

УДК 550.884:552.87

**ФАКТОРЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКСИЧНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ В УГОЛЬНОМ ПЛАСТЕ C₁₀^B БЛОКА № 1
ШАХТЫ ИМ. ГЕРОЕВ КОСМОСА**

**Власов П. А., Шалованов О. Л., Шурховецкий С. А.,
Николаев Д. Ю., Мирошников Д. И., Костюченко А. Л.**
(УкрНИМИ НАНУ, г. Донецк, Украина)

Досліджено геохімічні розподіли ванадію, цинку, хрому та нікелю у вугільному пласті c₁₀^B блока № 1 шахти ім. Героїв Космосу. За даними спектрального методу аналізу вугільного керну були побудовані геохімічні карти, в яких встановлен тектонічний фактор накопичування розглянутих елементів.

Geochemical distributions of vanadium, zinc, chrome and nickel in a coal layer c₁₀^B of the block № 1 of mine by it Geroyev Kosmosa are researched. According to a spectral method of the analysis of a coal core geochemical cards have been constructed where the tectonic factor of accumulation of the considered elements was established.

Шахта имени Героев Космоса, входящая в ОАО «Павлоградуголь», расположена в Павлоградско-Петропавловском угленосном районе Донбасса [1].

В геологическом строении поля шахты им. «Героев Космоса» (блок № 1) принимают участие осадочные образования палеозойского, мезозойского и кайнозойского возраста.

Мезозойские отложения распространены лишь на севере блока шахты. Отложения представлены преимущественно песчаниками серыми, среднезернистыми с включениями кремниевой гальки, местами с конгломератоподобными прослойками. Мощность колеблется от 0 до 21 м.

Палеозойские отложения представлены свитами нижнего карбона. Простираие пород на площади блока – северо-западное, падение – северо-восточное под углом 2-5 °.

Промышленная угленосность приурочена к отложениям самарской свиты, заключенной между известняками C_5 и C_1 . Средняя мощность толщи между ними составляет 380 м, а между угольными пластами c_{11} и c_1 – 290 м. Для свиты C_1^3 характерны мелкая цикличность и высокая угленасыщенность. Свита составлена комплексом осадочных пород от песчаников до аргиллитов и содержит до 50 угольных пластов и пропластков, из которых промышленное значение имеют 8 угольных пластов: c_{11} , c_{10}^B , c_9 , c_8^B , c_8^H , c_7^H , c_5 и c_1 .

Пласты c_{12} , c_7^B , c_4^2 , c_4^1 , c_4^B , c_2 – имеют подчиненное значение. Суммарная мощность пластов в среднем составляет 6,21 м, коэффициент промышленной угленосности – 2,6 %. Рабочая мощность угольных пластов колеблется от 0,6 до 1,5 м при преобладающих значениях 0,8-0,9 м. Глубина залегания пластов – от 105 до 760 м. Мощность продуктивной толщи от угольного пласта c_1 к c_{11} равняется 190 м. Строение пластов преимущественно простое. Сложное строение характерно для пластов c_{11} и c_8^B , в меньшей мере – для пластов c_{10}^B и c_1 .

Поле шахты контролируется тектоническими нарушениями сбросового типа (рис.1).

Наиболее крупным тектоническим нарушением является Богдановский сброс. В пределах блока он имеет субширотное простирание с направлением по азимуту 300 °, падение плоскости сместителя – северное под углом 55 °. Амплитуда смещения пород изменяется от 55 до 275 м. В юго-западной части блока к нему примыкают сбросы I-IV и Диагональный сброс с амплитудой смещения 5-10 м. К западу от них прослеживается Вербский сброс. Он имеет западное простирание, южное падение сместителя и амплитуду 20-85 м. К нему примыкает сброс «А» с амплитудой 10-25 м и таким же направлением падения сместителя. В северной и северо-западной части развит Поперечный сброс с северным падением плоскости сместителя и амплитудой 25 м. К нему примыкает сброс V, который имеет южное падение плоскости сместителя.

В настоящее время разрабатываются только пласты c_{11} и c_{10}^B . Готовится к вскрытию пласт c_9 .

В качестве объекта исследования авторами выбран угольный пласт c_{10}^B , так как по нему были проведены комплексные скважинные геохимические исследования и собран представительный материал.

Угольный пласт c_{10}^B на участке исследований представлен одной угольной пачкой мощностью 0,6-1,3 м. На отдельных участках аргиллит мощностью 0,0-0,2 м расклинивает угольный пласт, гипсометрия пласта волнистая, изменение угла падения от 2° до 5° . В непосредственной кровле пласта залегает аргиллит мощностью 4,25 – 5,35 метра. В почве пласта залегает аргиллит мощностью 0,4 – 1,3 метра, ниже алевролит мощностью до 4,75 метров.

Угольный пласт c_{10}^B вскрыт большой сетью разведочных скважин (около 250-300), в 112 скважинах был проведен спектральный полуколичественный анализ угольного керна. Скважины были пробурены в разное время, и информация по ним постепенно обновлялась. Угольный пласт перебуривался газокерноборником КА-61 с последующим спектральным анализом керна в лаборатории.

