Geology • Geography Dnipro university bulletin

Journal home page: geology-dnu-dp.ua

ISSN 2313-2159 (print)
ISSN 2409-9864(online)

Dniprop. Univer.bulletin.
Geology, geography.,
26(1), 113-120.

doi: 10.15421/111812

Evgen S. Koziy

Dniprop. Univer. bulletin, Geology, geography., 26(1), 113-120.

Arsenic, beryllium, fluorine and mercury in the coal of the layer c_8^B of the «Dniprovsk» mine of Pavlogradsko-Petropavlovskiy geological and industrial district

E.S. Koziy

State Higher Educational Institution «National Mining University», Dnipro, Ukraine,
e-mail: koziyes@nmu.org.ua

Received 23.01.2018

Received in revised form 09.02.2018

Accepted 27.02.2018

Abstract. Toxic elements are one of the main sources of environmental pollution that negatively effects on human health. Research in this direction is conducted to reduce the degree of negative effects and additional pollution of the environment. Increasing requirements for environmental protection and influence accounting of coal-mining enterprises on the ecological situation stipulates the need for new sci-

tifically grounded methods for forecasting the content of toxic elements in rock mass, mining waste and coal enrichment which is mined by mines. In the article, the results of investigations of toxic elements in coal layer c_8^B of «Dniprovsk» mine field are considered. The research aims to establish regularities in the distribution of toxic elements in the coal layer c_8^B of mine field of «Dniprovsk» of Pavlogradsko-Petropavlovskiy geological and industrial region of Donbass. As a result of the performed studies, the content variations and average concentrations of toxic elements in the coal of the layer were established, maps of the isoconcentrate of toxic elements and maps of the regional constituent of their contents by the area were constructed. The constructed maps are the factual basis for the long-term forecast of the concentrations of toxic elements in the rock mass that extract by the mine. Linear regression equations are calculated between the concentrations of toxic and potentially toxic elements and the main technological parameters. These equations can be used for short-term and medium-term forecasting and controlling the contents of toxic elements in the extracted rock mass. In its turn, long-, medium- and short-term forecasts of toxic elements concentrations in extracted rock mass should serve as the basis for technological solutions aimed at reducing their content in coal mining products, products and waste coal. Analysis of the result of statistical processing of geochemical information and geological and structural characteristics of the layer c_8^B of mine field of «Dniprovsk» mine allowed us to establish, that association of mercury and arsenic is due to their genetic connection with the sulfide mineralization of fractured zones of tectonic nature. It is proved that beryllium is the only element, mainly associated with the organic constituent of coals. The main scientific importance of the results of the performed studies is the establishment of genetic causes that have a significant effect on the distribution of toxic elements in coal layer of c_8^B .

Keywords: toxic elements, thickness of a coal layer, ash content, content of total sulfur, map of isoconcentrate, map of the regional constituent of content, linear regression equation

Миш'як, берилій, фтор і ртуть у вугіллі пласта c_8^B шахти «Дніпровська» Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району

Є. С. Козій

Державний вищий навчальний заклад «Національний гірничий університет», Дніпро, Україна,
e-mail: koziyes@ntu.org.ua

Анотація. Мета роботи - встановлення закономірностей в розподілі токсичних елементів у вугіллі пласта c_8^B поля шахти «Дніпровська» Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району Західного Донбасу. Дослідження в цьому напрямку проводяться з метою зниження ступеня негативних наслідків і додаткового забруднення навколишнього середовища. В результаті виконаних досліджень установлено варіації вмісту і середні концентрації токсичних елементів у вугіллі пласта c_8^B , побудовано карти ізоконцентрат токсичних елементів і карти регіональної складової їх вмісту по площі шахтного поля. Розраховано лінійні рівняння регресії між концентраціями токсичних елементів і основними технологічними параметрами вугілля. Аналізуючи результати статистичної обробки геохімічної інформації і геолого-структурної характеристики пласта c_8^B поля шахти «Дніпровська» можна зробити висновок, що берилій - єдиний елемент, переважно пов'язаний з органічною складовою вугілля. Геохімічна асоціація ртуті і миш'яку зумовлена їх генетичним зв'язком із сульфідною мінералізацією трипличуватих зон тектонічної природи. Основне наукове значення результатів виконаних досліджень полягає у встановленні генетичних причин, які чинять істотний вплив на особливості розподілу токсичних елементів у вугіллі пласта c_8^B .

