

УДК 550.884:552.87

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В УГОЛЬНЫХ ПЛАСТАХ ШАХТЫ «ЮЖНО-ДОНБАССКАЯ № 3»

Волкова Т. П.

(ДонНТУ, г. Донецк, Украина)

Власов П. А., Дуброва Н. А.

(УкрНИИМИ НАНУ, г. Донецк, Украина)

У статті розглянуто розповсюдження токсичних елементів в вугільних пластах шахти «Південно-Донбаська № 3». Виявлено їх аномалії та генезис.

Distribution of toxic elements in the coal seams of «Uzhno-Donbasskaya № 3» is considered in the article. Their anomalies and genesis are educed.

Шахта «Южно-Донбасская № 3», входящая в ГП «ДУЭК», расположена в южной части Донбасса, в Южно-Донбасском угленосном районе. На балансе шахты находятся 7 рабочих угольных пластов: c_4^2 , c_4^3 , c_6^1 , c_{10}^1 , c_{11} , c_{13} и c_{18} из которых в данный момент двумя лавами отрабатывается только пласт c_{11} , пласты c_6^1 , c_{10}^1 , c_{13} готовятся к отработке.

В литологическом отношении разрез шахтного поля на 60 % состоит из песчаников и алевролитов, на 35 % из аргиллитов и на 5 % из углей и известняков.

Шахтное поле шахты «Южно-Донбасская № 3» контролируется тектоническими нарушениями сбросового типа (см. рис. 1):

– в северо-восточной части шахтного поля прослеживается самое крупное тектоническое нарушение Долинный сброс с мощностью зоны дробления 180-350 м. Падение сброса юго-западное, азимут падения сместителя $200-220^{\circ}$, угол падения $45-55^{\circ}$;

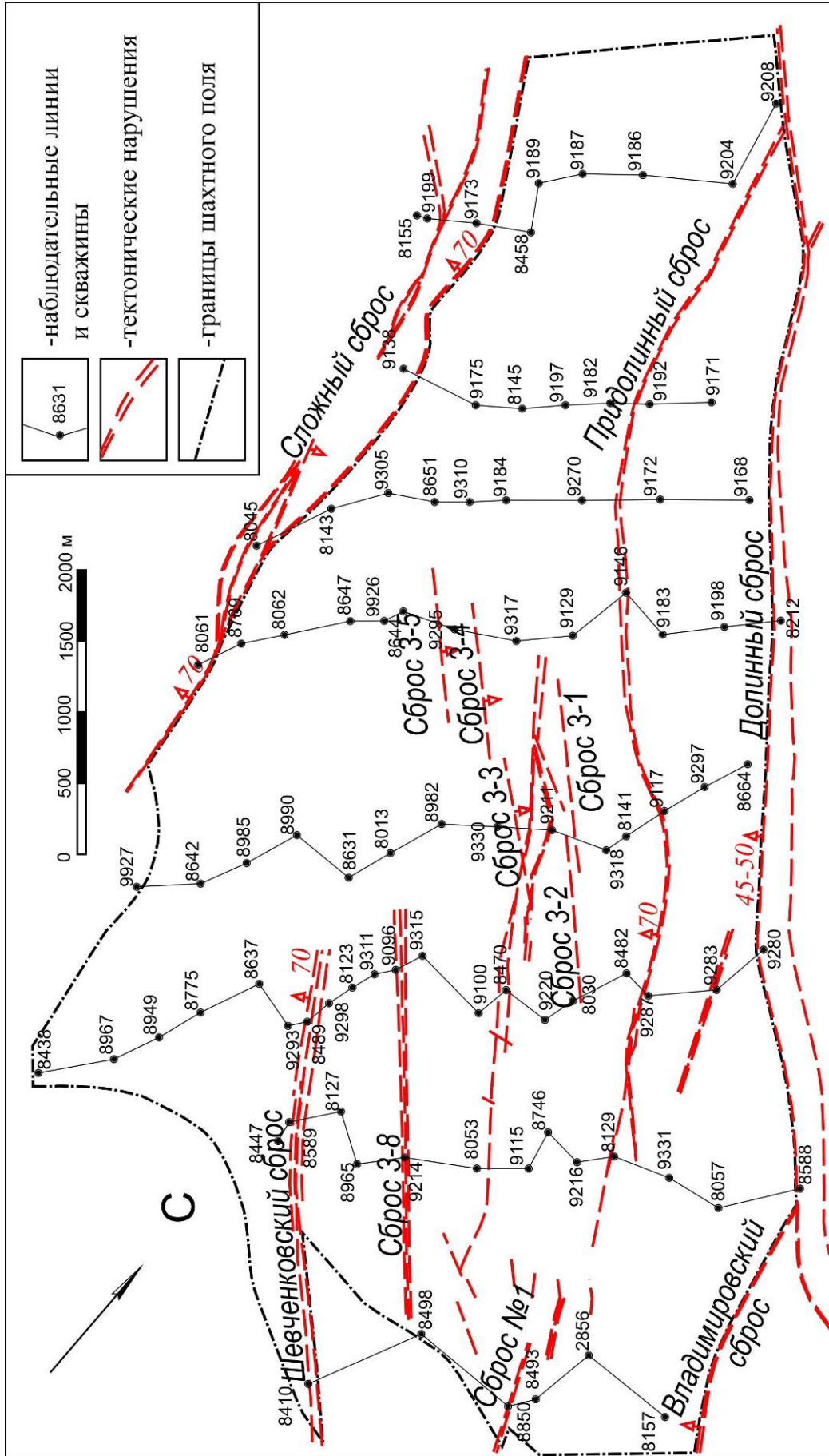


Рис. 1. Структурно-тектоническая карта шахтного поля шахты «Южно-Донбасская № 3»

– ветвь Долинного сброса Придолинный сброс расположен в северо-восточной части шахтного поля практически параллельно Долинному сбросу, имеет юго-западное направление падения сместителя с азимутом падения $200-260^{\circ}$ и углом падения 70° .