При обработке полученных результатов спектрального анализа для дальнейшего исследования были выбраны 4 элемента: ванадий, цинк, хром, никель (таблица 1), содержание которых в несколько раз превышает их предельно допустимые концентрации (ПДК) в грунтах. Все названные элементы являются токсичными и представляют экологическую опасность для окружающей среды. Ванадий и хром относятся к первому классу опасности, а цинк и никель – ко второму.

Компьютерная обработка результатов спектрального анализа углей проведена в программных пакетах SURFER, Corel Draw и AutoCad. При обработке результатов спектрального анализа использовался план горных выработок (ПГВ) угольного пласта c_{10}^B . Из ПГВ была сделана выкопировка тектонических нарушений в пределах пласта, показана их мощность и углы падения (см. рис. 1).

Таблица 1

Содержание ванадия, цинка, хрома и никеля в пределах угольного пласта с₁₀^В блока № 1 шахты им. Героев Космоса

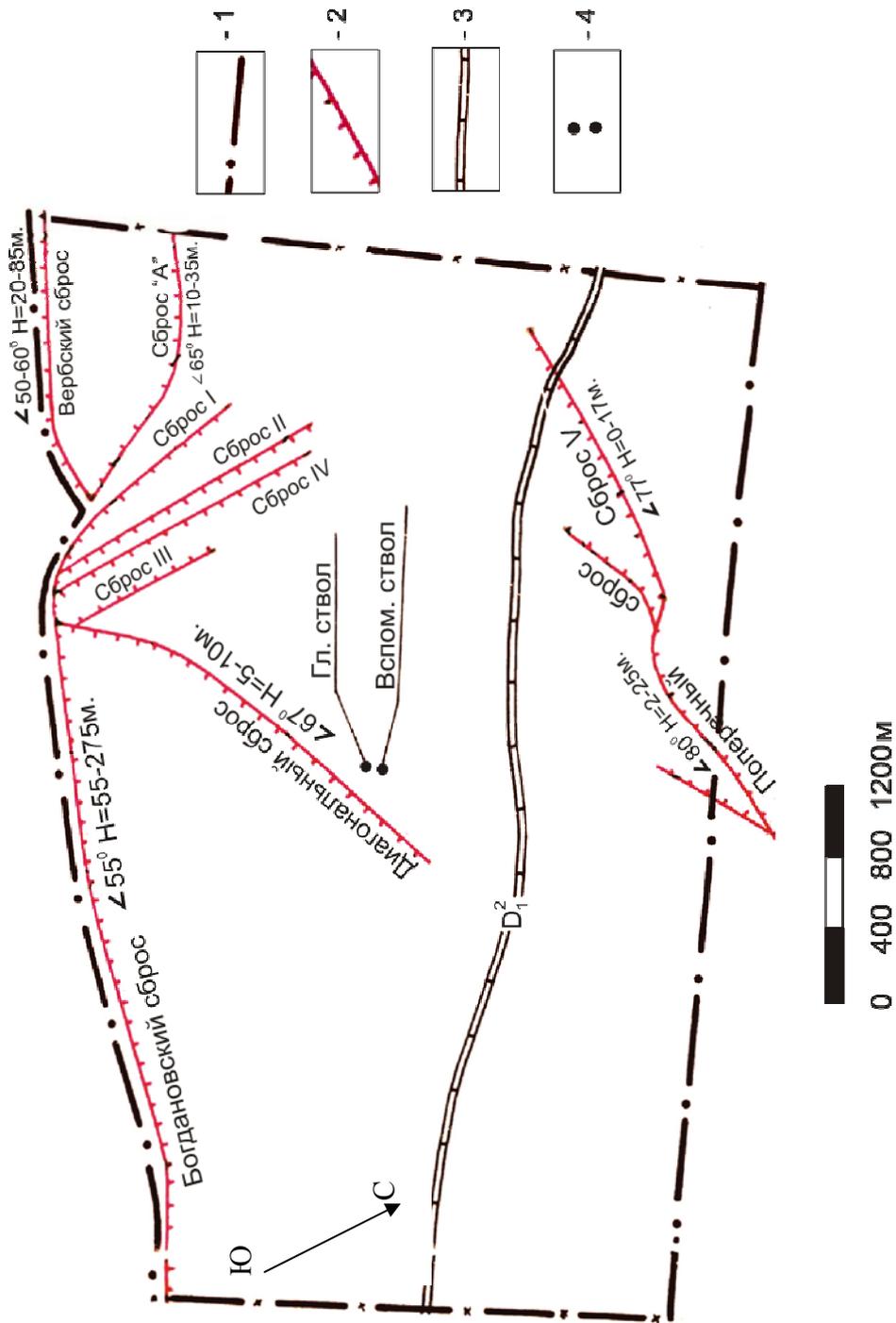
Элемент	Содержание, от-до, г/т	ПДК, г/т	Число проб
Ванадий	70-150	100	112
Цинк	30-140	100	112
Хром	50-130	100	112
Никель	20-120	100	112

Точки скважин на ПГВ были оцифрованы (координаты X и Y), а содержание каждого элемента в точках скважин принято за координату Z . По полученным данным (координаты X , Y , Z) были построены карты распределения исследуемых элементов в пределах шахтного поля.

