

2	1,0	0,7	3	10	0,35	0,25
$T+1$	1,0	-	1,5	6,0	0,28	0,32

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гузь А.Н. О задачах устойчивости в механике горных пород // Проблемные вопросы механики горных пород. – Алма-Ата: Наука, 1972. С. 19 – 25.
2. Гузь А. Н. Основы теории устойчивости горных выработок. — Киев: Наук. думки, 1977—204 с.
3. Гузь А.Н., Чехов В.Н. Исследование поверхностной неустойчивости слоистых тел в трехмерной постановке // Прикл. механика. – 1990. – 26, №2 – С. 3– 23.
4. Стукачилов В.С., Чехов В.Н. Поверхностная неустойчивость слоистых материалов при сжатии с учетом ортотропии их физико-механических свойств // Прикл. механика. – 2006. – 42, №7. – С. 24– 33.
5. Чехов В.Н. О постановке задач в трехмерной линеаризованной теории складкообразования / Українсько-Польський форум гірників. Матеріали форуму. – Изд-во ДНГУ. – 2004. – С. 21– 532.

УДК 550.428:553.93

Канд. геол.-мин. наук В.В. Ишков
(ДГУ Украины)

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В УГЛЯХ КРАСНОАРМЕЙСКОГО РАЙОНА НА ПРИМЕРЕ ВАНАДИЯ

У статті розглянуто особливості розподілу V у вугільних пластах Красноармійського геолого-промислового району. Встановлено характер його розподілу, виконано розрахунки середньозважених концентрацій у вугіллі основних пластів та свит, з'ясовано склад типоморфної геохімічної асоціації V з іншими токсичними і потенційно токсичними елементами у вугіллі району.

DISTRIBUTION MICROELEMENTS IN COALS OF KRASNOARMEISK REGION AS ON EXAMPLE VANADIUM

The peculiarities of V distribution in the coal strata of Krasnoarmysk geological and industrial district have been considered in the article. There was defined the character of its distribution, calculated weighted average concentrations in the coals of basic strata and formations, determined the composition of typomorphic geochemical association of V with other toxic and potentially toxic elements in the coals of the district.

Газогенерационный и сорбционный потенциал угольных пластов в значительной степени зависит от вещественного состава углей, в том числе от состава, количества и формы нахождения микроэлементов. Кроме того, ряд микроэлементов углей, в том числе и V относятся к группе токсичных и потенциально токсичных элементов и обязательное изучение их распределения в углях регламентируется нормативными документами ГКЗ Украины. В данной статье основными задачами изучения геохимии V в основных рабочих угольных пластах Красноармейского геолого-промышленного района Донбасса являлись: ревизия выполненных ранее исследований концентраций V; формирование представительных выборок анализов содержаний V по отдельным угольным пластам и по району в целом; установление средних концентраций V в угле основных пластов, отдельных свит и района в целом; анализ распределения содержаний V в целом по району; выявление связи и расчет уравнений регрессий между концентрациями V и другими основными

токсичными и потенциально токсичными элементами, а также петрографическим составом углей и их основными технологическими параметрами.