Ключові слова: токсичні елементи, потужність вугільного пласта, вміст золи, вміст сірки загальної, карта ізоконцентрат, карта регіональної складової вмісту, лінійне рівняння регресії

Вступ. Павлоградсько-Петропавлівський геолого-промисловий район Західного Донбасу адміністративно належить до Павлоградського району Дніпропетровської області. Вивчення особливостей розподілу токсичних і потенційно токсичних елементів у вугіллі пластів цього району пов'язане із зростанням вимог до охорони навколишнього середовища, які зумовлюють потребу в нових науково обґрунтованих методах прогнозу вмісту токсичних елементів у гірській масі, яку видобувають шахти, та відходах видобутку і вуглезбагачення. Для об'єктивної оцінки впливу вугільнодобувної промисловості і підприємств теплоенергетики на екологічну ситуацію і планування найбільш ефективних заходів, направлених на її поліпшення, необхідно мати у своєму розпорядженні відомості про характер розподілу і рівень концентрації токсичних елементів у вугіллі та вмісних породах. Особлива актуальність цієї проблеми визначається Законом України «Про надра», постановами Кабінету Міністрів України № 22 від 30.09.1995 р. та № 688 від 28.06.1997 р., а також нормативними документами ДКЗ (Kler, 1982).

Останні досягнення. Раніше В. В. Ішковим спільно з А. І. Чорнобук, Д. Я. Михальчонок, В. В. Дворецьким (Ishkov, 2001) дослідили особливості розподілу деяких токсичних і потенційно токсичних елементів (ТіПТЕ) у продуктах і відходах збагачення ряду вуглезбагачувальних фабрик Донбасу. І. І. Курмельов вивчав геохімію вуглевмісних порід Чистяково-Сніжнянського геолого-промислового району Донбасу (Kurmelev, 2013). А. Г. Дворников займався вивченням ртутності вугілля Донецького басейну (Dvornikov, 1987). Також токсичним елементам присвячено багато праць А. Ф. Горового і Н. А. Горової (Horovoy, 2001-2002). В. В. Ішков спільно з Є. С. Козій (Koziy, 2017; Ishkov, 2017) дослідили особливості розподілу ТіПТЕ у вугіллі пластів деяких шахт Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району Західного Донбасу. У той же час, розгляд і аналіз розподілу токсичних елементів у вугіллі пласта с₈^В шахти «Дніпровська» Павлоградсько-Петропавлівського геолого-промислового району раніше не виконувався.

Мета дослідження: встановити закономірності в розподілі токсичних елементів у вугіллі пласта с₈^В поля шахти «Дніпровська».

Методика досліджень. Розгляд розподілу токсичних елементів у геологічних об'єктах різного характеру і масштабу необхідний для встанов-

лення законів їх міграції, концентрації і розсіювання. Особливість виконаних досліджень полягала в неможливості безпосереднього спостереження цих процесів. У цьому випадку розгляд динаміки процесів традиційно виконується шляхом порівняння статистичних даних та аналізу картографічних матеріалів щодо розподілу хімічних елементів у розглянутих об'єктах. Потім отримані результати осмислюються з урахуванням фізико-хімічних і геологічних особливостей.

Отже, отримання інформації про розподіл хімічних елементів у геологічних об'єктах - це перший етап дослідження, що йде від узагальнення фактичного матеріалу через його теоретичне осмислення до перевірки виявлених закономірностей дослідним шляхом.

Проби відбирали в гірських виробках (пластові проби, відібрані борозновим способом (GOST, 1975) із дублікатів керна особисто автори за участю співробітників геологічних служб вугледобувних підприємств і виробничих геологорозвідувальних організацій в період з 1981 по 2013 рік. Обсяг контрольного випробування склав 5 % від загального обсягу проб. Усі аналітичні роботи виконувалися в центральних сертифікованих лабораторіях виробничих геологорозвідувальних організацій. Вміст Hg визначався атомно-абсорбційним аналізом, As (GOST, 1993), інші – кількісним емісійним спектральним аналізом (GOST, 1991). На внутрішній лабораторний контроль направлено 6 % дублікатів проб. Зовнішньому лабораторному контролю піддано 10 % дублікатів проб. Якість результатів аналізів (правильність і відтворюваність) оцінювалася як значимість середньої систематичної похибки, що перевіряється за допомогою критерію Стюдента, і значимість середньої випадкової похибки, яка перевіряється за допомогою критерію Фішера. Оскільки вказані вище похибки за рівня значимості 0,95 не значимі, якість аналізів визнано задовільною.