Мощность зоны дробления пород от 0 до 30 м;

– Владимировский сброс имеет подчиненное значение среди тектонических нарушений шахты. Он простирается на восточной окраине шахтного поля. Азимут падения сместителя сброса 260° , угол падения $40-50^{\circ}$. Ширина зоны дробления пород до 35 м;

– Шевченковский сброс, расположенный в южной части шахтного поля, является вторым после Долинного сброса по мощности зоны дробления пород. Она составляет 140-190 м. Азимут падения сместителя сброса юго-западного направления, он составляет $220-230^{\circ}$, угол падения 70° ;

– Сложный сброс располагается в западной части шахтного поля. Его азимут падения западного направления, $250-280^{\circ}$, угол падения 70° , мощность зоны дробления пород от 5 до 50 м.

– система мелкоамплитудной тектоники (сбросы 3-1 – 3-8) прослеживается в центральной части шахтного поля. Эти сбросы являются апофизами описанных выше тектонических нарушений.

В пределах шахтного поля в разное время была пробурена сеть разведочных скважин, из которых по 91 скважине были выполнены спектральные анализы угольного керна.

Для геохимического исследования авторами были отобраны три пласта из четырех балансовых (c_6^1 , c_{10}^1 , c_{11} , c_{13}) по причине того, что по пласту c_{10}^1 нет данных спектрального анализа на микроэлементы. Расстояние между пластами c_6^1 и c_{11} – 97 м, а между c_{11} и c_{13} – 14 м.

По результатам спектральных анализов были выбраны 5 элементов (таблица 1): ванадий, цинк, мышьяк, хром и марганец, содержание которых в пределах шахтного поля в несколько раз превышают их предельно допустимые концентрации (ПДК) и «порог токсичности».

Компьютерная обработка результатов спектрального анализа углей выполнена с использованием пакетов SURFER, RockWare, Corel Draw и AutoCad. При обработке результатов спектрального анализа использовались планы горных выработок (ПГВ) угольных пластов c_6^1 , c_{11} , c_{13} .

Таблица 1
Содержание V, Zn, As, Cr и Mn в угольных пластах шахты
«Южно-Донбасская № 3»

Элемент	Содержание, от-до, г/т	Среднее содержание по [1], г/т	«Порог токсичности», по [2], г/т	Суммарное кол-во проб
Ванадий	70-150	36	100	273
Цинк	30-130	24	100	273
Мышьяк	70-150	9	100	273
Хром	70-150	81	100	273
Марганец	500-5000	380	1500	273

Все перечисленные элементы являются токсичными, а такие элементы как ванадий и марганец могут быть и потенциально ценными.

Ванадий – один из первых элементов, накопление которых было изучено в органическом веществе [3].

Геохимия ванадия в зоне гипергенеза отличается обширным разнообразием в связи с его способностью пребывать в разных степенях окисления и вследствие этого проявлять неодинаковую миграционную способность и поглощаться на разных геохимических барьерах [3, 4].

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.

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 [5].

Согласно В. А. Зильберминцу [6] 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.

Минимальная опасная концентрация V в углях («порог токсичности») составляет 100 г/т согласно российскому нормативу 1996 г. [2]. «Порог токсичности» ванадия равен его ПДК.

На рисунке 2 показано распределение ванадия по трем исследованным пластам. Самая крупная аномалия ванадия (110-150 г/т) расположена в юго-западной части шахтного поля между Сложным и Шевченковским сбросами. Аномалии с меньшим содержанием ванадия (100-130 г/т) прослеживаются восточной части шахтного поля в зонах влияния Владимировского сброса, частично Долинного и Придолинного сбросов, а также сети мелкоамплитудных нарушений (сбросы 3-1, 3-2 и 3-8).

Повышенное содержание ванадия объясняется тремя факторами: сульфидным, тектоническим и зольным. Сульфидные минералы, с которыми связан ванадий, накапливаются вдоль зон тектонических нарушений. Ванадий входит в группу элементов, которые имеют свойство накапливаться в почве угольных пластов и в зонах повышенной зольности. Это отчетливо видно на рисунке 2: в нижележащем угольном пласте c_6^1 аномалии ванадия прослеживаются в 60 % проб и его содержание достигает максимума 150 г/т. А в вышележащих пластах c_{11} и c_{13} аномалии ванадия достигают максимума 130 г/т и количество аномальных проб не более 40 %.