Собранный автором материал характеризует содержание V в углях 56 пластов относящихся к свитам C_1^4 (пласт d_4), C_2^1 (пласты f_0^5 , f_0^7 , f_1), C_2^2 (пласты g_1 , g_1^{2n} , g_1^2 , g_1^3 , g_1^4), C_2^3 (пласты h_1^n , h_1 , h_4 , h_5 , h_6 , h_8 , h_{10} , h_{10}^1), C_2^5 (пласты k_3 , k_5^n , k_5 , k_5^b , k_6 , k_7 , k_7^1 , k_7^{1+2} , k_7^2 , k_8^n , k_8), C_2^6 (пласты l_1 , l_1^n , l_2^1 , l_3 , l_3^{b+n} , l_3^b , l_4 , l_4^b , l_5 , l_5^1 , l_6 , l_7^n , l_7 , l_7^{b+n} , l_7^b , l_8^n , l_8 , l_8^1) и C_2^7 (пласты m_2 , m_3^n , m_3 , m_3^1 , m_4^0 , m_4^2 , m_4^{2+2n} , m_5^{1b} , m_6^1 и m_6^2) нижнего и среднего отделов каменноугольного периода. В целях получения наиболее объективных и однородных данных в работе использовались в основном результаты полуколичественных и количественных анализов углей керновых проб полей шахт «Родинская» (пласты k_5^b , k_7 , l_7^n и l_8^1), «Центральная» (пласты k_5^b , k_7 , l_1 , l_3 и l_7), «Краснолиманская» (пласты k_5 , l_3 , l_7 и m_4^2), «Горняк» (пласты m_2 и m_3), «Белозерская» (пласты l_1^b , l_3 , l_8 , m_2 , m_4^{2+2n} и m_5^{1b}), «Новодонецкая» (пласты k_7^{1+2} , k_8 , l_3 и l_8^n), «Алмазная» (пласты k_8^n , l_1 , l_2^1 , l_3 , l_4 , l_5 и l_7), им. Стаханова (пласты k_5 , l_1 , l_3 и l_7), «Красноармейская Западная №1» (пласт d_4), «Добропольская» (пласты k_8^n , l_1 , l_2^1 , l_3 , l_4 , l_5 , m_3^n , m_4^0 , m_5^{1b} и m_6^2), им. Димитрова (пласты k_3 , k_7 , k_8 , l_1 , l_3 , l_6 , l_7 и m_3^1), «Пионер» (пласты l_3 , l_7^b , l_8 , m_4^0 и m_4^2), «Россия» (пласты k_8 , l_3 , l_7 , l_8 , m_2 , m_3 и m_4^2), им. Шевченко (пласт f_1), «Новгородовка №1-2 и №3» (пласты k_8 , l_1 , l_7 , l_8^1 и m_4^2), им. Коротченко (пласты k_8 , l_1 , l_3 , l_8 и l_8^1), «Украина» (пласты k_8 , l_1 , l_2^1 , l_3 , l_7^n и l_8), «Кураховская №10 и №4-2» (пласты k_6 , k_8 , l_2^1 и l_4), а также резервных и разведочных площадей и участков «Северодонецкий - 2» (пласты k_5^n , k_5 , k_5^b , l_2^1 , l_3 , l_4 , l_5 , l_7 , l_8 , m_2 , m_4^2 и m_6^2), «Новгородовские» (пласты k_6 , k_8 , l_1 , l_2^1 , l_3 , l_4 , l_7^n , l_7 , l_8 , l_8^1 , m_2 , m_3 и m_4^2), «Лесовские» (пласты k_8 , l_1 , l_2^1 , l_3 , l_6 , l_7 , l_8 , l_8^1 , m_2 , m_3 , m_4^0 , m_6^1 , m_6^2), «Гапеевские» (пласты k_5^n , k_5 , k_5^b , k_7^1 , k_7^2 , k_8 , l_1 , l_2^1 , l_3 , l_3^{b+n} , l_3^b , l_4^b , l_7^{b+n} , l_8^n , m_3^n , m_4^0 и m_6^2), «Добропольские» (пласты k_8 , l_1 , l_2^1 , l_3 , l_3^{b+n} , l_5 , l_7^b , l_8^n , l_8 , m_3^n , m_4^0 , m_4^2 , m_6^1 и m_6^2), «Димитровские» (g_1^{2n} , h_1^n , h_4 , h_6 , h_8 , h_{10} , h_{10}^1 , l_1 , l_3 , l_5^1 , l_6 и l_7), «Успеневские» (пласты f_0^5 , f_0^7 , g_1 , g_1^2 , g_1^3 , g_1^4 , h_1 , h_4 , h_5 и h_{10}) выполненных после 1983г. в центральных сертифицированных лабораториях геологоразведочных организаций, в ряде случаев они дополнялись анализами пластово - дифференцированных проб отобранных лично или совместно с сотрудниками геологических служб производственных геологоразведочных и добывающих организаций.

После первичного анализа и разбраковки качественных и количественных характеристик правильности и воспроизводимости результатов анализов в дальнейшей работе было использовано 2814 определений V в углях района. Наиболее представительные (более 33 анализов удовлетворяющих требованиям правильности и воспроизводимости [7, 8] и относительно равномерно распределенные по площади) результаты были получены по 38 пластам: g_1^{2n} , h_1^n , h_4 , h_6 , h_8 , h_{10} , h_{10}^1 , k_5^n , k_5 , k_5^b , k_6 , k_7 , k_7^1 , k_7^2 , k_8 , l_1 , l_2^1 , l_3 , l_3^{b+n} , l_3^b , l_4 , l_4^b , l_5 , l_5^1 , l_6 , l_7^n , l_7 , l_7^b , l_8^n , l_8 , l_8^1 , m_2 , m_3^n , m_3 , m_4^0 , m_4^2 , m_6^1 , m_6^2 , залегающих в пределах полей шахт «Родинская», «Центральная», «Краснолиманская», «Горняк», «Белозерская», «Новодонецкая», «Алмазная», им. Стаханова, «Добропольская», им. Димитрова, а также резервных и разведочных площадей и участков «Северодонецкий - 2», «Новгородовские», «Лесовские», «Гапеевские»,

«Добропольские» и «Димитровские».

С целью получения представительных оценок содержания V в углях, как отдельных пластов, свит, так и в целом по району единичные определения были объединены по отдельным пластам в 78 пообъектных (групповых) выборок, а дальнейший расчет средних значений концентраций выполнялся как средневзвешенное на объем объекта. При расчетах объема выполнялось моделирование поверхностей кровли и почвы пластов по данным скважин и горным выработкам с помощью программы «Самара», а площади достоверно установленных размывов и выклинивания пластов не учитывались. Рассчитанные таким образом оценки выборочных средних по пластам, свитам и в целом по району приведены в табл. 1.

Для визуального качественного анализа общей формы распределения значений содержания V в углях района построены простая гистограмма (рис. 1,а) и кумулятивная (рис.1,б). Для удобства их визуального сопоставления с гистограммами распределений остальных токсичных и потенциально токсичных элементов, основных технологических параметров, петрографического состава и других характеристик углей все значения концентраций V нормированы.