На початковому етапі обробки первинної геохімічної інформації за допомогою програм Excel 2016 і Statistica 6.0 розраховувалися значення основних описових статистичних показників (вибіркового середнього арифметичного, його стандартної похибки, медіани, ексцесу, моди, стандартного відхилення, дисперсії вибірки, мінімального і максимального значення вмісту, коефіцієнта варіації, асиметрії вибірки), виконувалась побудова частотних гістограм вмісту і встановлення закону розподілу токсичних елементів.

Із метою виявлення складу геохімічних асоціацій розраховано коефіцієнти кореляції (r) між вмістами токсичних елементів. У єдину геохімічну асоціацію об'єднувалися елементи, в яких зв'язок між вмістом описується коефіцієнтом кореляції, що перевищує 0,5, з рівнем значимості не менше 95 %.

Для оцінювання зв'язку токсичних елементів з органічною або мінеральною частиною вугілля використовували коефіцієнти спорідненості з органічною речовиною F_o , що показує відношення вмісту елементів у вугіллі з малою ($< 1,6$) і високою щільністю ($> 1,7$), коефіцієнти наведеної концентрації $F_{нк}$, що показують відношення вмісту елементів у фракції $i(C_i)$ до вмісту у вихідному вугіллі, коефіцієнти кореляції вмісту досліджуваних елементів і зольності вугілля і коефіцієнти наведеного вилучення елемента у фракції різної щільності.

Для побудови всіх карт застосовували програму Surfer 11. У ході побудови карт, графіків і розрахунку коефіцієнтів кореляції всі значення концентрацій токсичних елементів нормувалися за формулою:

$$X_{\text{норм}} = (X_i - X_{\min}) / (X_{\max} - X_{\min}),$$

де X_i – результат одиничного визначення концентрації елемента;

$X_{\max}$ – результат максимального визначення концентрації елемента;

$X_{\min}$ – результат мінімального визначення концентрації елемента.

Нормування здійснювалося для приведення вибірок до одного масштабу.

Закономірності зміни вмісту миш'яку. Вміст миш'яку по пласту c_8^B змінюється в межах від 12,04 до 57,82 г/т, він не пов'язаний із глибиною, потужністю та вмістом золи вугільного пласта. Середнє значення по пласту складає 24,58 г/т. Можна виділити чотири зони підвищеного вмісту миш'яку. Найбільше значення пов'язане із свердловиною № Н32395 у північній частині шахтного поля (рис. 1 а), із вмістом миш'яку 57,82 г/т, вона пов'язана з розломом північно-західного простягання. На північний захід від неї розташована свердловина № 3326, із вмістом миш'яку 53,42 г/т. На захід від вище згаданих свердловин розташована свердловина № 12409, As – 48,31 г/т. На південному заході ділянки розташована свердловина № Н32354, As – 47,57 г/т. Мінімальне значення вмісту миш'яку вугільного пласта c_8^B відмічене у свердловині № Н32489, розташованій між вище наведеними свердловинами поряд із свердловиною № 12409 і становить 12,04 г/т. Карта зміни регіональної складової концентрації миш'яку (рис.1 б) показує просторове збільшення його вмісту в бік падіння вугільного пласта в північно-східному напрямі. Миш'як має тісний зв'язок із ртуттю ($r = 0,74$) і вмістом у вугіллі сірки загальної ($r = 0,86$). Лінійні рівняння регресії:

$$As = 0,1063 + 0,7759 \times Hg;$$

$$As = 0,0708 + 0,9736 \times S_{\text{заг}}$$

Рис. 1 а. Карта ізоконцентрат нормованого вмісту As у вугіллі пласта c_8^B

Рис. 1 б. Карта зміни регіональної складової нормованої концентрації As у вугіллі пласта c_8^B