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

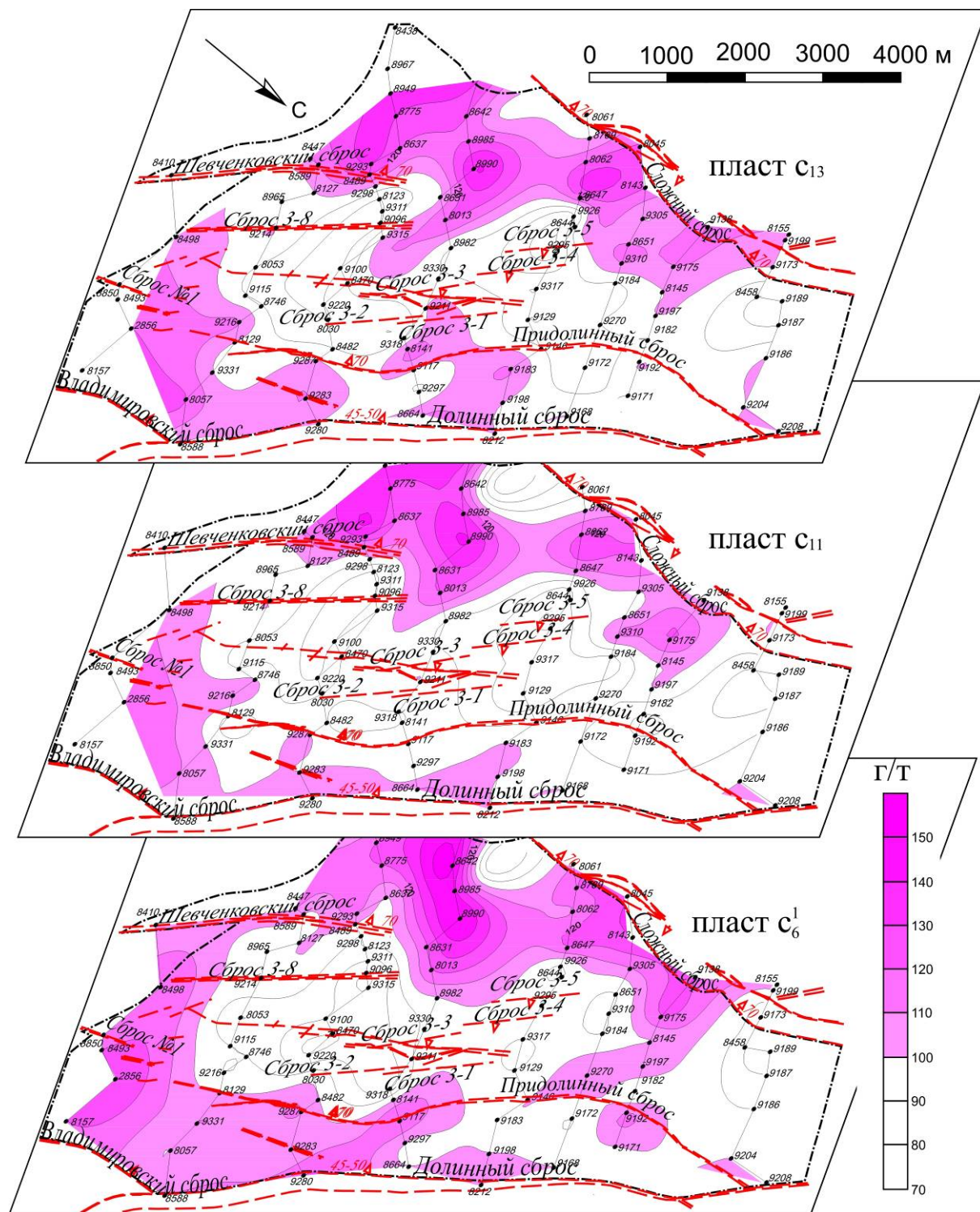


Рис. 2. Карта распределения ванадия по пластам с₆¹, с₁₁ и с₁₃ шахты «Южно-Донбасская № 3»

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 вертикальном разрезе угольного пласта [3].

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

Минимальная опасная концентрация Zn («порог токсичности») в углях составляет 100 г/т согласно российскому нормативу 1996 г. [2]. «Порог токсичности» цинка равен его ПДК.

На рисунке 3 показано распределение цинка по угольным пластам c_6^1 , c_{11} и c_{13} .

Две крупные аномалии цинка (до 130 г/т) расположены в северной и южной частях шахтного поля по пласту c_6^1 в зоне влияния Долинного и Придолинного сбросов, частично Сложного сброса в северной части и Шевченковского сброса в южной части.

По пластам c_{11} и c_{13} площадь распространения аномалий уменьшается, но максимумы аномалий сконцентрированы вдоль Шевченковского сброса в южной части и вдоль Придолинного сброса в северной части шахтного поля.

Повышенное содержание цинка, также как и ванадия, объясняется тремя факторами: сульфидным, тектоническим и зольным. Цинк образует собственные сульфидные минералы – сфалерит и вюрцит, которые вместе с сульфидами железа, меди, свинца и мышьяка часто встречаются вдоль зон тектонических нарушений, образуя рудные прожилки в углях и вмещающих породах.