Анализ построенных гистограмм позволяет установить:

1) распределение содержаний V в углях характеризуется ярко выраженной полимодальностью с максимумами в интервалах 0,0-0,083, 0,167-0,25, 0,417-0,5, что соответствует содержаниям V в угле соответственно: 0-15г/т, 20-25г/т и 35-40г/т;

2) наблюдаются один явно выраженный аномально высокий интервал значений: 0,917-1,0, который отвечает концентрациям V в угле: 65-70г/т. На 98 % его возникновение обязано влиянию значений содержания V в угле трех пластов: $l_{3в+n}$, k_5 и k_7^2 .

Значимость различий между выборочными средними концентрациями V в углях ближайших по стратиграфическому разрезу пластов и свит устанавливалась с использованием программы STATISTICA 6.0 [9] путем расчета *t*-критерия и *U*-критерия Манна-Уитни (как наиболее мощной непараметрической альтернативой *t*-критерия) с уровнем значимости $p \leq 0,05$.

В результате установлено, что только в трех случаях различия между выборочными средними содержаниями V в углях ближайших по стратиграфическому разрезу исследованных пластов являются статистически незначимыми: это пары пластов $l_1 - l_2^1$; $l_4 - l_4^8$, $l_8^1 - m_2$; отличие между выборочными средними концентрациями V в углях пластов соседних свит во всех случаях оказывается значимым.

Таблица 1 – Выборочные средние значения содержаний V в углях Красноармейского геолого-промышленного района

Угольный пласт	Содержание V, в г/т	Свита	Содержание V, в г/т	Содержание V в углях района, в г/т
m_6^2	11	C_2^7	25	31 ± 1
m_6^1	40			
m_4^2	21			
m_4^0	28			
m_3	20			

m_3^H	43			
m_2	25			
l_8^1	26			
l_8	24			
l_8^H	14			
l_7^B	39			
l_7	28			
l_7^H	23			
l_6	46			
l_5^1	10			
l_5	20			
l_4^B	31			
l_4	32			
l_3^B	23			
l_3^{B+H}	70			
l_3	26			
l_2^1	37			
l_1	37			
k_8	41			
k_7^2	67			
k_7^1	30			
k_7	20			
k_6	30			
k_5^B	38			
k_5	66			
k_5^H	45			
h_{10}^1	24			
h_{10}	29			
h_8	34			
h_6	21			
h_4	33			
h_1^H	31			
g_1^{2H}	48			
		C_2^6	31	
		C_2^5	43	
		C_2^3	29	
		C_2^2	48	

