

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

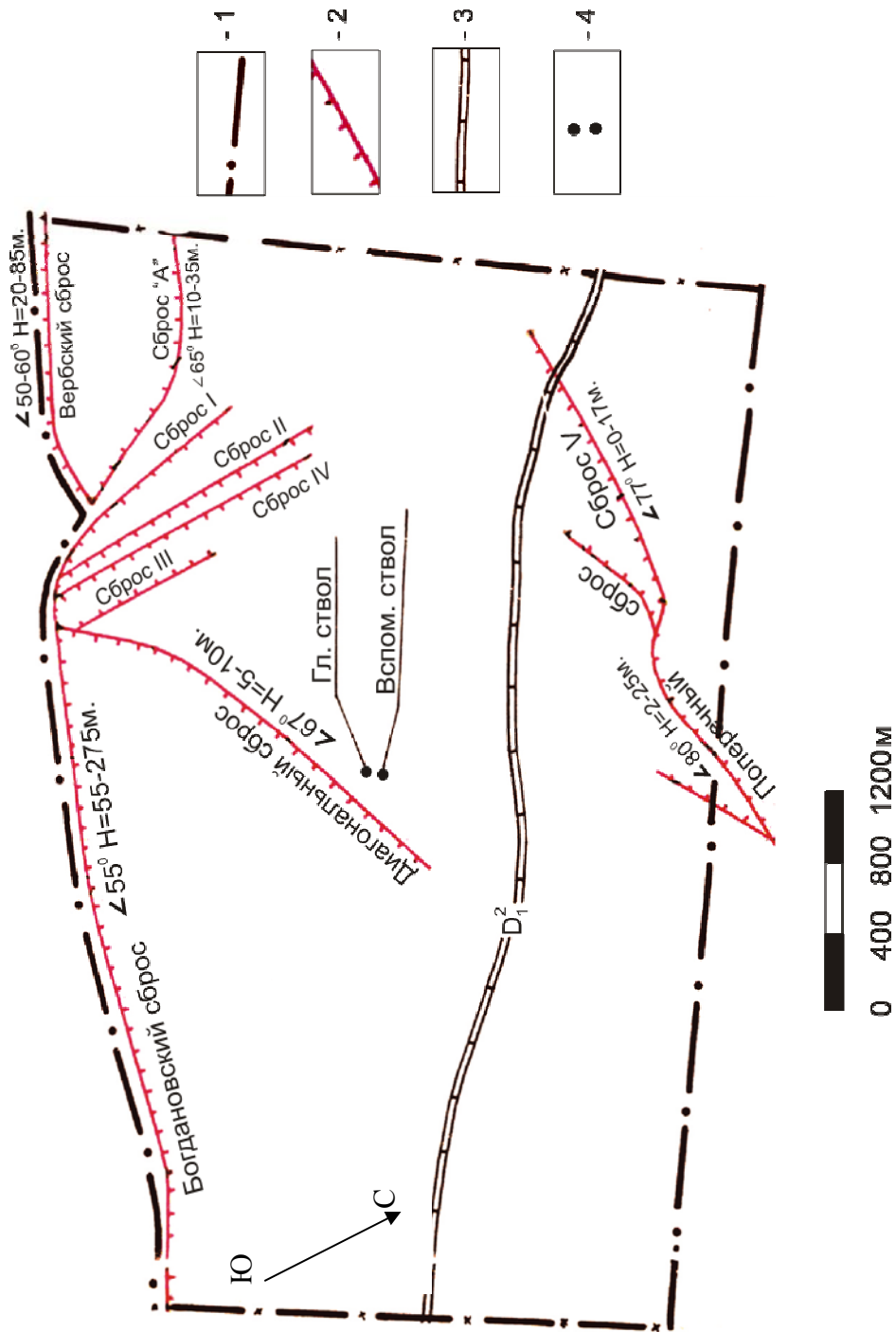
Элемент	Содержание, от-до, г/т	ПДК, г/т	Число проб
Ванадий	70-150	100	112
Цинк	30-140	100	112
Хром	50-130	100	112
Никель	20-120	100	112

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)

Ванадій 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.