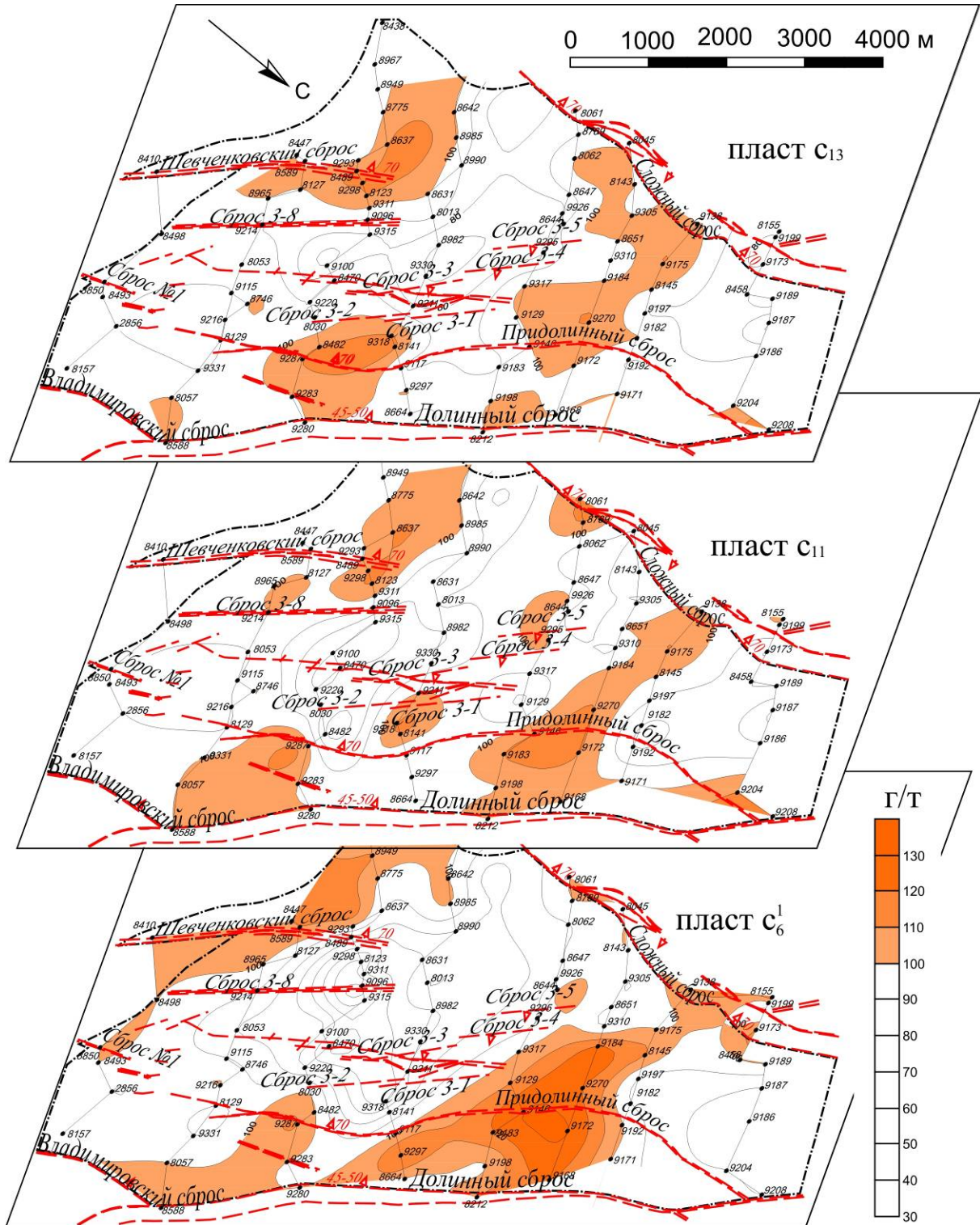


Рис. 3. Карта распределения цинка по пластам c_6^1 , c_{11} и c_{13} шахты «Южно-Донбасская № 3»

Мышьяк

Два свойства делают мышьяк «элементом № 2» (после ртути) в экогеохимии углей: высокий угольный кларк и токсичность. Поэтому к мышьяку (как и к ртути) в настоящее время уделено основное внимание специалистов, занятых изучением геохимии и процессов промышленного использования углей.

В 1919 г. в Европе особую известность приобрела работа А. Байе и А. Слосса по выявлению причин заболевания скота в некоторых районах Англии и Бельгии. Оказалось, что вся растительность в окрестностях предприятий, сжигавших уголь, заражена мышьяком. Был сделан важный вывод о том, что носителем мышьяка в углях является пирит [3, 5]. В 1933 г. Дж. Данн и Х. Блоксэм собрали пыль с городских зданий Лидса в Англии, и нашли в ней мышьяк от 30 до 230 г/т [7]. В. Гольдшмидт повторил эту работу в Гамбурге, где атмосферная пыль содержала в среднем столько же мышьяка – 70-130 г/т [8].

Среди форм нахождения мышьяка надежно установлены как минимум три (пиритная, органическая и арсенатная), но также вероятно и присутствие других (например, арсенопиритной и ряда сульфидных):

1) *Сульфидная форма* – со времен работы А. Байе и А. Слосса [3, 5] считается, что главным носителем As является пирит и отчасти арсенопирит [9].

2) *Мышьяк в пиритах* – прямые определения присутствия As в монофракциях или в концентратах пиритов и марказитов сделаны для углей Германии, Китая, Англии, США, России, Украины и других стран [3, 5]. Новые данные микрозондовых исследований также подтвердили вхождение As в пирит [10].

3) *Органическая форма* – примерно до середины 20 в. мышьяк в углях ошибочно относили к числу неорганогфильных элементов, потому что он обогащал тяжелые высокозольные фракции углей, богатые пиритом или силикатами. По мере появления анализов низкосернистых и малозольных углей стало ясно, что вполне реальна и форма $As_{ОРГ}$ [5, 6]; кроме того, наблюдаемое накопление As в сульфидной фазе может быть результатом диагенетической трансформации: $As_{ОРГ} \Rightarrow As_{СУЛЬФ}$ [6].