Аномалии исследуемых элементов (V , Zn , Cr и Ni) очень тесно связаны с шахтной тектоникой. Тектонический фактор распределения изученных элементов является преобладающим в данной работе. Объясняется это тем, что V , Zn , Cr и Ni – элементы сульфидного ряда, к тому же Zn и Ni образуют собственные минералы-сульфиды (сфалерит, вюрцит и миллерит). Сульфиды, в свою очередь, имеют свойство накапливаться в зонах дробления и вдоль сместителей тектонических нарушений.

Давно установлена закономерность [2, 3]: если в углях присутствует в любом количестве сера, тогда с ней обязательно будет хотя бы часть ее спутников – V , Cr , Zn , Pb , Cd , As , Se , Te , Hg , Ni , Pt .

Такие элементы как мышьяк, селен, теллур, ртуть и таллий сложно определить спектральным полуколичественным методом. При повышенной температуре в условиях электрической дуги перечисленные элементы улетучиваются, поэтому для них необходимы более сложные и дорогие физико-химические методы анализа.



1 – граница шахтного поля; 2 – тектонические нарушения;
 3 – маркирующий горизонт известняка D_1^2 ; 4 – шахтные стволы.
 Рис. 1. Тектоническая схема шахты им. Героев Космоса (блок № 1)

Ванадий является одним из первых химических элементов, накопление которых было обнаружено в связи с биогенными органическими веществами.

Геохимия ванадия в зоне гипергенеза отличается разнообразием в связи с его способностью пребывать в разных степенях окисления и вследствие этого проявлять неодинаковую миграционную способность и поглощаться на разных геохимических барьерах [2, 4].

Ванадий относится к элементам первого (самого опасного) класса токсичности; токсичность его связана с действием на органы дыхания и нервную систему человека. Согласно санитарным нормам и советскому ГОСТу 1976 г. [2], установлены ПДК аэрозоля ванадия и его соединений в воздухе рабочей зоны ($1-2 \text{ мг/м}^2$), соответствующие первому и второму классам опасности, а также содержания ванадия и его оксида в почвах (150 г/т) и в воде ($0,1 \text{ мг/л}$).

При промышленном использовании углей ванадий проявляет себя как технологически вредная и токсичная примесь. Летучесть восстановленных форм ванадия и его токсичность делают актуальным экологический аспект сжигания ванадиеносных углей.

Для геохимии *V* ключевое значение имеет его поливалентность; подобно тому, как железо в состоянии *Fe (II)* и *Fe (III)* – это как бы два разных химических элемента, так и ванадий в трёх наиболее распространённых состояниях окисления – *V (II)*, *V (IV)* и *V (V)* – это как бы три разных элемента [3].

Накопления ванадия в углях в основном сингенетические. В соответствии с идеей В. А. Зильберминца [5] принято считать, что каменные угли коксовых марок с повышенными содержаниями *V* обогатились им при торфонакоплении вследствие поступления в палеоторфяники продуктов эрозии ванадиеносных пород основного состава.

Вследствие действия мощного фактора изолированного залегания угольного вещества содержания *V* в угольных включениях оказываются несопоставимы с таковыми в угольных пластах. Эта разница может быть увязана с разной сорбционной способностью разлагающейся древесины в торфянике и в осадках почвы

и кровли. Минимальная опасная концентрация V в товарном угле («порог токсичности») составляет, согласно российскому нормативу 1996 г., 100 г/т [6]. «Порог токсичности» V равен его ПДК.

На рисунке 2 показано распределение ванадия в пределах угольного пласта c_{10}^B . Основные геохимические аномалии в пределах от 100 до 150 г/т сконцентрированы в южной и юго-западной частях пласта, в зонах влияния Богдановского, Диагонального сбросов, сброса «А» и Вербского сброса. Небольшие аномалии (100-120 г/т) расположены в северной части пласта и приурочены к Поперечному сбросу и сбросу V (см. рис. 1 и 2). Из 112 точек опробования по скважинам аномалии ванадия были выявлены в 48 % от общего числа точек.

Цинк

Техногенный выброс Zn в атмосферу, в отличие от ряда других элементов, намного (в 23 раза) превосходит природный.

Цинк либо изоморфно входит в пирит, либо образует сфалерит – в макро- или микроминеральном виде. Поскольку изоморфная ёмкость пирита к цинку ограничена (изоморфизм $Fe^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+}$ не может быть значительным), получается, что, если содержания Zn в пиритах составляют сотни граммов на тонну и более, то здесь образуются включения микроминеральной сфалеритовой фазы.

Распределение Zn в пределах угольного пласта конкретного месторождения сильнее всего зависит от зольности и сернистости угля; иногда удается заметить зависимость от петрографического состава угля и положения пробы в разрезе угольного пласта [2].

На рисунке 3 показано распределение цинка в пределах угольного пласта c_{10}^B . Основные геохимические аномалии в пределах от 100 до 140 г/т расположены в северной и южной частях пласта, в зонах влияния Богдановского и Диагонального сбросов, сброса «А», Поперечного сброса и сброса V (см. рис. 1 и 3). Аномалии цинка составляют 45 % от общего числа точек.

