

УДК 552.574:539.2

СВЯЗЬ ВКЛЮЧЕНИЙ ЖЕЛЕЗА И СЕРЫ В ИСКОПАЕМЫХ УГЛЯХ С ИХ СКЛОННОСТЬЮ К ГАЗОДИНАМИЧЕСКИМ ЯВЛЕНИЯМ

© 2020 г. Е. В. Ульянова^{1,*}, О. Н. Малинникова^{1,**}, Б. Н. Пашичев^{1,***}, М. О. Долгова^{1,****}

¹ ФГБУН Институт проблем комплексного освоения недр РАН (ИПКОН РАН), 111020 Москва, Россия

*e-mail: ekaterina-ulyanova@yandex.ru

**e-mail: olga_malinnikova@mail.ru

***e-mail: borisnik-pa@yandex.ru

****e-mail: dol52@mail.ru

Поступила в редакцию 16.09.2019 г.

После доработки 08.11.2019 г.

Принята к публикации 25.11.2019 г.

Методом рентгенофлуоресцентного анализа проведены исследования состава минеральных включений в углях выбросоопасных пластов. Выявлена связь наличия в углях железосодержащих соединений и серы с их склонностью к газодинамическим явлениям. Показано, что угли из выбросов Печерского и Донецкого бассейнов содержат в несколько раз больше железа, чем угли невыбросоопасных зон тех же пластов. В выброшенном угле определено преобладание железа над серой относительно стехиометрического соотношения их возможного содержания в пирите и, аналогично, преобладание содержания серы в углях из неопасных по выбросам зон пластов.

Ключевые слова: *ископаемый уголь, газодинамические явления, минеральные включения, выбросоопасные зоны пласта, пирит, железо, сера*

DOI: 10.31857/S0023117720020115

ВВЕДЕНИЕ

Статистически установлено, что абсолютное большинство (90–95%) явлений внезапных выбросов [1], происходящих в забоях горных выработок, привязано к местам мелко амплитудных пликативных и дизъюнктивных тектонических нарушений, но при этом отмечается, что в подавляющем большинстве (до 95%) геологические нарушения не опасны по выбросам [1, 2]. Большинство исследователей считает, что выбросы происходят вследствие резкого изменения напряженного состояния пласта при подвигании забоя выработки в зонах влияния мелко амплитудной тектонической нарушенности [3–8], но это не объясняет того, что большинство мелко амплитудных нарушений никогда не дают выбросов.

Согласно [9, 10], выбросоопасные зоны образуются за счет содержания в них метана в форме кристаллогидратов. В публикациях [11–13] отмечается, что в результате ведения горных работ происходит превышение некоторого предельного уровня дефектности с инициацией деструкции связей по свободно-радикальному механизму (регистрируется по возрастанию количества парамагнитных центров – ПМЦ в угле), названному механохимической деструкцией, что и вызывает образование выбросоопасных зон. Началь-

ный энергетический импульс, необходимый для инициирования механохимических превращений, система получает при изменении природного равновесного напряженного состояния. Для подтверждения механохимической природы преобразования угольного вещества во время выбросов серию угольных образцов подвергали механической обработке [14]. И, хотя показатели значений летучих веществ исследуемых углей до механической обработки были одинаковы, только один из испытываемых образцов, в котором состав минеральных примесей и характер их распределения был аналогичен составу выброшенного угля, показал структурные изменения, близкие к наблюдаемым для углей из выброшенной массы. Образование метана при механохимических реакциях, происходящих в очаге подготовки внезапного выброса и продолжающихся при его развязывании, отмечено в работе [15]. Предположения об образовании выбросоопасных зон при длительном каталитическом воздействии железосодержащих составляющих минеральных включений, содержащихся в углях, были высказаны и в [16–18]. Единой точки зрения о роли элементного состава угля в подготовке и развязывании газодинамических явлений до сих пор нет. В данной работе проведено сопоставление

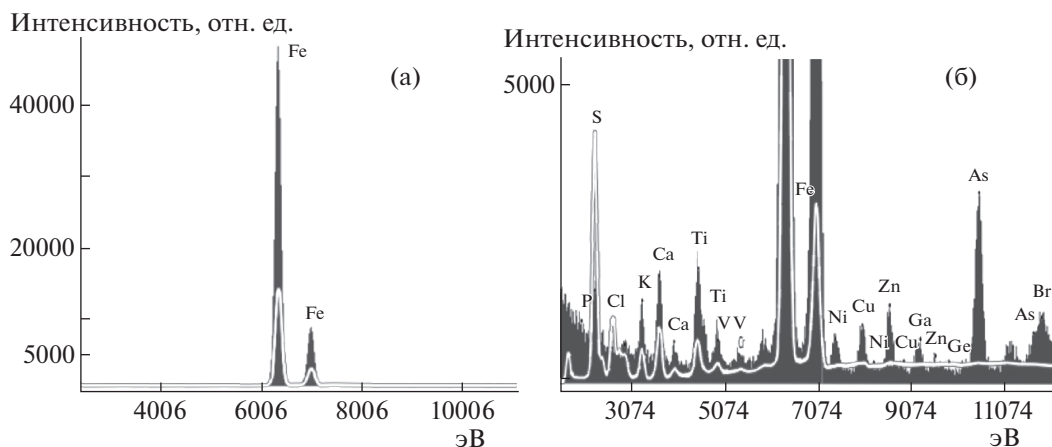


Рис. 1. Спектры углей из невыбросоопасной зоны (светлая линия) и из выброса (сплошной черный фон) шахты Комсомолец Донбасса, Донецкий бассейн (а); спектры тех же углей, увеличенные в несколько раз (б).