Закономірності зміни вмісту берилію. Концентрація берилію варіює в межах від 0,31 до 4,3 г/т. Середнє значення вмісту берилію по пласту складає 3,65 г/т. Можна виділити три свердловини, які вирізняються величиною і значенням. Найбільше значення вмісту берилію – в південно-східній частині шахтного поля (рис. 2 а) і приурочене до свердловини № Н32656 (Be – 4,3 г/т). Також свердловини із значним вмістом берилію розташовані на півдні (№12463, Be – 4,29 г/т) та на півночі шахтного поля (№ Н32346, Be – 4,29 г/т).

Найменше значення вмісту берилію пов'язане із свердловиною № 12455 (Be – 0,31 г/т), що в центральній частині ділянки. В регіональному плані (рис. 2 б) збільшення концентрації берилію у вугіллі пласта c_8^B відбувається в південно-західному напрямку. Спостерігається тісна зворотна статистична залежність між вмістом Be і золюю ($r = -0,96$) та фтором ($r = -0,84$). Лінійні рівняння регресії:

$$\begin{aligned} \text{Be} &= 0,9783 - 0,9301 \times A^d; \\ \text{Be} &= 1,0215 - 0,7658 \times F. \end{aligned}$$

Рис. 2 а. - Карта ізоконцентрат нормованого вмісту Be у вугіллі пласта c_8^B

Рис. 2 б. - Карта зміни регіональної складової нормованої концентрації Be у вугіллі пласта c_8^B

Закономірності зміни вмісту фтору. Вміст фтору змінюється в межах від 90,8 до 181,74 г/т. Середнє значення по пласту складає 112,72 г/т. У цілому можна виділити п'ять найбільших зон підвищеного вмісту фтору (рис. 3 а). Перша і найбільша зона пов'язана із свердловиною № 12455 (F – 181,74 г/т), яка розташована на півночі ділянки і пов'язана з розривним порушенням південно-західного простягання. Поряд із нею на північний захід розташована свердловина № H32338 (F – 150,69 г/т), приурочена до розривного порушення південно-східного простягання. На північний-захід від згаданих свердловин розташована свердловина № H32526 (F –

171,78 г/т). На сході ділянки розташовані свердловини № H32890 (F – 154,59 г/т) і № H32653 (F – 147,95 г/т). Мінімальне значення вмісту фтору вугільного пласта c_8^B відмічене в свердловині № 12508 (90,8 г/т), що на півночі шахтного поля між свердловинами № H32526 і № H32338. На рисунку 3 б показано просторове збільшення концентрації фтору у вугіллі пласта c_8^B в північно-східному напрямку. Встановлено тісний прямий зв'язок між вмістом берилію і золю вугільного пласта ($r = 0,88$), а також тісний зворотний зв'язок із фтором ($r = -0,84$). Лінійні рівняння регресії:

$$F = 0,0999 + 0,9285 \times A^d;$$

$$F = 1,0144 - 0,9241 \times Be.$$

Рис. 3 а. Карта ізоконцентрат нормованого вмісту F у вугіллі пласта c_8^B

Рис. 3 б. Карта зміни регіональної складової нормованої концентрації F у вугіллі пласта с8^В

Закономірності зміни вмісту ртуті. Вміст ртуті коливається в інтервалі від 0,097 до 0,276 г/т. Середнє значення по пласту складає 0,135 г/т. Можна виділити чотири зони підвищеного вмісту ртуті. Найбільша локація виявлена у свердловині № 3326 у північно-західній частині шахтного поля (рис. 4 а) з умістом ртуті 0,276 г/т, вона пов'язана з розломом північно-західного простягання. На південний захід і південний схід від неї розташовані свердловини № 12409 і № Н32395 відповідно із значеннями вмісту ртуті 0,204 і 0,241 г/т. Свердловина № Н32395 приурочена до локального розлому, який входить у систему розломів північно-західного простягання. На пів-