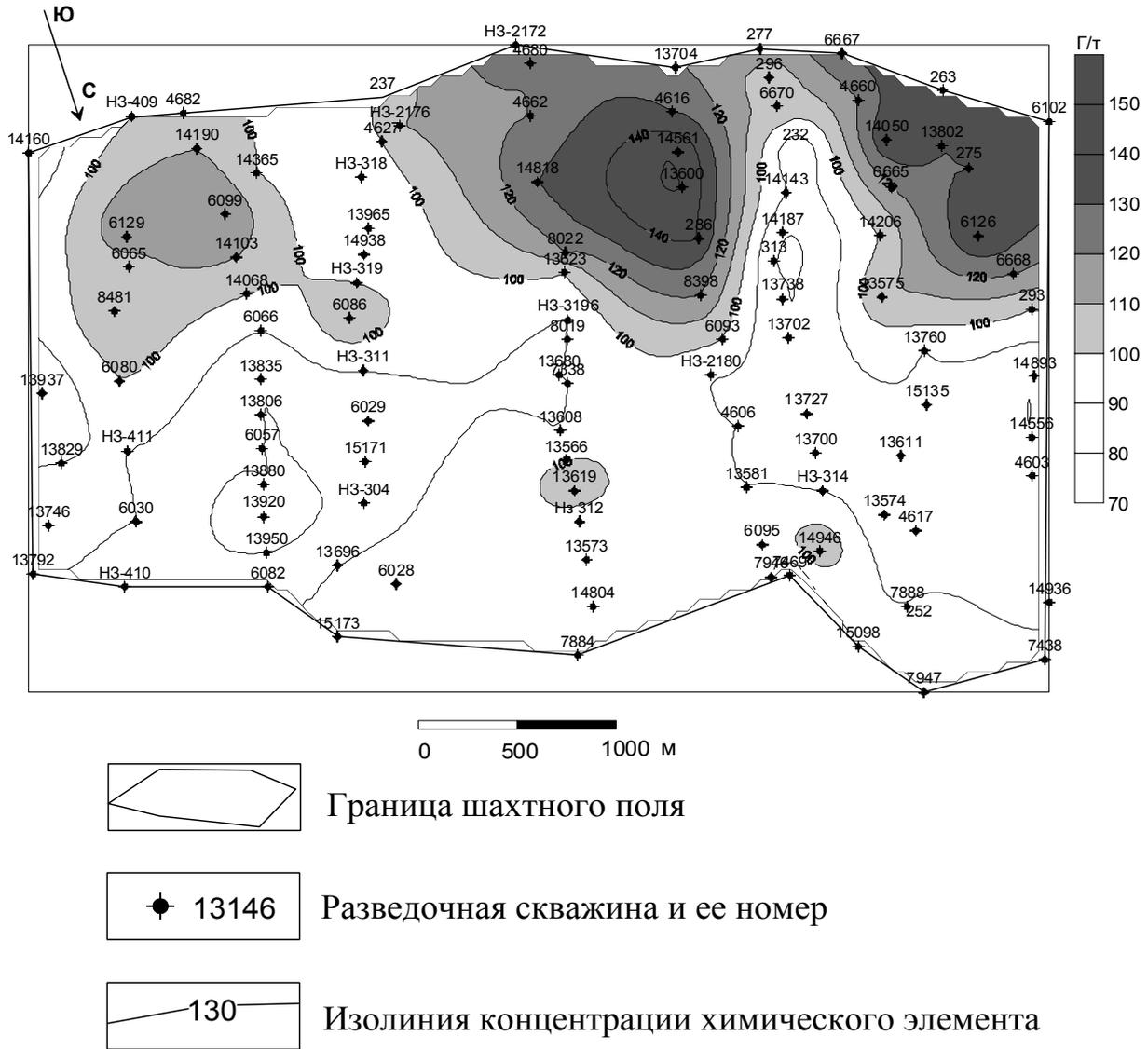


Рис. 2. Схематическая карта распределения ванадия в угольном пласте c_{10}^B блока № 1 ш. им. Героев Космоса