По свидетельству В. Р. Клера [11], в Донбассе на локальных участках выявлены содержания As до 1200 г/т угля, причем все аномалии As связаны с гидротермальной минерализацией и контролируются тектоническим фактором.

Содержания As в углях лимитируются вследствие его вредности в процессах использования технологических или энергетических углей. В коксе для производства высокопрочных сталей, используемых в пищевой промышленности, As должно быть не более 4 г/т [11].

Как элементарный мышьяк, так и в особенности его оксид As_2O_3 относятся к числу высокотоксичных компонентов углей. Мышьяк обладает целым набором опасных свойств: он является канцерогеном и мутагеном, вызывает опасные заболевания кожи, дыхательной и пищеварительной систем человека.

Согласно нормативу 1996 г. [2] «порог токсичности» As в углях равен 100 г/т. В то же время, ПДК мышьяка равна всего лишь 4 г/т.

На рисунке 4 показано распределение мышьяка по угольным пластам c_6^1 , c_{11} и c_{13} .

Крупная аномалия мышьяка (до 150 г/т) по пласту c_6^1 прослеживается в северной и северо-восточной частях шахтного поля в зоне влияния Владимировского, Долинного и Придолинного сбросов. Небольшие аномалии мышьяка наблюдаются в западной и юго-западной частях шахтного поля в зонах влияния Сложного и частично Шевченковского сбросов.

По пластам c_{11} и c_{13} площадь распространения аномалий мышьяка практически не уменьшается, но максимумы аномалий концентрируются вдоль Сложного, Шевченковского и частично Придолинного сбросов.

Повышенное содержание мышьяка, также как ванадия и цинка, объясняется тремя факторами: сульфидным, тектоническим и зольным. Мышьяк образует собственные сульфидные минералы – реальгар и аурипигмент, которые вместе с другими сульфидами часто встречаются возле тектонических нарушений.

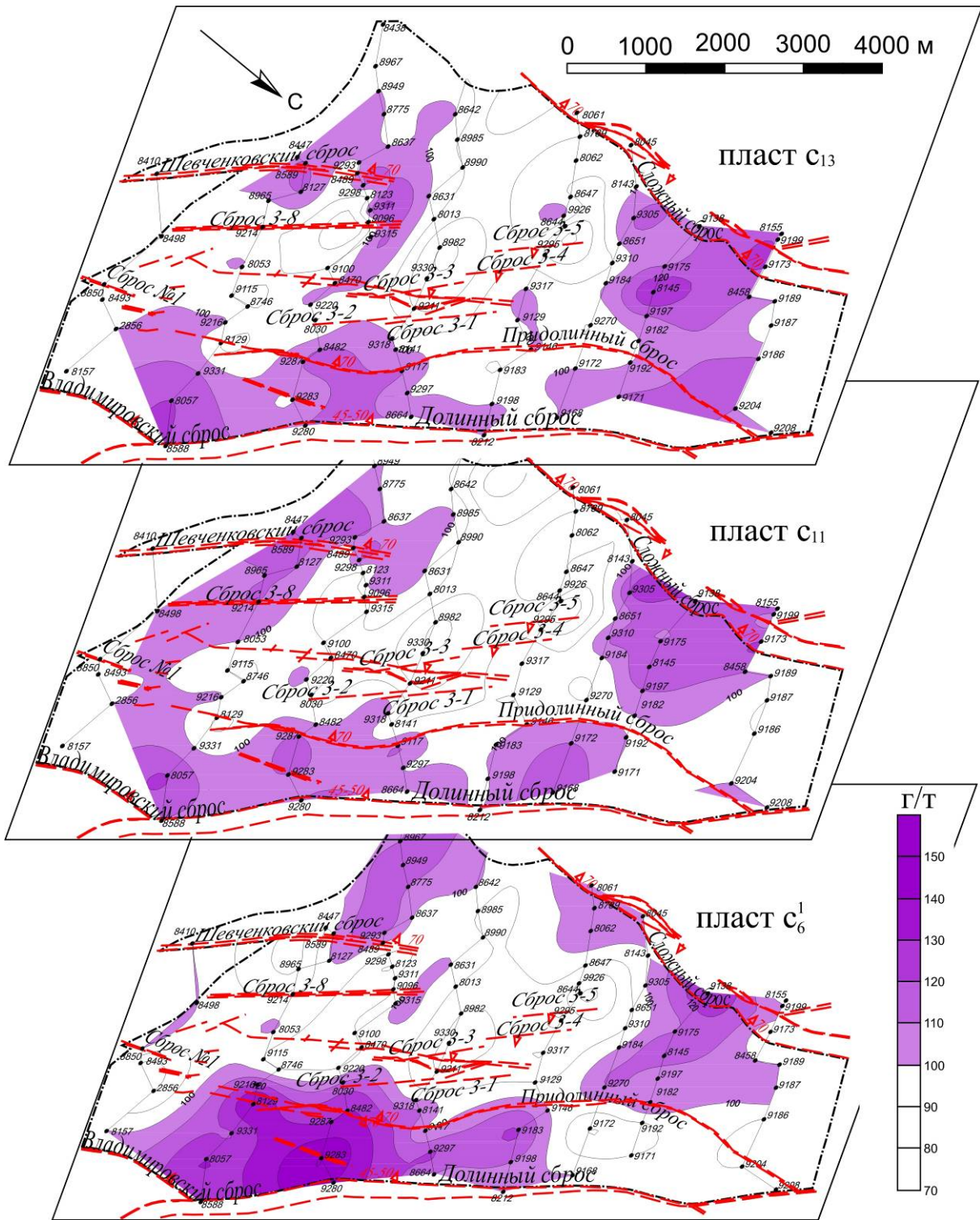


Рис. 4. Карта распределения мышьяка по пластам с₆¹, с₁₁ и с₁₃ шахты «Южно-Донбасская № 3»

Хром – типичный элемент группы железа и концентрируется в магматических породах основного и ультраосновного состава. В гипербазитах хрома на порядок больше, чем в базитах и в 80 раз больше, чем в гранитоидах [5].