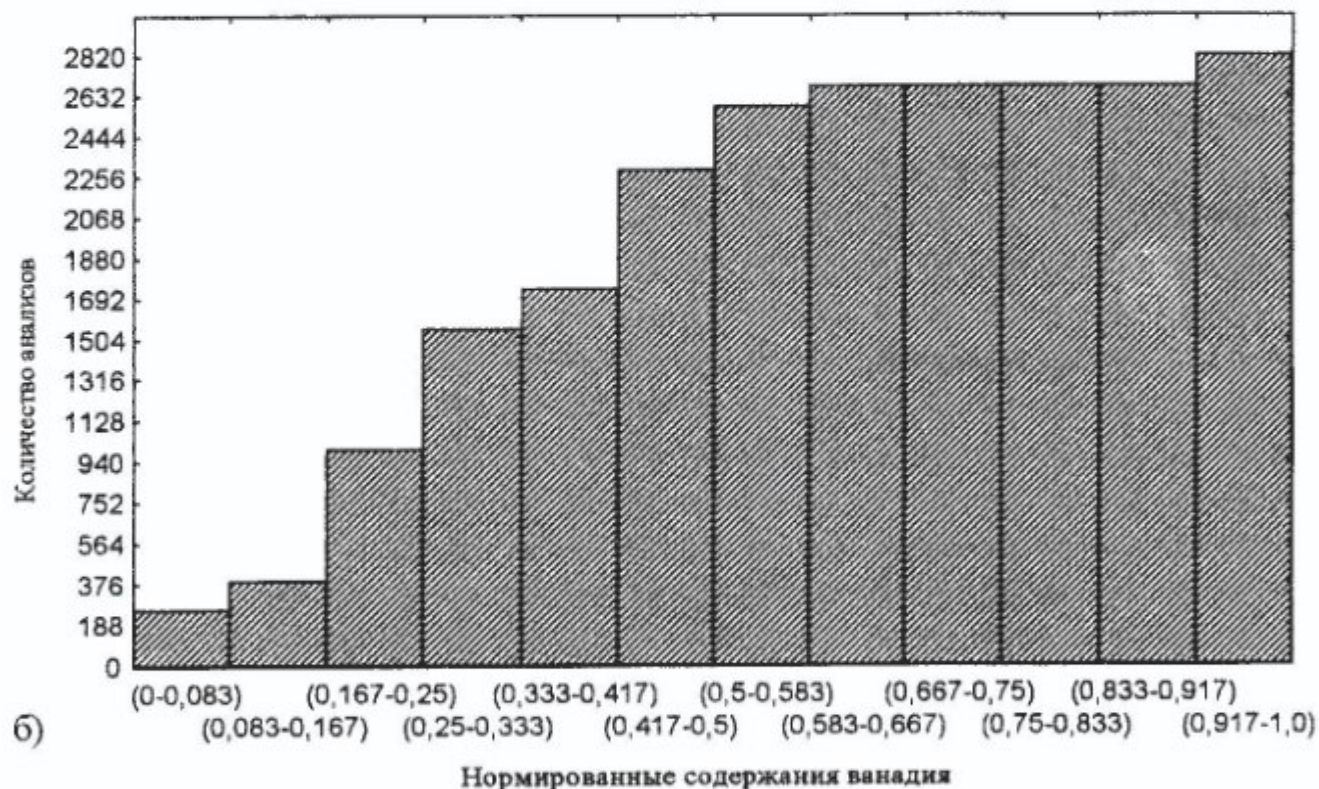
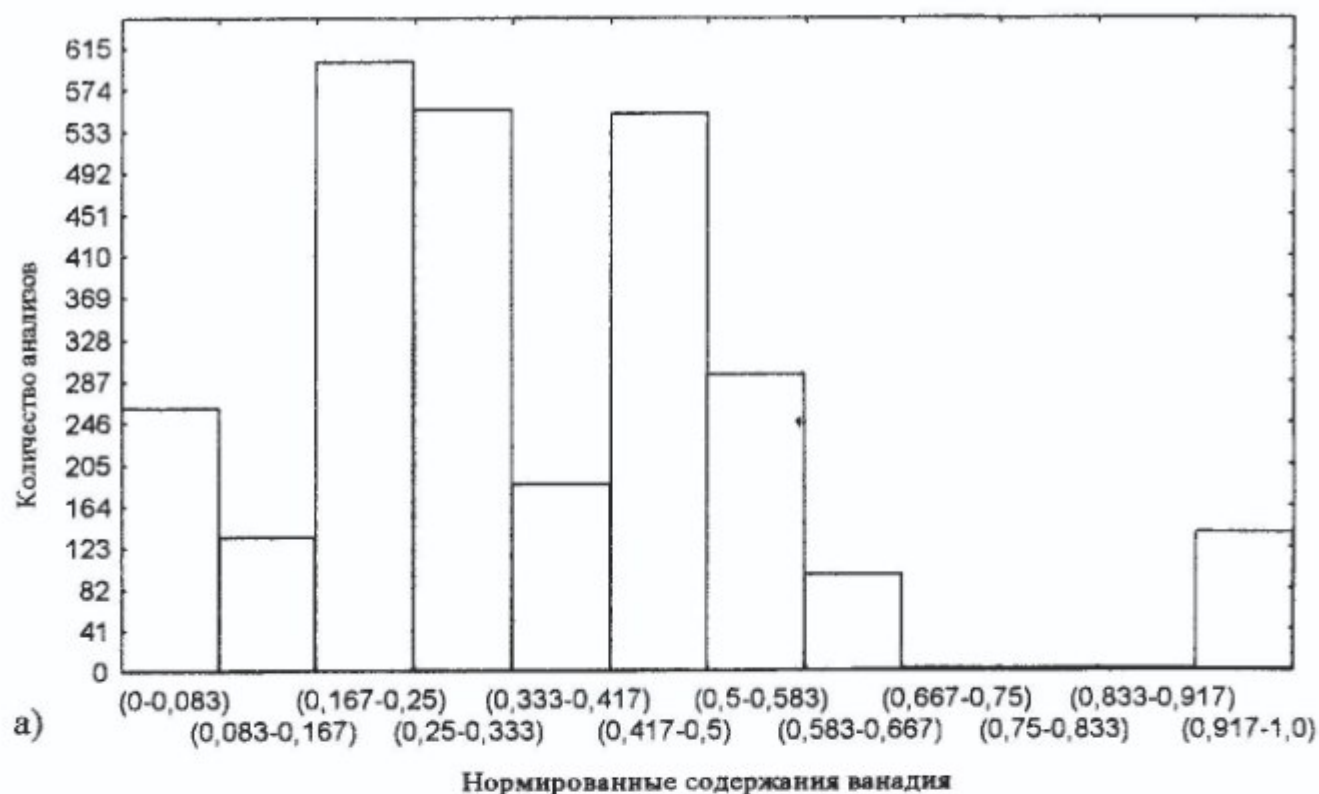


Рис. 1. - Гистограммы распределений нормированных содержаний V в углях Красноармейского геолого-промышленного района

Полученные результаты дают основание предположить, что основные факторы контролирующие накопление V в углях района, в процессе формирования соседних пластов и дальнейшего преобразования угленосной толщи существенно изменялись.