денному заході ділянки розташована свердловина № НЗ2354, Hg – 0,237 г/т. Мінімальне значення вмісту ртуті вугільного пласта c_8^B установлене в свердловині № 8276, що північніше свердловини № НЗ2354, 0,097 г/т. Збільшення концентрації ртуті у вугіллі пласта c_8^B відбувається в південно-східному напрямку (рис. 4 б). Установлено тісний прямий зв'язок між вмістом ртуті і сірки загальної у вугіллі пласта ($r = 0,86$) та з концентрацією миш'яку ($r = 0,74$). Лінійні рівняння регресії:

$$\text{Hg} = 0,0217 + 0,9311 \times \text{S}_{3\text{ar.}};$$

$$Hg = 0,0222 + 0,7072 \times As.$$

Рис. 4 а. Карта ізоконцентрат нормованого вмісту Hg у вугіллі пласта с₈^В

Рис. 4 б. Карта зміни регіональної складової нормованої концентрації Hg у вугіллі пласта с₈^в

Висновки. На основі отриманих результатів статистичної обробки геохімічної інформації та аналізу побудованих карт ізоконцентрат токсичних елементів і карт регіональної складової їх вмісту можна зробити такі висновки:

1. Берилій – єдиний елемент з усіх ТіШТЕ, переважно пов'язаних з органічною складовою вугілля пласта. Кумуляція його основної частини відбувалася в процесі торфонакопичення.

2. Тісний кореляційний зв'язок асоціації Hg і As з $S_{\text{зар.}}$ і аналіз просторового розташування аномалій цих елементів із геолого-структурними особливостями шахтопласта свідчить про накопичення цих елементів на постседиментаційному етапі формування вугленосних відкладів і їх генетичного зв'язку з розривними структурами. Причому якщо великі розривні порушення відігравали в основному роль підвідних і транзитних каналів, то дрібні порушення і особливо зони тріщинуватості, що оперяють їх, виконували контролюючу функцію.

3. Тісний прямий кореляційний зв'язок F із зольністю вугілля й аналіз побудованих карт свідчить про його переважне накопичення у процесі формування палеоторф'яника у складі шаруватих алюмосилікатів.

Основне наукове значення отриманих результатів полягає у встановленні геохімічних асоціацій токсичних елементів і генетичних причин їх мінливості у вугіллі пласта, а також у виявленні полігенного і поліхронного характеру їх накопичення.

Практичне значення отриманих результатів полягає в побудові карт ізоконцентрат токсичних елементів у вугіллі пласта і розрахунку рівнянь

регресії між їх умістом і основними технологічними параметрами вугілля.

Перспективи подальшого вивчення токсичних елементів у вугіллі Донбасу полягають у дослідженні розповсюдження цих елементів у вугіллі інших пластів, у тому числі з іншими ступенями вуглефікації та метаморфізму, з метою встановлення особливостей їх накопичення і розроблення способів та методів як їх прогнозу, так і прогнозу технологічних параметрів вугілля, мінливості тріщинуватості і потужності вугільних пластів.

Бібліографічні посилання

- Dvornikov, A.G., 1987. Rtutunosnost ugley Donetskogo basseyna [Mercury content of coal of Donetsk basin]. Moscow, Nedra. 180 (in Russian).
- GOST 10478-93., 1993. Toplivo tverdoe. Metodyi opredeleniya myshyaka [Solid fuel. Methods for determination of arsenic]. Moscow, Standartinform Publ. 13 (in Russian).
- GOST 28974-91., 1991. Ugli buryie, kamennyye i antratsityi. Metodyi opredeleniya berilliya, bora, margantsa, bariya, hroma, nikelya, kobalta, svintsa, galliya, vanadiya, medi, tsinka, molibdena, ittriya i lantana [Brown coals, hard coals and anthracites. Methods for determination of beryllium, boron, manganese, barium, chromium, nickel, cobalt, lead, gallium, vanadium, copper, zinc, molybdenum, yttrium and lanthanum]. Moscow, Standartinform Publ. 8 (in Russian).
- GOST 9815-75., 1975. Ugli buryie, kamennyye, antratsit i goryuchie slantsyi. Metod otbora plastovyih prob [Brown coal, hard coal, anthracite and combustible shales. Method for sampling of seam samples]. Moscow, Standartinform Publ. 6 (in Russian).

