяка по угольному пласту h_6 шахты № 9 «Капитальная».

золой, увеличение зольности может быть эквивалентным нарастанию сернистости в форме пирита [4].

Вид зависимости *зольность – содержание Hg в угле* определяется балансом виртуальных (генетических) фракций ртути. Если доминирует ртуть в составе кластогенной золы, то зависимость в угле близка к линейной, а если существенен вклад аутигенной сорбционной фракции (имеющей модалные формы $Hg_{орг}$ или $Hg_{сульф}$), линейная зависимость ослабевает, осложняясь сорбционным опти-

мумом, а для золы проявляется характерная для всех утлефильных элементов негативная корреляция в координатах *зольность – содержание Hg в золе* [5, 7].

При прочих равных условиях везде четко проявлена эмпирическая закономерность: чем выше сернистость углей, тем выше в них содержание ртути. Эта связь обусловлена тем, что пирит, как правило, не только главный концентратор, но и главный носитель ртути, т. е. пиритная ртуть дает наибольший вклад в валовое содержание ртути.

Теоретически вполне возможно как сингенетическое, так и эпигенетическое накопление ртути в углях.

Мышьяк относится к халькофильным сульфидным элементам, по данным корреляционного анализа, имеет значимую положительную связь с медью. Мышьяк в углях подлежит изучению и оценке как токсичный компонент (является элементом первого класса опасности), загрязняющий окружающую среду при массовом сжигании угля, и как вредный компонент при использовании углей для производства специального кокса, германия и в пищевой промышленности.

Примерно половина содержания мышьяка извлекается из золы углей легкими фракциями. Значительные количества элемента концентрируются в тяжелой фракции. Максимальные извлечения мышьяка из золы углей в легкую фракцию установлены для углей с крайне низким исходным содержанием (марка Ж). Вероятно, взаимная зависимость мышьяка с веществом угля неоднозначна. Определенная часть элемента связана с органической частью углей и характеризует фоновое содержание, частично же мышьяк – с минеральными примесями, преимущественно с сульфидами. От преобладания той или иной формы существенно зависит характер распределения элемента по фракциям.

Мышьяк As широко распространен и постоянно присутствует в виде различных соединений в изверженных и осадочных породах, почве, воде, растениях, входит в сопутствующие минеральные ассоциации руд цветных и благородных металлов. При обогащении и металлургической переработке концентрируется в хвостах, промежуточных и отвальных продуктах, сточных водах, в углях и угле-вещающих породах [9].

В углях мышьяк находится в составе органических соединений, сульфидов (в составе пирита и марказита) и глинистых минералов. Ряд авторов

ГЕОЛОГИЯ И МАРКШЕЙДЕРИЯ

указывают на нахождение в углях арсенипирита, аурипигмента и реальгара [10, 11].

Задача изучения содержаний мышьяка при разведке энергетических углей – выявление участков, при разработке которых возможна добыча углей с его опасными концентрациями. В связи с этим необходим систематический контроль над содержанием мышьяка в товарной продукции. Если в углях концентрация мышьяка превышает 0,1 %, определять его содержание при разведке месторождений следует так, как при изучении серы [4, 9].

По количеству выбросов мышьяка в атмосферу энергетика превышает медеплавильное производство и производство мышьяка [9]. По другим данным [10, 12], в атмосферу при сжигании уходит более 50 % содержащегося в угле мышьяка.

Подлежат обязательному изучению содержания мышьяка в энергетических углях, используемых для извлечения германия. При сжигании он, как и германий, частично концентрируется в летучей золе, возгоняется вместе с германием при пирометаллургическом переделе золы и отгоняется вместе с тетрахлоридом германия. В связи с этим при значительных его содержаниях в процессе переработки германиеносных зол необходимы специальные технологические мероприятия для очистки германия от мышьяка [9].