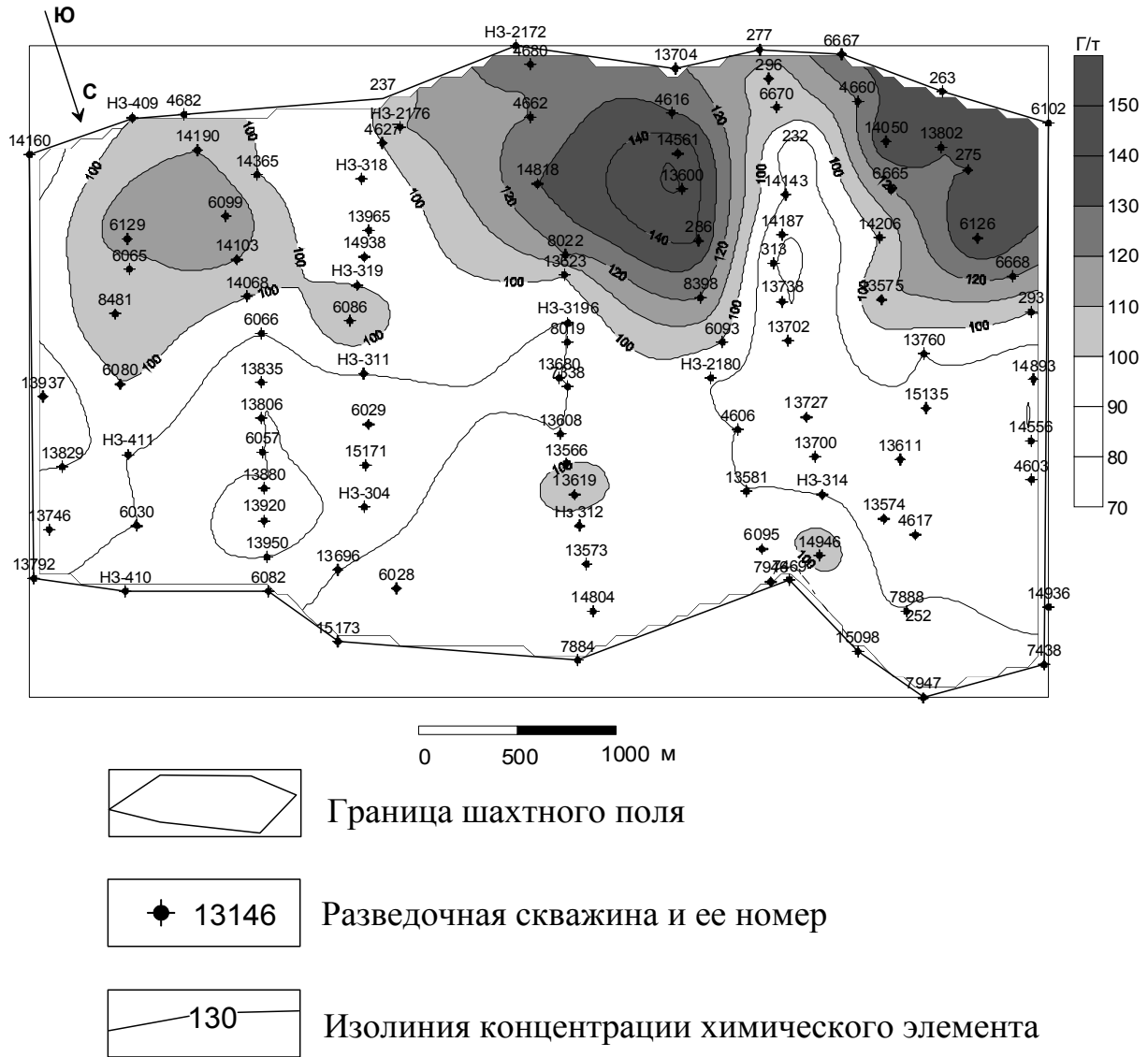


Рис. 2. Схематическая карта распределения ванадия в угольном пласте с₁₀^В блока № 1 ш. им. Героев Космоса