Контрастное распределение *Cr* в углях отражает контрастность его распределения в осадочных и изверженных породах, определявших состав терригенной золы углей.

Распределение *Cr* в конкретном угольном пласте контролируется зольностью, а также положением пробы в вертикальном разрезе угольного пласта. Менее значимым фактором является петрографический состав угля [3, 5].

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.

Формы нахождения хрома в угле разнообразны; в числе их имеются аутигенные – органическая, иллитная и сульфидная, во многих каменных углях [3, 12].

Все же нельзя исключать возможность и эпигенетического обогащения. Как отмечено в работах [3, 5, 12], 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 – выносятся.

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. В случае, когда уносы не обогащаются хромом – 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. Лито- и сидерофильные свойства хрома обуславливают концентрацию его в терригенной золе. Это озна-

чает, что обогащение высокозольных энергетических углей по золе должно снижать содержание в них хрома.

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 [13].

Минимальная опасная концентрация Cr («порог токсичности») в углях составляет 100 г/т согласно российскому нормативу 1996 г. [2]. «Порог токсичности» хрома равен его ПДК.

На рисунке 5 показано распределение хрома по угольным пластам c_6^1 , c_{11} и c_{13} .

По всем трем пластам прослеживаются 3 аномалии хрома:

– первая аномалия хрома от 100 до 150 г/т расположена в южной части шахтного поля, приурочена к зоне влияния Шевченковского сброса и частично к сети мелкоамплитудной тектоники (сбросы 3-1 и 3-8);

– вторая аномалия хрома (100-130 г/т) сконцентрирована в западной части шахтного поля вдоль Сложного сброса;

– третья аномалия хрома прослеживается в южной части шахтного поля, плавно рассеиваясь по пласту c_6^1 вдоль Долинного, Придолинного и частично Владимировского сбросов. В пределах вышележащих пластов c_{11} и c_{13} аномалия уменьшается и концентрируется на отдельных участках Долинного и Придолинного сбросов.

Хром изоморфно связан с оксидными и силикатными минералами (лимонит, боксит, гематит, кварц), имеет свойство накапливаться в зонах повышенной зольности угольных пластов, встречается в зонах тектонических нарушений в составе сульфидов.

Марганец

Возможно, первооткрывателем марганца в углях был Е. Енш [14], который определил содержание марганца в золе угля из Верхнесилезского бассейна (Польша). Но с уверенностью указать первооткрывателя Mn в углях проблематично из-за слабых литературных данных.