- Horovoy, A.F., Horovaya, N.A., 2001. Geokhimiya tverdyih promyshlennyih othodov predpriyatiy Donbassa [Geochemistry of Solid Industrial Waste of Enterprises of Donbass]. Mineralogical Journal. 4, 136–142 (in Russian).
- Horovoy, A.F., Horovaya, N.A., 2002. Toksichnyie elementy v uglyah shahtnyih poley ughenosnyih rayonov Severnogo Donbassa [Toxic elements in coals of mine fields of coal-bearing district of North Donbass]. Scientific Works of DonNTU. 54. 123–126 (in Russian).
- Ishkov, V.V., 1999. Problemy geokhimiya «malykh» i toksychnykh elementiv u vuhilli Ukrainy [Geochemistry problems of «small» and toxic elements in coal of Ukraine]. Scientific Visnyk NMAU. 1. 128–132 (in Ukrainian).
- Ishkov, V.V., Chernobuk, A.I., Dvoretzkiy, V.V., 2001. O raspredelenii berilliya, flora, vanadiya, svintsa i hroma v produktah i othodah obogascheniya Krasnolimanskoy TSO [About distribution of beryllium, fluor, vanadium, plumbum and chrome in products and wastes of enrichment of the Krasnolimanskaya CCF]. Scientific Visnyk NMAU. 5. 84–86 (in Russian).
- Ishkov, V.V., Chernobuk, A.I., Mihalchonok D.Ya., 2001. O raspredelenii berilliya, flora, vanadiya, svintsa i hroma v produktah i othodah obogascheniya Dobropolskoy TSO [About distribution of beryllium, fluor, vanadium, plumbum and chrome in products and wastes of enrichment of the Dobropolskaya CCF]. Scientific Visnyk NMAU. 4. 89–90 (in Russian).
- Ishkov, V.V., Koziy, E.S., 2017. Pro rozpodil toksychnykh i potentsiyno toksychnykh elementiv u vuhilli plasta s_{10}^v shakhty «Dniprov'ska» Pavlohrads'ko-Petropavlivs'koho heoloho-promyslovoho rayonu Donbasu [About distribution of toxic and potentially toxic elements in coal layer c_{10}^B of mine «Dniprov'ska» of Pavlogradsko-Petropavlovskiy geological and industrial district]. Collection of Scientific Works Geo-Technical Mechanics. 133. 213–227 (in Ukrainian).
- Kler, V.R. (Ed.), 1982. Instruktsiya po izucheniyu toksichnykh komponentov pri razvedke ugholnykh i slantsevykh me-storozhdeniy [Instruction for the study of toxic components in the exploration of coal and shale deposits]. Moscow: Institute of the lithosphere AS USSR. 84 (in Russian).
- Koziy, E.S., 2017. Osoblyvosti rozpodilu toksychnykh i potentsiyno toksychnykh elementiv u vuhilli plasta s_{10}^v shakhty Stashkova Pavlohrads'ko-Petropavlivs'koho heoloho-promyslovoho rayonu [Peculiarities of distribution of toxic and potentially toxic elements in the coal of the layer c_{10}^B in the Stashkov mine of Pavlograd-Petropavlovsk geological and industrial district]. Collection of Scientific Works Geo-Technical Mechanics. 132. 157–172 (in Ukrainian).
- Koziy, E.S., Ishkov, V.V., 2017. Rozpodil toksychnykh elementiv po plastu s_8^v shakhty Zakhidno-Donbas'ka Pavlohrads'ko-Petropavlivs'koho heoloho-promyslovoho rayonu [Distribution of toxic elements in coal layers of c_8^B of mine «Zakhidno-Donbasska» of Pavlogradsko-Petropavlovskiy geological and industrial district]. Forum of Mining Engineers: International Scientific and Technical Conference. 265–275 (in Ukrainian).
- Kurmelev, I.I., 2013. Tektonicheskaya narushennost i geokhimicheskaya harakteristika porod Chistyakovo – Snezhnyanskogo geologo-promyshlennogo rayona Donbassa [Tectonic disturbances and geochemical characteristics of the breed Chistyakov-Snezhnyanskiy geological industrial district of Donbass]. Scientific Bulletin of NMU. 136. 18–22 (in Ukrainian).