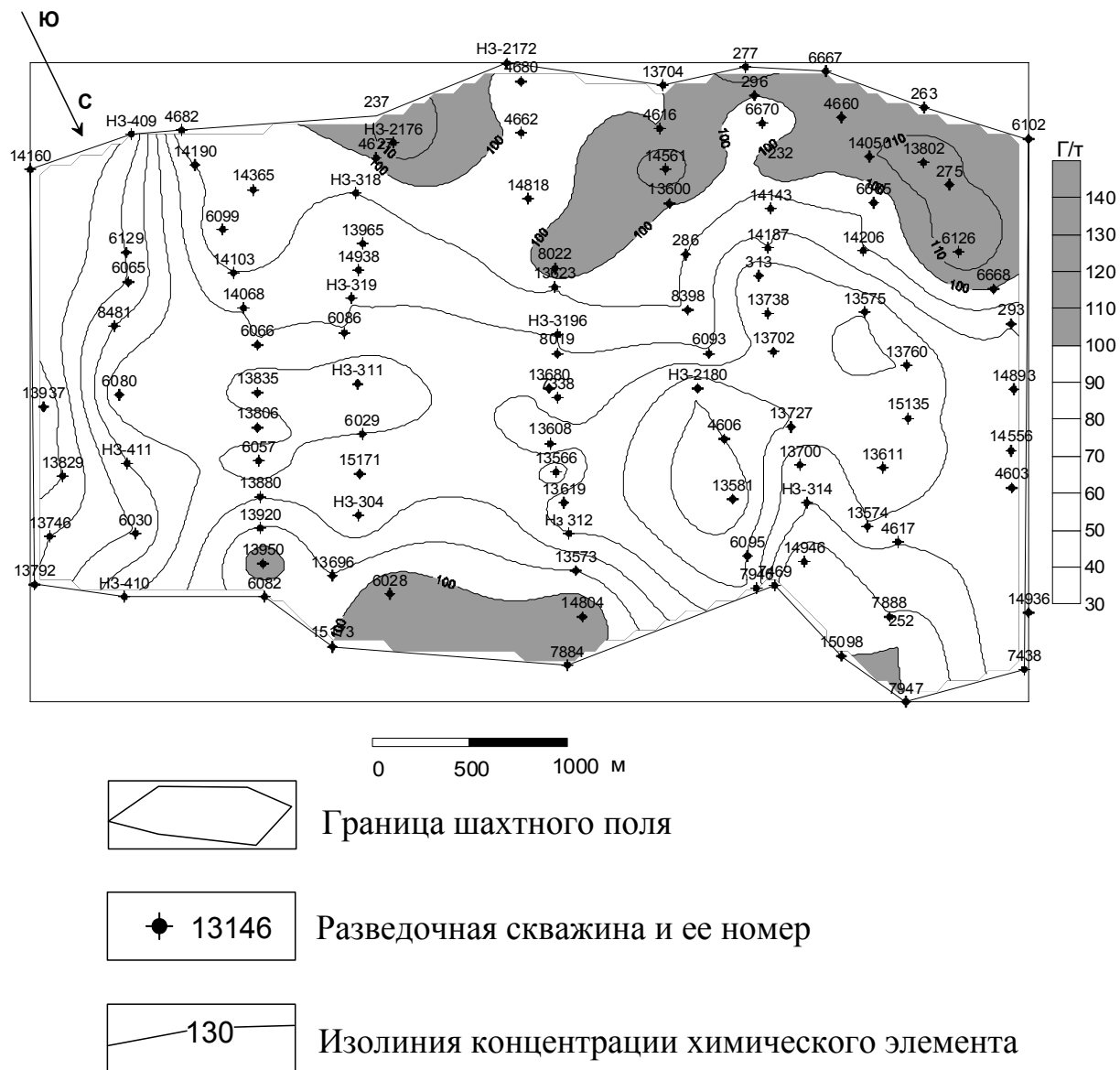


Рис. 3. Схематическая карта распределения цинка в угольном пласте c_{10}^B блока № 1 ш. им. Героев Космоса

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 $A_{КЛАСТ}$ (глинистое вещество), а основным концентратором – сорбционная зола $A_{СОРБ}$. Последняя имеет органическую ($Cr_{ОРГ}$) и неорганическую ($Cr_{ГЛИН}$) 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].