Накопления сурьмы в углях могут иметь как сингенетическую (вулканогенно-осадочную), так и эпигенетическую (гидротермальную) природу. В углях Донбасса резко доминирует эпигенетическая форма накопления сурьмы. Эмиссия сурьмы и ее токсичность могут создавать определенные экологические проблемы. Токсичность сурьмы влияет на нервную и сердечно-сосудистую системы человека [4].

Цинк и его геохимический аналог кадмий принадлежат к числу токсичных тяжелых металлов. Они могут отравлять катализаторы при конверсии углей в жидкое топливо. Но с другой стороны, цинк и кадмий могут быть и потенциально полезными элементами для нужд промышленности, тем более, что содержатся в сульфидной форме, удобной для обогащения и извлечения из углей.

Выводы. При детальном анализе построенных геохимических карт авторы выявили значимые корреляционные связи между мышьяком и ртутью, особенно отчетливо это наблюдается по геохимическим картам угольных пластов h_6 и h_7 шахты № 9 «Капитальная». Известно [7], что связь содержания ртути и мышьяка тесно коррелирует с содержа-

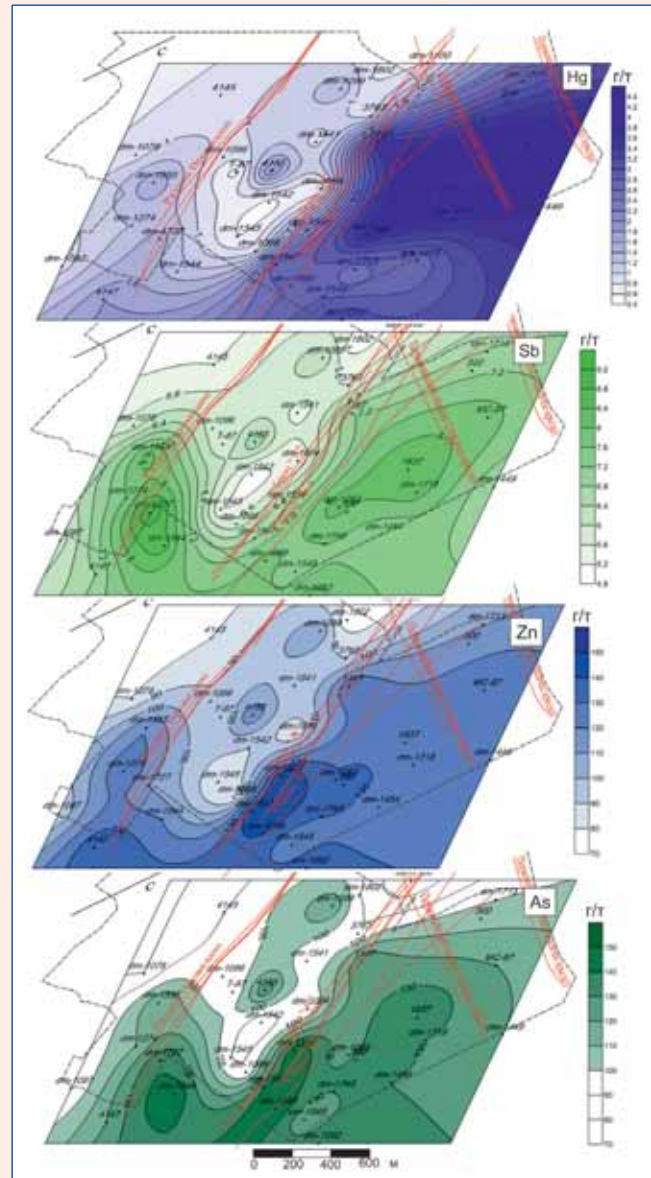


Рис. 6. Карта распределения ртути, сурьмы, цинка и мышьяка по угольному пласту h_7 шахты № 9 «Капитальная».

ем общей серы в углепородных массивах, что свидетельствует о накоплении указанных элементов в условиях восстановительной среды и подтверждает возможность их нахождения в сульфидной форме.