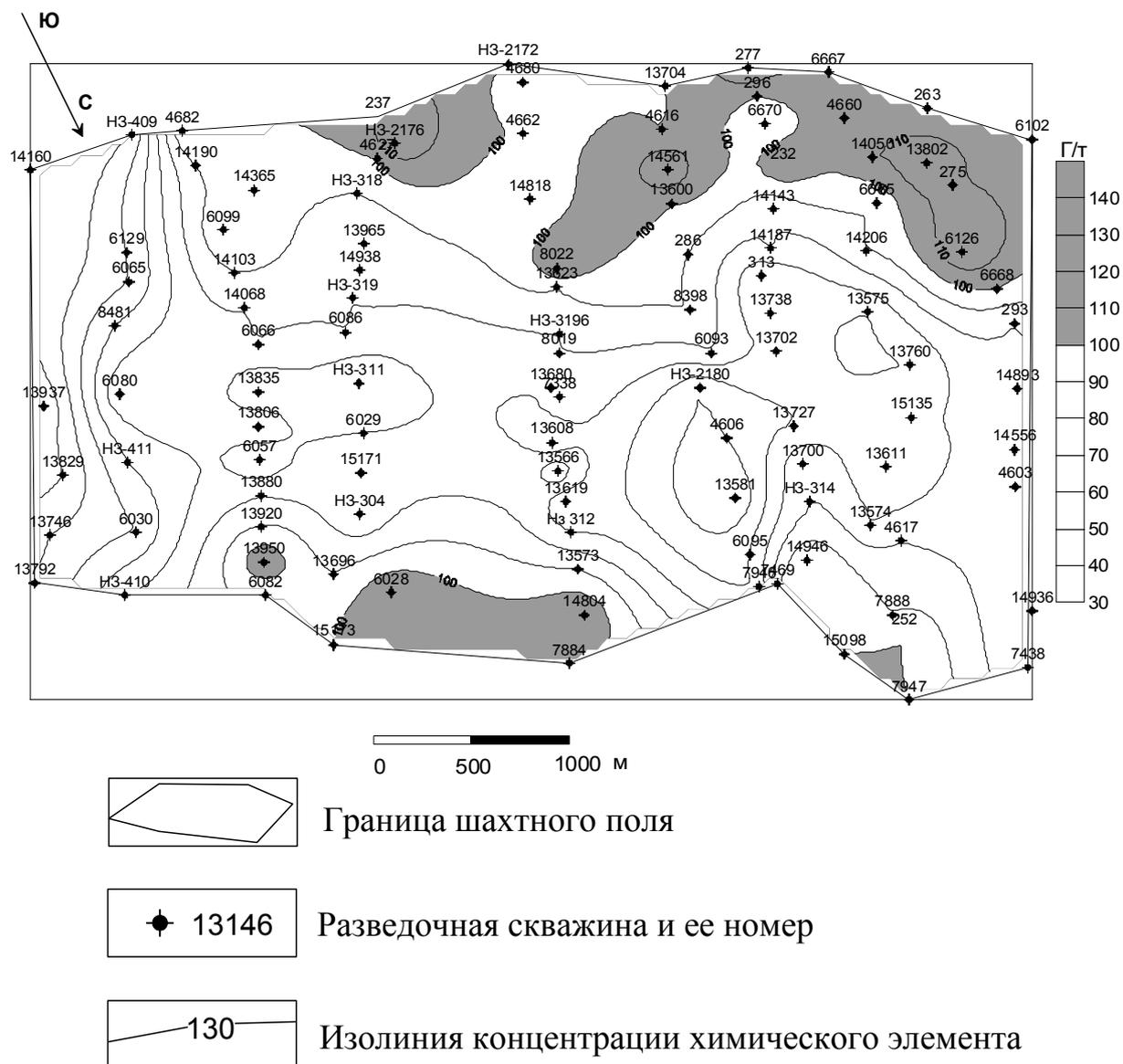


Рис. 3. Схематическая карта распределения цинка в угольном пласте c_{10}^B блока № 1 ш. им. Героев Космоса

Вид зависимости «зольность – содержание Zn в угле» определяется балансом виртуальных (генетических) фракций цинка. Если доминирует цинк кластогенной золы, то зависимость в угле близка к линейной, а если существен вклад аутигенной сорбционной фракции (имеющей модальные формы $Zn_{орг}$ и $Zn_{сульф}$), то линейная зависимость ослабевает, осложняясь сорбционным оптимумом, а для золы проявляется негативная корреляция «зольность – содержание Zn в золе» [2, 3].

Сульфофильные свойства цинка обуславливают концентрацию его в сульфидах (в основном, в пирите). Вследствие существенной доли в цинконосных углях сульфидной формы цинка, обогащение углей могло бы служить средством снижения экологической опасности. Однако если в углях доминирует микроминеральная сульфидная форма, обогащение окажется неэффективным.

Наличие цинконосных углей, сильная летучесть цинка и его токсичность делают экологическую проблематику весьма актуальной.

Известно, что *Zn* может отравлять катализаторы при конверсии углей в жидкое топливо. Он принадлежит к числу токсичных тяжёлых металлов. Российские санитарные нормы [2] устанавливают следующие содержания цинка: для воздуха населённых мест (*ZnO*, в пересчёте на *Zn*) среднесуточная концентрация составляет 0,05 мг/м³; для воздуха рабочей зоны (*ZnO*, аэрозоль) – 0,5 мг/м³, а для питьевой воды и воды культурно-бытового назначения (*Zn*) – 1,0 мг/л.

Минимальная опасная концентрация *Zn* («порог токсичности») в товарном угле составляет, согласно российскому нормативу 1996 г., 100 г/т [6].

Хром

Особенностью распределения хрома, впервые замеченной в 1985 г., является его бимодальность: средние цифры по бассейнам и месторождениям группируются таким образом, что они или значительно меньше, или значительно больше кларка, так что в кларковые интервалы попадает меньшая часть всех выборок [3].

Формы нахождения хрома в угле разнообразны; в числе их имеются аутигенные – органическая, иллитная и сульфидная, во многих каменных углях [2].

Распределение *Cr* в конкретном угольном пласте контролируется зольностью, а также положением пробы в разрезе угольного пласта. Менее значимым фактором является петрографический состав угля. Основным носителем *Cr* является кластогенная зола $A_{\text{КЛАСТ}}$ (глинистое вещество), а основным концентратором – сорбционная зола $A_{\text{СОРБ}}$. Последняя имеет органическую ($Cr_{\text{ОРГ}}$) и неорганическую ($Cr_{\text{ГЛИН}}$) форму [2, 3].

Обогащение хромом было сингенетическим и происходило вследствие привноса в углеобразующие торфяники хромоносной кластики. Это были продукты размыва либо гипербазитов, либо железистых кор выветривания по субстрату гипербазитов.