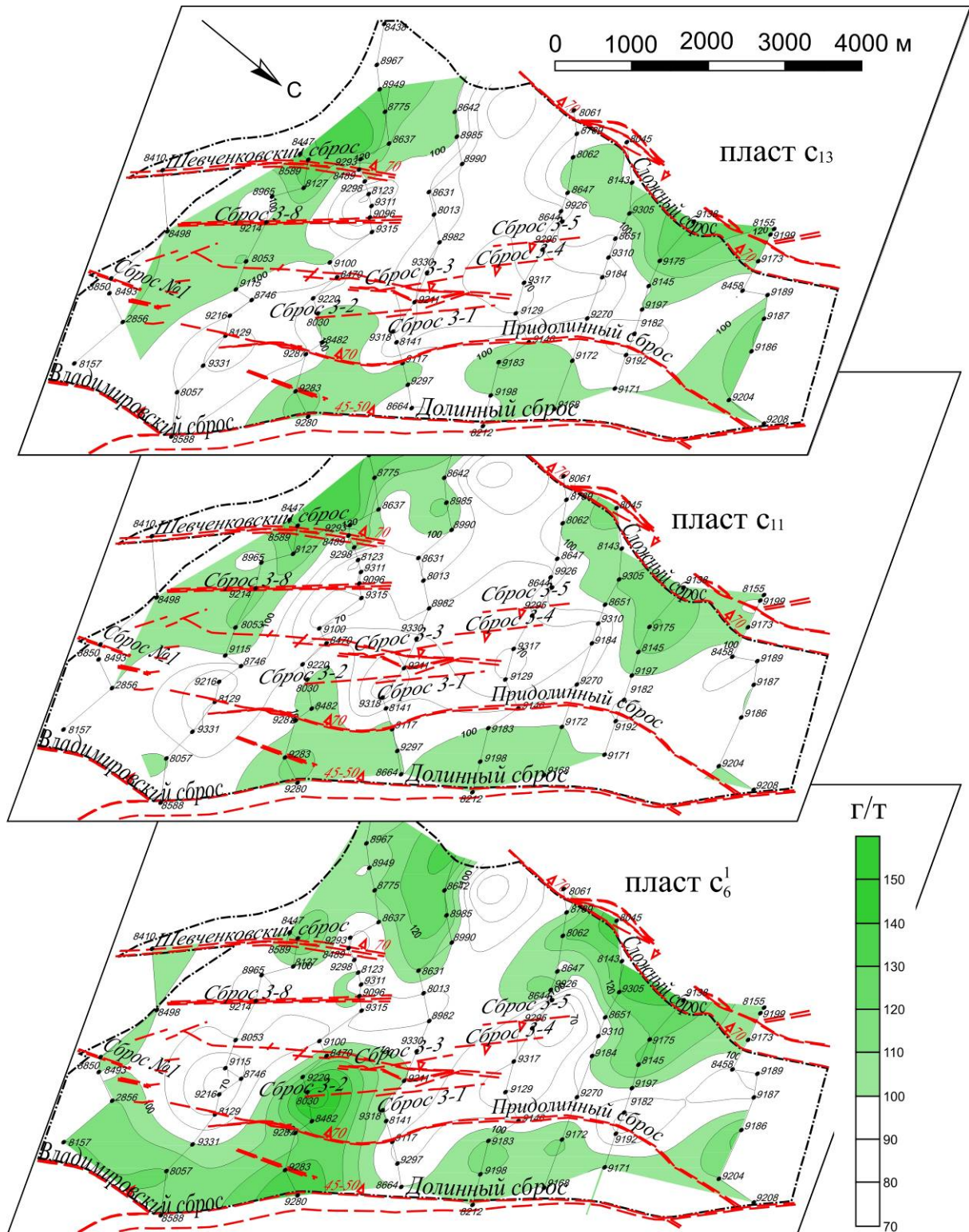


Рис. 5. Карта распределения хрома по пластам C_6^1 , C_{11} и C_{13} шахты «Южно-Донбасская № 3»

Марганец является биофильным элементом, принимая участие в составе ферментов в окислительно-восстановительных реакциях (ОВР). Поэтому в качестве биологического «микроэлемента» он всегда присутствует в растениях.

Содержания *Mn* в бурых и каменных углях практически не различаются, а зольные кларки *Mn* значительно ниже его кларка в осадочных породах. Поэтому *Mn* – элемент для углей нетипоморфный.

Ввиду токсичности марганца при содержании в воздухе свыше $0,3 \text{ мг/м}^3$ в расчете на MnO_2 , его возможные выбросы при сжигании углей, а также поступление в поверхностные и грунтовые воды при выщелачивании золоотвалов вызывают экологический интерес [5].

Токсичность *Mn* связана с его действием на органы дыхания и нервную систему человека. Разовая и среднесуточная концентрация марганца в атмосферном воздухе населенных мест и в воздухе рабочей зоны соответствуют 2-му классу опасности. Согласно советским нормам (1982 г.) [15], минимальная опасная концентрация *Mn*, равная его ПДК, составляет 1500 г/т.

Основным фактором, который контролирует накопление *Mn* в углях, является состав пород угленосной толщи [5]. Марганца много в тех бассейнах, в обрамлении которых было много базитов с высоким кларком *Mn*. С этим фактором связаны механизмы накопления *Mn* – терригенный и терригенно-гидрогенный.

Литофильные свойства марганца определяют концентрацию его в минеральном веществе, главным образом в карбонатах. Это означает, что обогащение высокосолевых энергетических углей по золе должно снизить содержание в них марганца.

На рисунке 6 показано распределение марганца в пределах угольных пластов c_6^1 , c_{11} и c_{13} .

Аномалия марганца прослеживается по всем трем пластам в юго-западной части шахтного поля. Максимальные значения аномалий расположены вдоль сместителя Сложного сброса и достигают 5000 г/т при ПДК 1500 г/т. Меньшие значения аномалий (до 2000 г/т) прослеживаются вдоль Долинного и Шевченковского сбросов.