Анализ площадного распространения аномалий Hg, As, Sb, Zn, Se, Te и Cd в пределах шахтных полей показал, что ртуть и мышьяк имеют сходные особенности распределения. К полям высоких содержаний ртути и мышьяка относятся и повышенные концентрации цинка. В то же время пространствен-

ное распределение сурьмы немного отличается от распределения мышьяка, ртути и цинка.

Сульфофильные свойства ртути, мышьяка, сурьмы, цинка, селена, теллура и кадмия обуславливают концентрацию их в сульфидах (в основном в пирите) [8]. Кроме того, Hg, As, Sb, Zn образуют собственные сульфиды в углях – киноварь (HgS), аурипигмент (As_2S_3), реальгар (AsS), антимонит (Sb_2S_3) и сфалерит (ZnS). Селен, теллур и кадмий в углях изоморфно связаны с сурьмой и цинком. Так, если есть аномалии цинка, обязательно будут и аномалии кадмия. Обогащение энергетических углей по сере и золе должно быть достаточно эффективным средством снижения содержания в них сульфидов, но присутствие микроминеральной формы исследованных элементов снижает эффективность их удаления из углей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волкова Т. П. Распределение сульфидных элементов в углях и отходах углеобогащения Донецко-Макеевского угленосного района / Т. П. Волкова, П. А. Власов, О. Л. Шалованов, А. Л. Костюченко // Наук. пр. УкрНДМІ. – Вип. 5 (Ч. II); за заг. ред. А. В. Анциферова. – Донецьк: УкрНДМІ, 2009. – С. 287 – 305.
2. Власов П. А. Факторы распределения токсичных элементов в угольном пласте c_{10}^A блока № 1 шахты им. Героев Космоса / П. А. Власов, О. Л. Шалованов, С. А. Шурховецкий [и др.]. // Наук. пр. УкрНДМІ. – Вип. 6; за заг. ред. А. В. Анциферова. – Донецьк: УкрНДМІ, 2010. – С. 124 – 139.
3. Власов П. А. Распределение токсичных элементов в угольных пластах шахты «Южно-Донбасская № 3» / П. А. Власов, Т. П. Волкова, Н. А. Дуброва // Наук. пр. УкрНДМІ. – Вип. 6; за заг. ред. А. В. Анциферова. – Донецьк: УкрНДМІ, 2010. – С. 216 – 233.
4. Юдович Я. Э. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях / Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 654 с.
5. Юдович Я. Э. Ценные элементы-примеси в углях / Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 538 с.
6. Дворников А. Г. Ртутоносность углей Донецкого бассейна. – М.: Недра, 1987. – 180 с.
7. Кизильштейн Л. Я. Экогеохимия элементов-примесей в углях / Л. Я. Кизильштейн. – Ростов н/Д: СКНЦ ВШ, 2002. – 296 с.
8. Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых / [А. П. Соловов, А. Я. Архипов, В. А. Бугров и др.]. – М.: Недра, 1990. – 335 с.
9. Клер В. Р. Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР: Геохимия элементов / В. Р. Клер, Г. А. Волкова, Е. М. Гурвич [и др.] // М.: Наука, 1987. – 239 с.
10. Цыновников А. С. О содержании мышьяка в твердом топливе / А. С. Цыновников, М. Л. Погребинская, А. А. Филимонова, З. Б. Клепцина // Кокс и химия. – 1964. – № 4. – С. 17 – 20.
11. Crook S. R. The determination of arsenic in coal and coke / S. R. Crook, S. Wald // Fuel. – 1960. – Vol. 39. – № 4. – P. 313 – 332.
12. Пустовалов Л. В. Хром / Л. В. Пустовалов, В. Н. Холодов // Металлы в осадочных толщах: Черные металлы. Цветные легкие металлы. – М.: Наука, 1964. – С. 171 – 196.