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].

Сульфофильные 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.

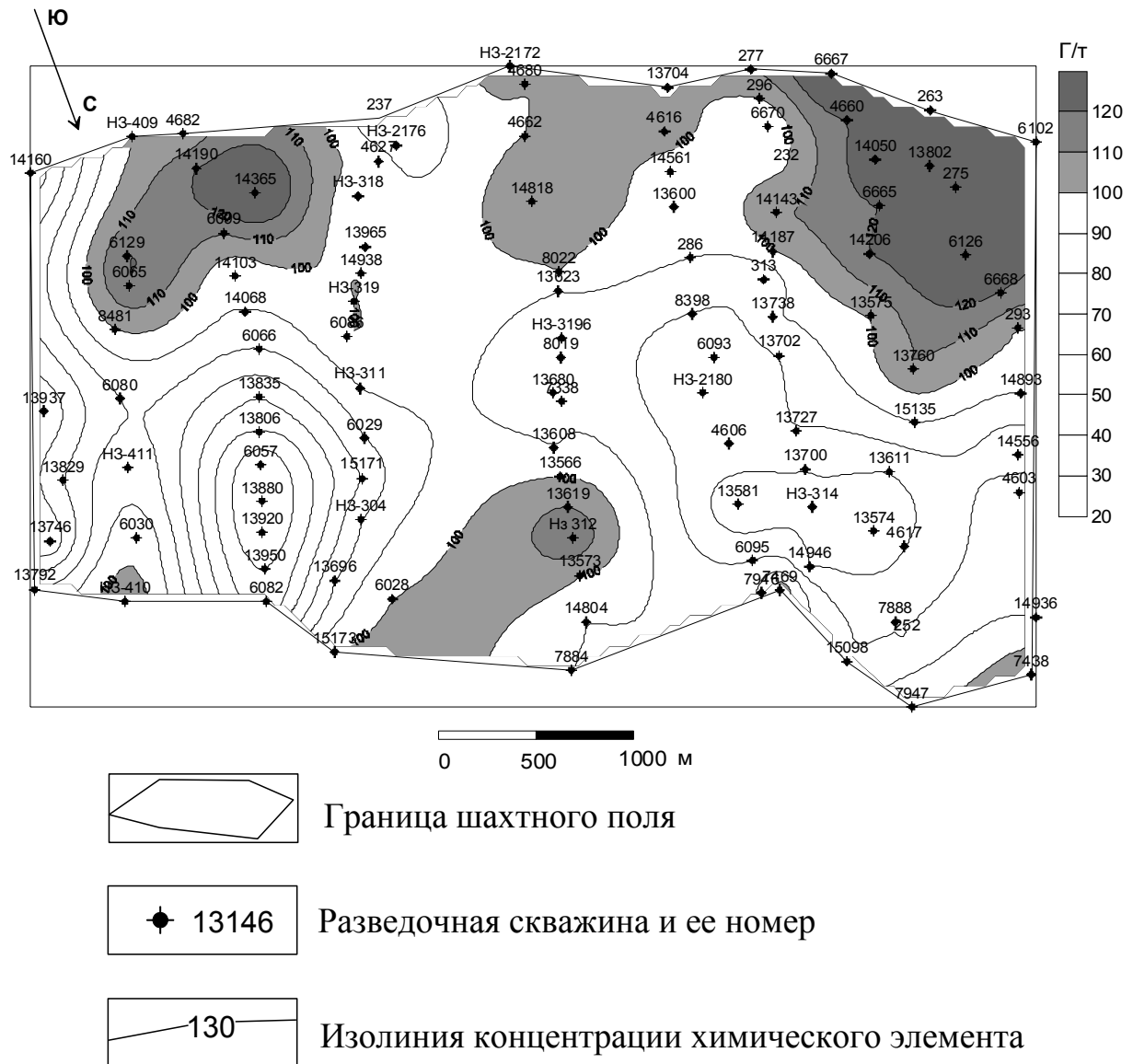


Рис. 5. Схематическая карта распределения никеля в угольном пласте c_{10}^B блока № 1 ш. им. Героев Космоса

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.