В целях классификации угольных пластов района по содержанию V была выполнена процедура кластерного анализа. Использование кластерного анализа

в целях классификации имеет ряд преимуществ, так как позволяет выполнить разбиение множества исследуемых объектов и признаков на однородные в соответствующем понимании группы или кластеры, а также выявить их внутреннюю структуру (на разных иерархических уровнях) в изучаемой выборочной совокупности. В то же время, как и любой другой метод, кластерный анализ имеет определенные недостатки. В частности, состав и количество кластеров зависит от выбираемых критериев группировки («стратегии классификации»), а применение различных методов, соответствующих различным концептуальным подходам к выделению таксонов, к одним и тем же выборкам, может привести к существенно отличающимся результатам. Таким образом, характерной особенностью кластерного анализа, в отличие от других методов многомерной статистики, служит сильная зависимость получаемых результатов от априорных установок исследователя на содержательном уровне. В связи с этим в данной работе использовался, как наиболее эффективный взвешенный центроидный метод, а в качестве меры сходства - евклидово расстояние между средневзвешенными содержаниями V в углях пластов. Как показано в [10] такой подход является наиболее эффективным и позволяет не только установить количество результирующих кластеров, но и выявить их структуру. Результаты кластерного анализа концентраций V в угле пластов района взвешенным центроидным методом приведены на рис. 2.

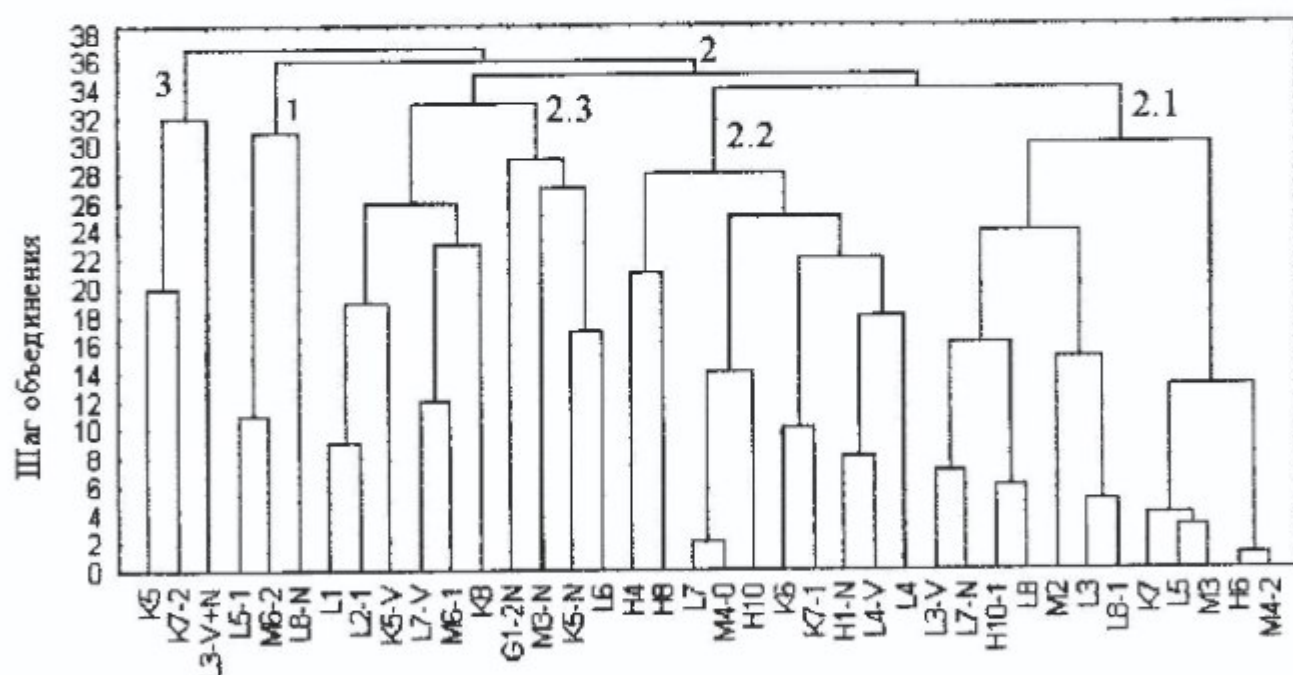


Рис. 2 - Дендрограмма результатов кластеризации взвешенным центроидным методом угольных пластов Красноармейского геолого-промышленного района по содержанию V в угле

На дендрограмме кластеризации пластов по содержанию V (см. рис. 2) первый кластер составляют пласты с минимальным средним содержанием (от 10 до 14 г/т, при средневзвешенном по кластеру 11 г/т), второй кластер - пласты со средними содержаниями (от 20 до 48 г/т, при средневзвешенном по кластеру 31 г/т), третий кластер - с аномально высокими концентрациями (от 66 до 70 г/т, при средневзвешенном по кластеру 68 г/т). В структуре второго

кластера выделяется три вложенных кластера: 2.1 – сформирован пластами с низкими концентрациями V в угле (от 20 до 26 г/т, при средневзвешенном по кластеру и соответствующему фоновому содержанию по району 24 г/т); 2.2 – объединяет пласты с содержаниями V от 28 до 34 г/т, при средневзвешенном по кластеру 30 г/т; 2.3 – сформирован пластами с концентрациями V в угле от 37 до 48 г/т, при средневзвешенном по кластеру 40 г/т. Обращает внимание, что средневзвешенное содержание V в углях пластов второго кластера соответствует среднему его содержанию у углях района.