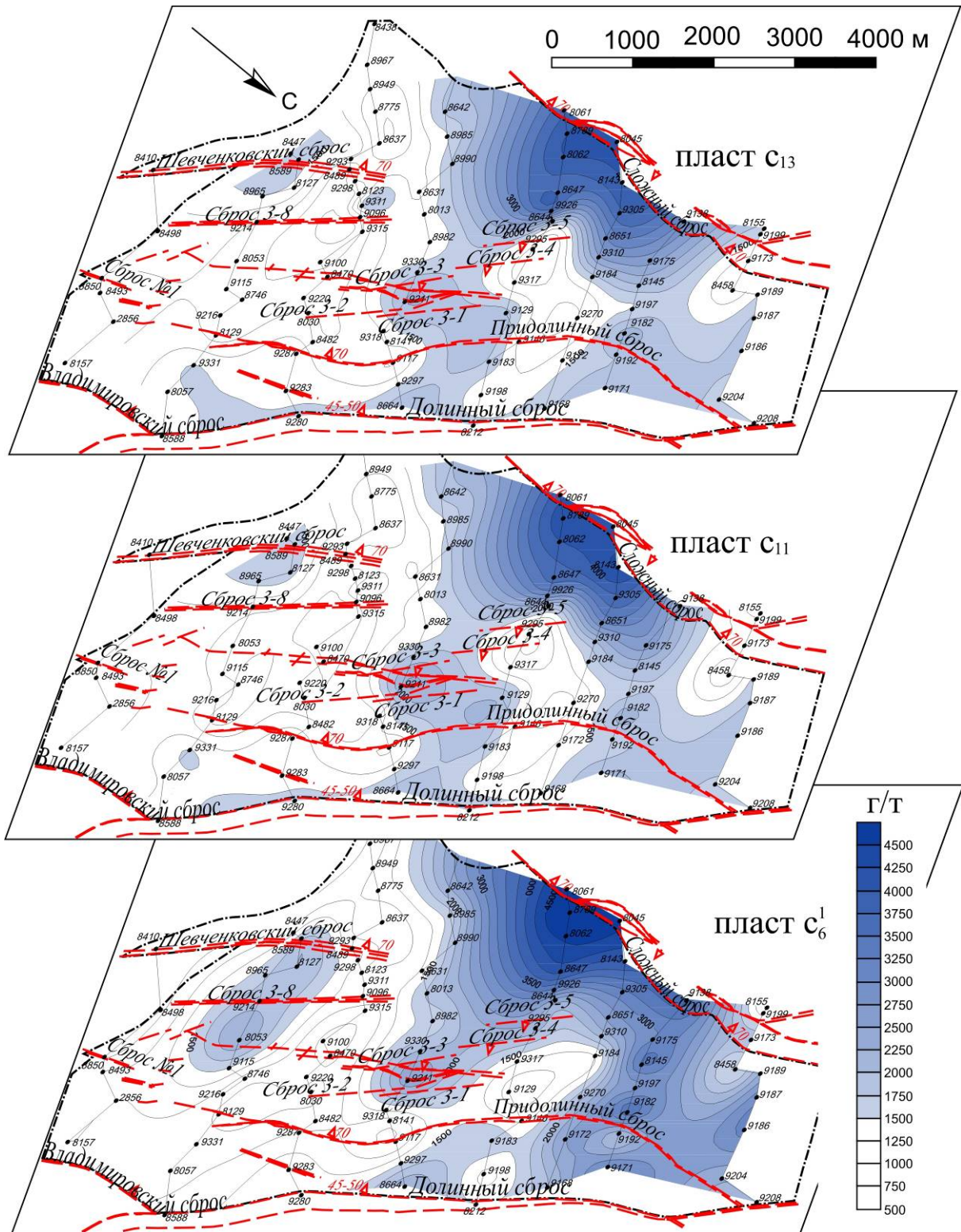


Рис. 6. Карта распределения марганца по пластам c_6^1 , c_{11} и c_{13} шахты «Южно-Донбасская № 3»

Аномалии марганца приурочены к карбонатным и карбонатно-глинистым породам (известняки, песчаники на карбонатном цементе, аргиллиты), залегающим в кровле и почве угольных пластов, а также образующим ложные кровли в пластах угля. Марганец образует там дендритовые корки и налеты вместе с оксидами и гидроксидами железа.

Выводы. Аномалии ванадия, хрома и марганца расположены преимущественно вдоль Сложного и Шевченковского сбросов, а аномалии цинка и мышьяка вдоль Долинного, Придолинного и частично Владимировского сбросов.

Вдоль сместителей тектонических нарушений происходило накопление повышенных концентраций сульфидов, в состав которых входят ванадий, цинк и мышьяк. Зольный фактор накопления этих элементов также играет важную роль, так как физические свойства перечисленных элементов способствуют их аккумуляции в участках повышенной зольности угольных пластов.

Аномалии хрома и марганца имеют оксидную и частично сульфидную природу происхождения. Эти элементы генетически связаны с оксидами железа, алюминия и меди. Марганец, в свою очередь, образует собственные оксидные минералы (пирролюзит, псиломелан, манганит и др.) в углях и вмещающих породах. Хром – элемент оксидного происхождения, но частично он может встречаться в виде изоморфной примеси в сульфидах.

Зная, в какой форме находится любой токсичный элемент и каковы условия его накопления в углях – можно выбрать оптимальную схему обогащения и очистки углей.

СПИСОК ССЫЛОК

1. Справочник по содержанию малых элементов в товарной продукции угледобывающих и углеобогатительных предприятий Донецкого бассейна – Днепропетровск, 1994, 187 с.
2. 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.
3. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. Екатеринбург, УрО РАН, 2005. 654 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. Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Мерц А.В. Элементы-примеси в ископаемых углях. Л.: Наука, 1985. 239 с.
6. Eskenbazy G. Adsorption of titanium on peat and coals. – Fuel, 1972, vol. 51, N 3, p. 221-223.
7. Dunn J.T., Bloxam H.C. The occurrence of lead, copper, zink and arsenic compounds in atmospheric dusts, and the sources of these impurities // J. Soc. Chem. Ind., 1933. Vol. 52. P. 189-T-192-T.
8. Goldschmidt V.M., Peters C. Zur Geochemie des Bors // Nachr. Gesel. Wiss. Gottingen, Math.-Phys. Kl., 1932. Fach. IV. Hf. 5. S. 528-545.
9. Swaine D.J. Trece Elements in Coal. London: Butterworths, 1990. 278 p.
10. Finkelman R.B. Trace and minor elements in coal // Organic Geochemistry. Chapter 28 / Eds. M.H. Engel, S.A. Macko. N.Y.: Plenum Press, 1993. P. 593-607.
11. Клер В.Р., Ненахова В.Ф. Парагенетические комплексы полезных ископаемых сланценосных и угленосных толщ. М.: Наука, 1981. 175 с.
12. 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.
13. 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.
14. Jensch E. Uber den Metallgehalt Oberscleisischer Kohlen // Chem. Ind., 1887. Bd 10. S. 54.
15. Кизильштейн Л.Я. Экогеохимия элементов-примесей в углях. Ростов-на-Дону: СК НЦ ВШ, 2002. 296 с.