Все же нельзя исключать возможность и эпигенетического обогащения. Как отмечено в работах [2, 3, 7], конечный результат воздействия на уголь гипергенного окисления определяется соотношением двух геохимических функций гумусовых кислот: барьерной и транспортной. Возможно, что на первых стадиях окисления угольного органического вещества хром захватывается из растворов, а при дальнейшем глубоком окислении – выносится.

На рисунке 4 показано распределение хрома по угольному пласту c_{10}^B . Основные геохимические аномалии в пределах от 100 до 130 г/т сконцентрированы в северной и южной частях пласта. Аномалии приурочены к зонам влияния Богдановского, сбросов I, II, III, IV, сброса «А», Поперечного сброса и сброса V (см. рис. 1 и 4). Из 112 точек опробования по скважинам аномалии ванадия были выявлены в 47,3 % от общего числа точек.

Множественность возможных форм нахождения хрома в угле предопределяет его сложное распределение в продуктах сжигания, где хром должен присутствовать как в шлаках, так и в зольном уносе. Если уносы не обогащаются хромом, то не должно быть и заметной разницы в содержании его по размерным фракциям. Если все-таки хром конденсируется в уносе то, как и для всех летучих элементов, следует ожидать его накопления в мелких фракциях.

Лито- и сидерофильные свойства хрома могут обусловить его фазовую дифференциацию в зольных отходах – накопление в силикатах или оксидах.

Хром – токсичный элемент, что связано с его действием на органы дыхания, сердечно-сосудистую систему и внутренние органы человека. Соединения хрома опасны для людей даже при очень небольших концентрациях [8].

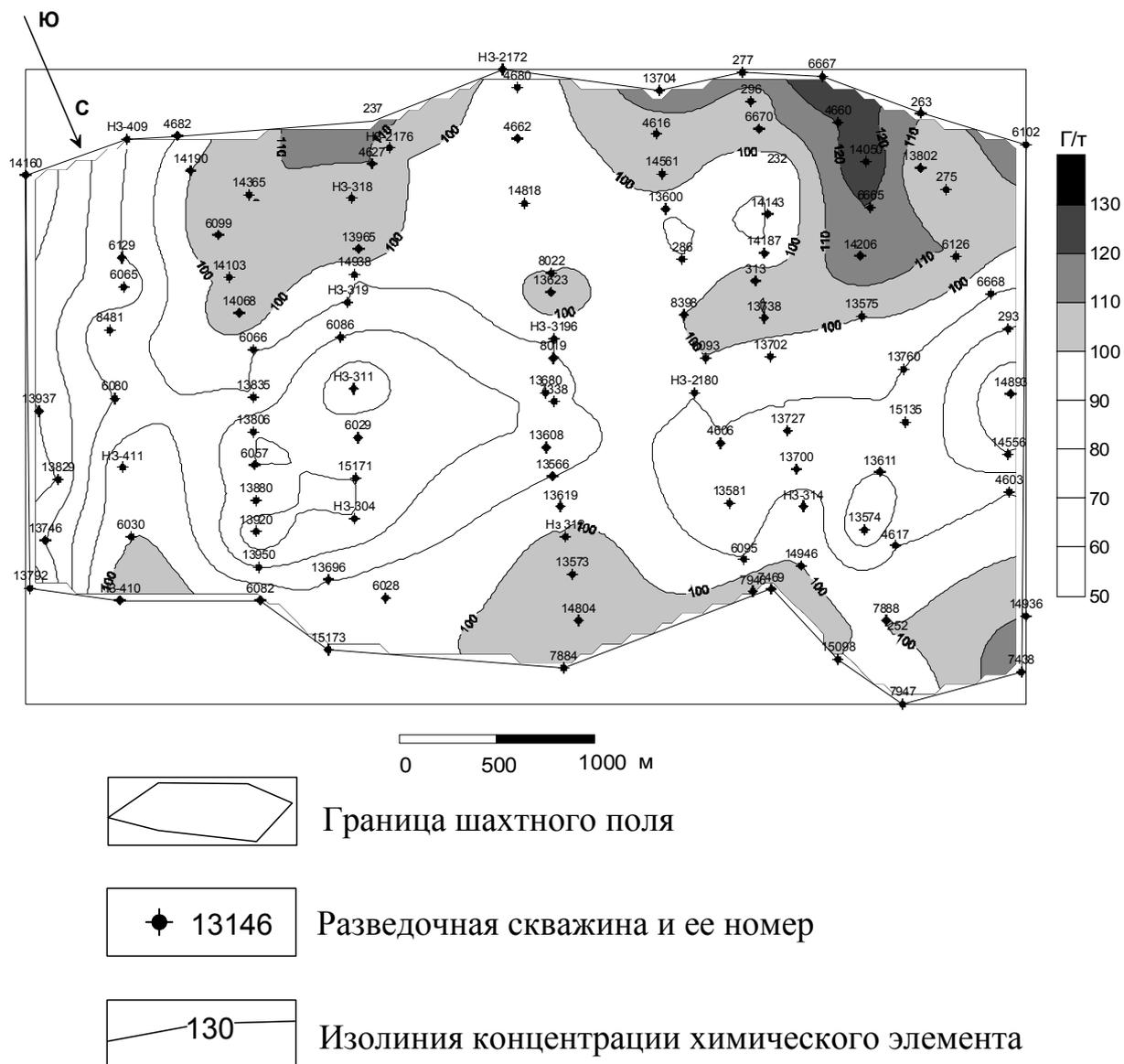


Рис. 4. Схематическая карта распределения хрома в угольном пласте c_{10}^B блока № 1 ш. им. Героев Космоса

Лито- и сидерофильные свойства хрома могут обусловить его фазовую дифференциацию в зольных отходах – накопление в силикатах или оксидах.