Для выявления основных факторов, контролирующих накопление V в углях района, а также его связи с другими основными токсичными и потенциально токсичными элементами были выполнены корреляционный и регрессионный анализы его концентраций с основными технологическими показателями, содержаниями этих элементов и петрографическим составом углей. В целом по району установлено:

1). Наличие статистически значимой связи концентрации V в углях района с зольностью (значимый коэффициент корреляции Пирсона 0,8, график регрессии на рис. 3), линейное уравнение регрессии:

$$V = 0,13756 + 0,54258A^d$$

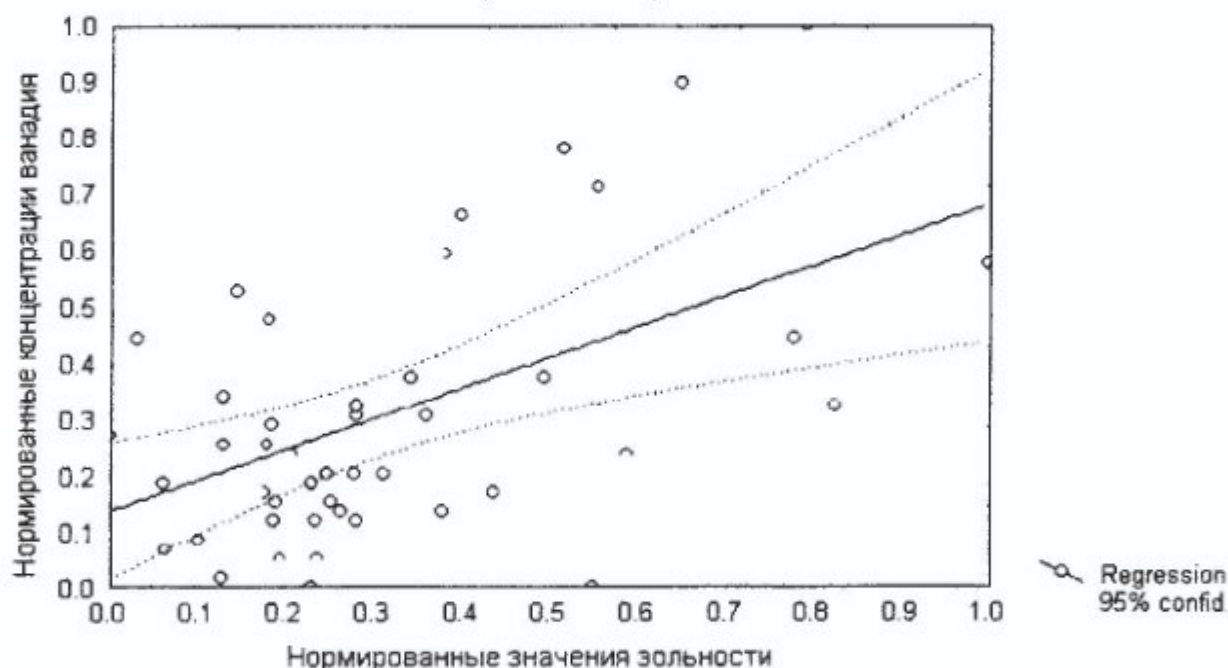


Рис. 3 - Линия регрессии между средневзвешенными нормированными концентрациями V и зольностью угля в исследованных пластах Красноармейского района

2). В углях района V образует геохимическую ассоциацию с Ni (значимый коэффициент корреляции Пирсона 0,63, график регрессии на рис. 4) и с Cr (значимый коэффициент корреляции Пирсона 0,64, график регрессии на рис. 5), линейные уравнения регрессии:

$$V = 0,03627 + 0,7912Ni,$$

$$V = 0,14023 + 0,70611Cr.$$

В то же время, на отдельных участках исследованных пластов (с использованием метода Червякова В.А. [11]) выявлена значимая положительная корреляционная связь V с Ti, и Co, а также с глинистой составляющей минеральной части угля (участки Димитровский, Гапеевские, Лесовские и Северородинский 2).