По современным санитарным нормам [6] содержание хрома в почвах не должно превышать 0,05 мкг/кг, в воздухе населенных мест – 0,0015 мг/м³, в воздухе рабочей зоны – 1 мг/м³, а в воде 0,1–0,5 мг/л.

В советской литературе рекомендовалось брать на специальный учет угли, содержащие более 100 г/т Cr [9]. Эта же цифра

приведена и в новом российском нормативе 1996 г. для товарных углей [6].

Лито- и сидерофильные свойства хрома обуславливают концентрацию его в терригенной золе. Это означает, что обогащение высокозольных энергетических углей по золе должно снижать содержание в них хрома.

Изучение геохимии *Cr* в углях имеет прикладную ценность, потому что *Cr* является токсичным элементом. Необходимо изучать возможность выщелачивания хрома из золоотвалов, так как в раствор переходит наиболее опасная хроматная форма – *Cr (VI)*.

Никель

О находках в углях сульфида *Ni* (миллерита) сообщалось еще в 19 в. [10, 11]; публикации о таких находках появлялись и в дальнейшем [12, 13].

По особенностям гипергенной миграции никель попадает в одну группу с *Zn, Cu, Pb, Cd*, которые являются подвижными и слабоподвижными в окислительных и глеевых обстановках и осаждаются на сероводородном барьере [14].

Известно, что никель является канцерогеном и сильным аллергеном. Токсичность *Ni* связана в основном с его действием на органы дыхания.

Среднесуточные ПДК *Ni* в атмосферном воздухе населенных мест соответствуют 1-му и 2-му классам опасности. По современным санитарным нормам [6] в воздухе населенных мест содержание *Ni* не должно превышать 0,0002-0,001 мг/м³.

Согласно советским нормативам 1982 г., минимальная опасная концентрация *Ni* «порог токсичности» составляет 100 г/т угля [2].

Сульфидные свойства никеля определяют концентрацию его в сульфидах (в основном в пирите и марказите (*FeS₂*), сфалерите (*ZnS*) и галените (*PbS*)). Кроме того, никель может входить в состав силикатов, прежде всего глини. Все это означает, что обогащение энергетических углей по сере и золе теоретически должно вести к снижению содержания в них никеля.

На рисунке 5 показано распределение никеля по угольному пласту c_{10}^B . Геохимические аномалии в пределах от 100 до 120 г/т сконцентрированы в северной, южной и юго-западной частях пласта, в зонах влияния Богдановского, Диагонального сбросов,

сбросов I, II, III, IV, сброса «А» и Поперечного сброса (см. рис. 1 и 5). Аномалии никеля были выявлены в 29,5 % от общего числа точек.