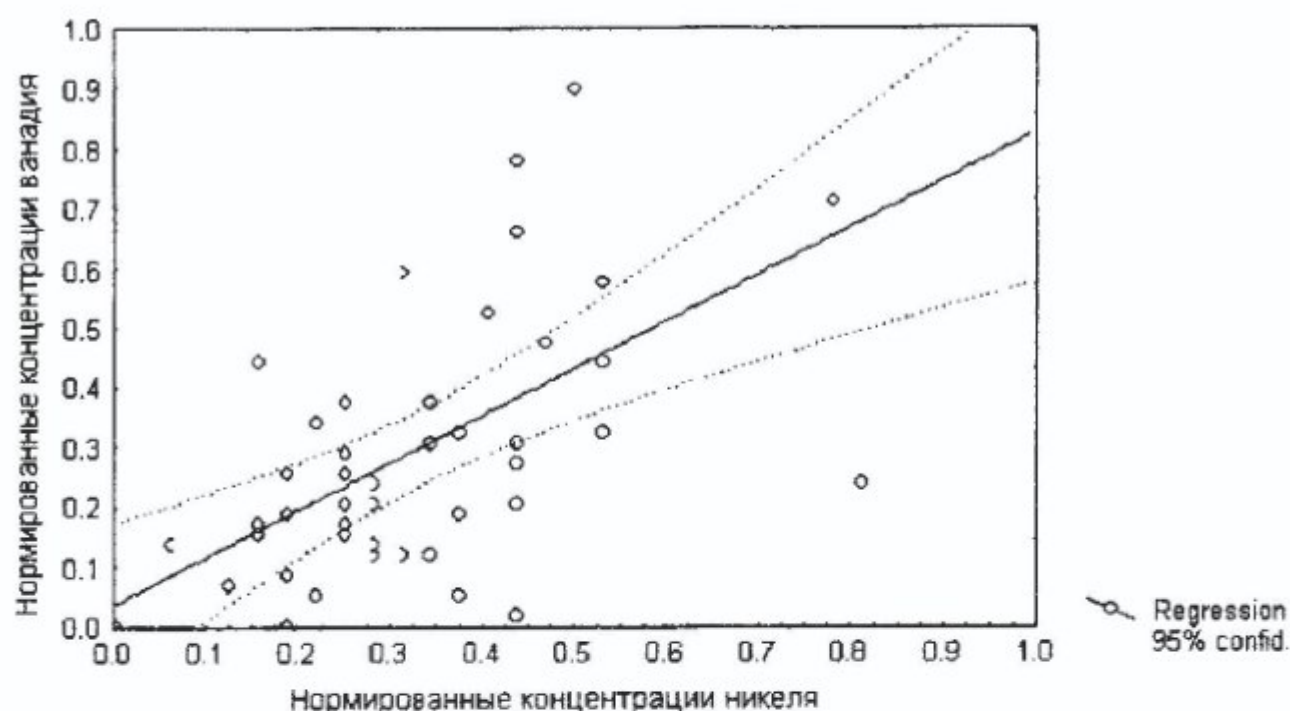


Рис. 4 - Линия регрессии между средневзвешенными нормированными концентрациями V и Ni в основных угольных пластах Красноармейского района.

3). В целом по району во всех исследованных пластах наблюдается незначительное уменьшение концентрации V с ростом степени углефикации, упрощением строения пластов и ростом их мощности, уменьшением количества внутрипластовых минерализованных прослоев и содержания гелифицированных микрокомпонентов.

4). В разрезах пластов обычно наблюдается повышение содержания V в зонах непосредственно примыкающих к внутрипластовым прослоям, кровле и почве.

5). Статистически значимая связь концентраций V с сернистостью и эпигенетической минерализацией отсутствует.

6). Анализ распределения V по фракциям угля различной плотности показывает накопление этого элемента преимущественно в наиболее и наименее плотных фракциях.

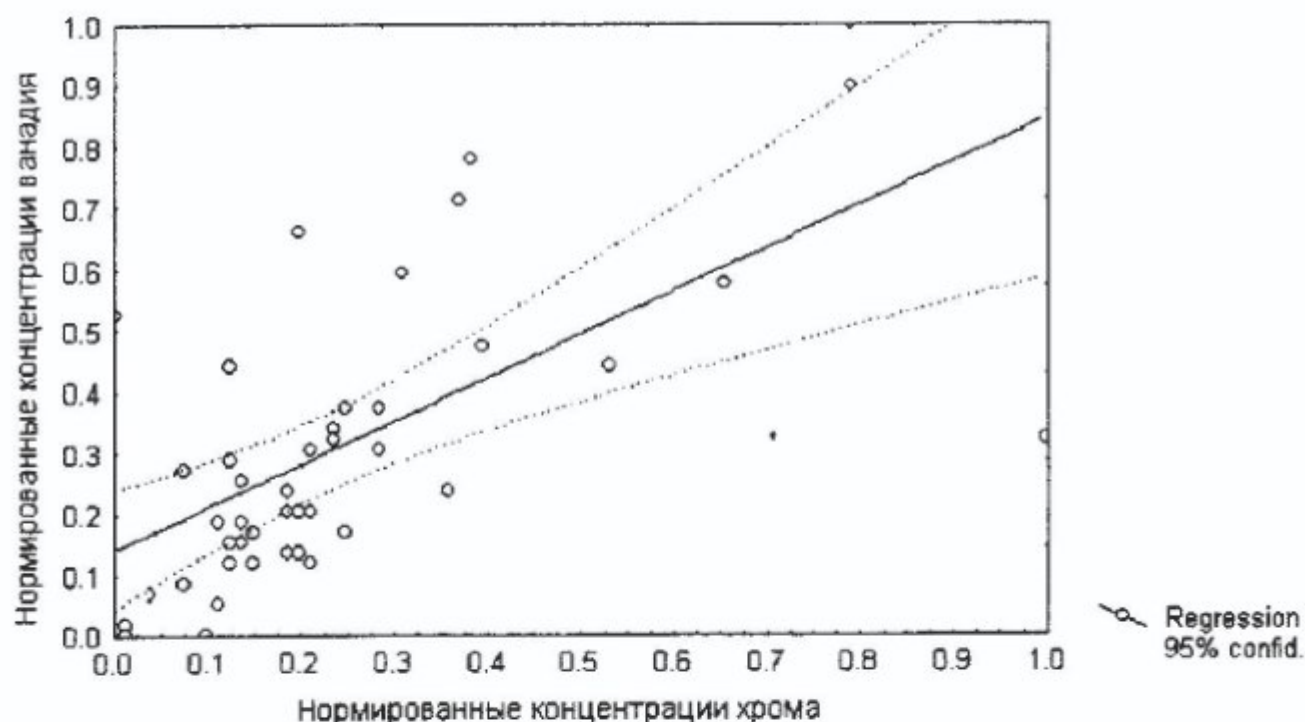


Рис. 5 - Линия регрессии между средневзвешенными нормированными концентрациями V и Cr в основных угольных пластах Красноармейского района.

Полученные результаты позволяют сформулировать следующие основные выводы:

1. Отчетливая полимодальность распределения содержаний V в углях района, а также результаты распределения этого элемента по фракциям угля разной плотности свидетельствуют как о наличии нескольких форм его существования в углях, так и о полигенном характере накопления.

2. Весь объем выборочной совокупности характеризуется средним значением 31 ± 1 , при дисперсии 153 и фоновым значением в углях района 24 г/т. Среднее значение содержания V в угле всех основных рабочих пластов района существенно ниже ПДК в углях и несколько выше предварительных оценок автора [6] для углей Донбасса и Л.И. Башаркевич с соавторами [7] для углей СНГ.

3. В целом по району установлена статистически значимая линейная положительная связь концентраций V в углях с зольностью, статистически значимая связь с сернистостью и эпигенетической минерализацией отсутствует.

4. В углях района V образует геохимическую ассоциацию с Ni и с Cr. В то же время, на отдельных участках исследованных пластов выявлена значимая положительная корреляционная связь V с Ti, и Co, а также с глинистой составляющей минеральной части угля (участки Димитровский, Гапеевские, Лесовские и Северородинский 2). Образование на этих участках типичной «ванадиевой» ассоциации характерной для большинства битуминозных образований связано с увеличением содержания остатков коровых тканей в составе углей.

5. Во всех исследованных пластах наблюдается незначительное снижение содержания V с увеличением степени углефикации, упрощением строения

пластов и возрастанием их мощности, а также уменьшением содержания гелифицированных микрокомпонентов.

6. В разрезах отдельных пластов происходит повышение концентрации V в зонах непосредственно примыкающих к внутрипластовым прослоям, кровле и почве.

7. Максимальными вариациями содержания V в угле характеризуются пласты свиты C_2^6 , а минимальным – пласты свиты C_2^3 .

Основное научное значение полученных результатов заключается в установлении характера распределения и расчете основных описательных статистик содержаний V в углях Красноармейского геолого-промышленного района Донбасса, расчете средневзвешенных концентраций этого элемента в углях основных пластов и свит, выявление состава типоморфной геохимической ассоциации V с другими токсичными и потенциально токсичными элементами в углях района.

Практическое значение полученных результатов состоит в типизации угольных пластов района по содержанию V с помощью кластерного анализа, выявлении значимой связи V содержаний с зольностью углей, а так же в расчете уравнений регрессии между элементами, входящими в геохимическую ассоциацию V.

Дальнейшие исследования в области геохимии V должны быть направлены на изучение его влияния на газогенерационный и сорбционный потенциал угольных пластов района.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гавришин А.И. Оценка и контроль качества геохимической информации. – М.: Недра, 1980. – 287с.
2. Беус А.А. Геохимия литосферы. – М.: Недра, 1981. – 335с.
3. Боровиков В.П. STATISTICA: искусство анализа данных на компьютере. Для профессионалов. – СПб. Питер, 2001. – 658 с.
4. Ишков В.В., Сердюк Е.А., Слипенький Е.В. Особенности применения методов кластерного анализа для классификации угольных пластов по содержанию токсичных и потенциально токсичных элементов (на примере Красноармейского геолого-промышленного района) // Сборник научных трудов НГУ. - №19. - Т.1. - С. 5-16.
5. Червяков В.А. Концентрация поля в современной картографии. – М.: Наука, 1978. – 149 с.
6. Ішков В.В. Проблеми геохімії «малих» і токсичних елементів у вугіллі України //Науковий вісник НГАУ. – 1999. - №1. – С. 128-132.
7. Башаркевич И.Л., Костин Ю.П., Мейтов Е.С. Средние содержания малых химических элементов в ископаемых углях. – В кн.: VIII международный конгресс по органической геохимии. М., 1977, т. 1. – С. 104-105.