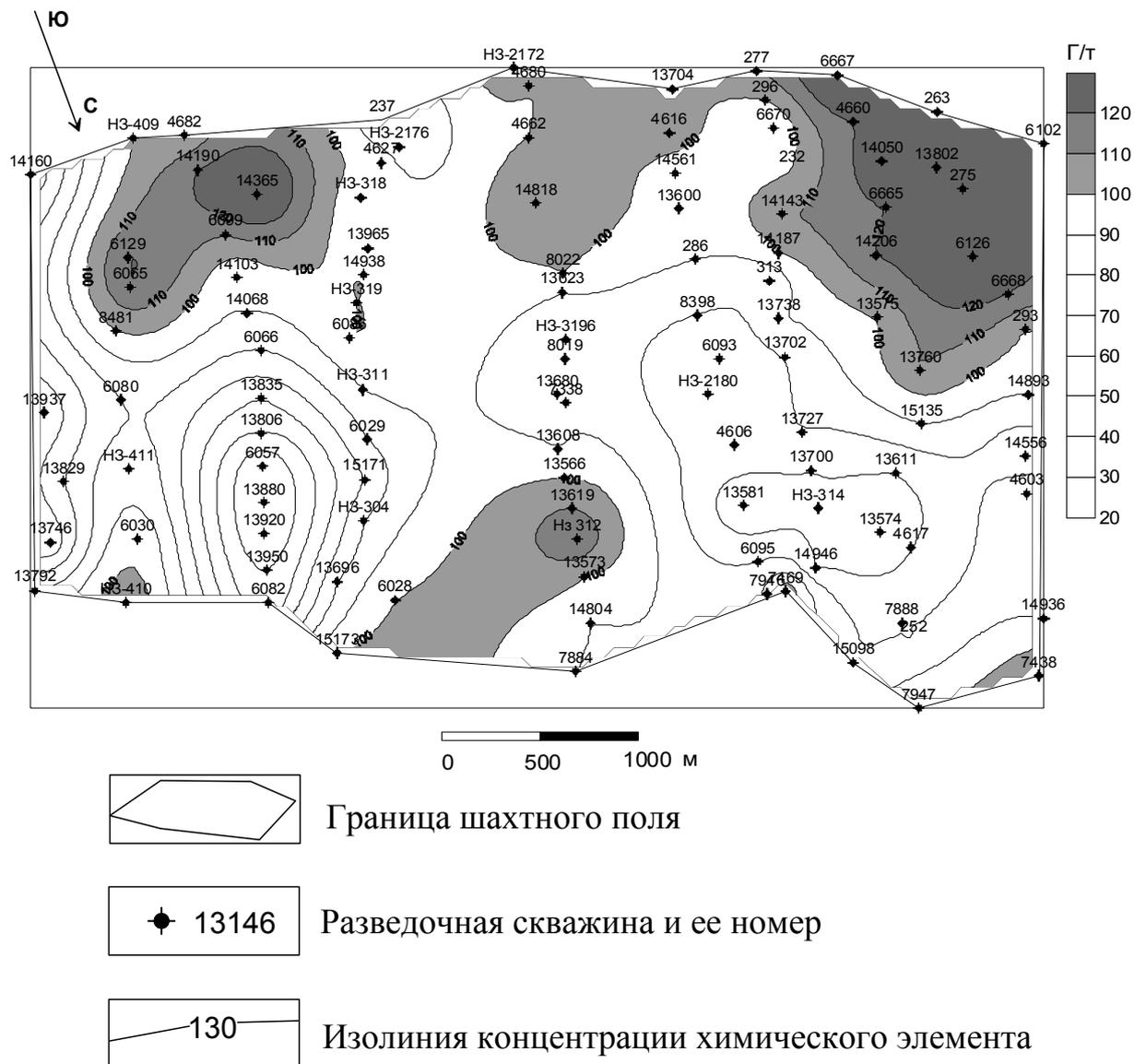


Рис. 5. Схематическая карта распределения никеля в угольном пласте c_{10}^B блока № 1 ш. им. Героев Космоса

Выводы. В угольном пласте c_{10}^B блока № 1 шахты им. Героев Космоса был установлен тектонический фактор распределения ванадия, цинка, хрома и никеля, так как аномалии перечисленных элементов расположены вдоль сместителей тектонических нарушений шахты.

Все исследуемые элементы имеют сульфидную природу, в связи с тем, что они являются спутниками серы, образуя собственные минералы-сульфиды (цинк и никель) или изоморфно входя в состав сульфидов (ванадий и хром).

Зная, в какой форме находится элемент и каковы условия его накопления – можно выбрать оптимальную схему обогащения углей. Это важно для вредных и токсичных элементов, к которым относятся изученные в данной работе ванадий, цинк, хром и никель.

СПИСОК ССЫЛОК

1. Лишин В.П., Козорог Н.М. Геологический отчёт о доразведке блоков № 1 и 2 шахты им. Героев Космоса, выполненный в 1993-1999 г.г., (Западный Донбасс) / Павлоградская ГРЭ, ПГО “Донбассгеология”. – Артёмовск, 1999. – Т. – 430с.
2. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. Екатеринбург, УрО РАН, 2005. 654 с.
3. Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Мерц А. В. Элементы-примеси в ископаемых углях. Л.: Наука, 1985. 239 с.
4. Распределение сульфидных элементов в углях и отходах углеобогащения Донецко-Макеевского угленосного района / Волкова Т. П., Власов П. А., Шалованов О. Л., Костюченко А. Л. // Наукові праці УкрНДМІ НАН України. Випуск 5 (частина II) / Під заг. ред. А. В. Анциферова. – Донецьк, УкрНДМІ НАН України, 2009. – 393 с.
5. Eskenbazy G. Adsorption of titanium on peat and coals. – Fuel, 1972, vol. 51, N 3, p. 221 - 223.
6. 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.
7. Закономерности накопления и распределения хрома в углях и отходах углеобогащения Донбасса / Власов П. А. // Наукові праці УкрНДМІ НАН України. Випуск 4. Під заг. ред. А. В. Анциферова. – Донецьк, УкрНДМІ НАН України, 2009. – 152 с.

8. Sachsenhofer R. F., Privalov V. A., Izart A. et al. Petrography and geochemistry of carboniferous coal seams in the Donets Basin (Ukraine): implications for paleoecology // *Int. J. Coal. Geol.*, 2003. Vol. 55, № 2 - 4. P. 225 - 259.
9. Клер В. Р., Ненахова В. Ф. Парагенетические комплексы полезных ископаемых сланценосных и угленосных толщ. М.: Наука, 1981. – 175 с.
10. Kirkby W.A. Mercury from coal tar. // *J. Soc. Chem. Ind.*, 1927. Vol. 46. P. 422R.
11. Карбивничий И. Н. Редкие и рассеянные элементы / Справочник геолога – Магаданское книжное издательство, 1960. – С. 96-102.
12. Briggs H. Metals in coal. – *Colliery Eng.*, 1934, vol. 11, N 127, p. 303-304.
13. Валиев Ю. Я., Вольнов Б. А., Пачаджанов Д. Н., Гофен Г. И. О нахождении золота в юрских углях горного обрамления Таждикской депрессии и его поисковом значении // *Геохимия*, 2002. № 1. С. 105-108.
14. Перельман А. И. Геохимия: Учебник для геол. специальностей вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 1989. – 528 с.