железосодержащих соединений, входящих в состав минеральных включений в углях из выброса и углях из неопасных по выбросам областям этих же пластов шахт Донецкого и Печерского бассейнов.

МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования элементного состава минеральных включений в угольном веществе проводили с использованием двух рентгенофлуоресцентных (РФ) спектрометров фирм *Olympus XRF* серии *X-5000* и *X-Calibur*. Угли для исследований были отобраны из шахт: имени А.А. Скочинского (значения летучих веществ $V^{daf} = 30.1\text{--}33.4\%$; аналитическая влага $W^a = 0.96\text{--}1.3$; зольность $A^d = 4.0\text{--}17.8$); “Комсомолец Донбасса” ($V^{daf} = 7.7\text{--}8.3\%$; $W^a = 1.5\text{--}1.9\%$; $A^d = 3.8\text{--}5.5\%$) и “Заполярная” ($V^{daf} = 26.65\text{--}28.67\%$; $W^a = 1.19\text{--}1.31\%$; $A^d = 9.58\text{--}17.5\%$). Образцы весом 0.001 кг, были исследованы на РФ-спектрометре *Olympus XRF* серии *X-5000*, на котором с помощью специальной программы калибровки с использованием стандартных образцов известных элементов, было определено количественное содержание элементов. Полученные результаты представлены в табл. 1.

На приведенных РФ-спектрах (спектрометр фирмы *X-Calibur*) показан элементный состав угля из выброса (черный цвет) ш. “Комсомолец Донбасса” (рис. 1). По пикам полученного РФ-спектра можно определить, какие элементы присутствуют в образцах. Для сравнения на черный фон спектра выброшенного угля белой линией нанесен спектр угля из спокойной (невыбросоопасной) области того же пласта. Для более детального изучения и сопоставленных результатов, спектры, приведенные на рис. 1,а, были увеличены в примерно в 8 раз (рис. 1,б).

Интенсивность пиков железа оказалась обрешанной, благодаря чему стали видны пики от серы, титана, никеля, меди, цинка, мышьяка и можно рассмотреть даже наличие галлия и германия, которые присутствуют в выброшенном угле и отсутствуют в угле из невыбросоопасной зоны пласта. Интенсивность пика от серы в угле из невыбросоопасной области (рис. 1,б) заметно больше, чем в угле из выброса. Наличие никеля, меди, цинка, мышьяка, галлия и германия при исследовании образцов на РФ-спектрометре *Olympus XRF* серии *X-5000* не было зафиксировано, возможно, из-за их малого содержания, поэтому их количество определить не удалось.

Особое внимание при исследовании было обращено на определение закономерностей, связанных с наличием в угле железа, поскольку ранее отмечалось влияние этого элемента на свойства угля [16–21]. Влияние алюминия и кремния, содержащихся в углях, на их свойства или связи наличия этих элементов в угле с такими свойствами пластов, как выбросоопасность, обнаружено не было. Из табл. 1 видно, что содержание железа в выброшенном угле превосходит его содержание в угле из спокойной (невыбросоопасной) области более чем в 2 раза. РФ-анализ не дает возможности узнать, в какое именно соединение входит железо, но, согласно исследованиям, проведенным с использованием метода мессбауэровской спектроскопии [18, 21], можно предположить, что этими соединениями могут быть пирит-марказит (FeS_2); силикаты, содержащие Fe; сульфаты типа мелантерита ($\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$); сидерит (FeCO_3); гидрослюда и органическое железо.

Пирит относится к наиболее распространенному минералу, содержащемуся в угле, поэтому для анализа вещественного состава проб углей количество железа и серы в стехиометрическом соотношении пересчитывалось с учетом макси-

Таблица 1. Данные количественного элементного анализа минеральных включений в углях Печерского и Донецкого бассейнов

Место отбора	Элементный анализ, мас. %									
	Al	Si	Fe	S	Ca	K	Cl	Ti	P	остальные
Шахта имени А. А. Скочинского	Выброс 05.04.2010									
	3.67	5.67	1.94	1.38	0.26	1.17	—	0.19	—	85.72
	4.56	8.75	2.98	0.94	0.06	1.83	0.78	0.31	—	79.79
	2.36	2.76	1.69	2.31	0.25	0.72	2.98	0.13	—	86.80
	Невыбросоопасная область пласта									
	2.89	0.61	0.84	2.37	3.43	—	3.43	—	—	86.43
	Выброс 08.06.2008									
	2.70	2.25	1.17	1.11	2.72	0.52	2.72	0.09	0.11	86.61
	2.97	3.02	1.35	1.77	0.18	0.74	2.02	0.11	0.13	97.71
	Невыбросоопасная область пласта									
	2.25	0.73	0.98	2.46	0.21	—	3.81	—	—	89.56
	2.86	0.73	0.88	3.25	0.32	0.04	5.29	—	0.21	86.42
	Выброс 05.06.2010									
	2.79	0.56	2.29	3.44	0.41	0.06	4.45	—	0.18	85.82
	3.88	2.79	2.25	2.55	0.37	0.77	2.75	0.11	0.18	84.35
	Невыбросоопасная область пласта									
	1.82	0.42	0.15	2.38	0.19	0.02	4.25	—	0.12	90.65
	—	0.40	0.41	2.38	0.18	0.02	4.24	—	—	92.38
	3.81	—	0.82	3.38	0.32	0.32	5.39	—	—	85.96
	Выброс 22.02.2018									
2.83	0.62	1.94	1.62	0.38	0.06	2.83	—	0.16	89.99	
Невыбросоопасная область пласта										
3.07	3.15	0.98	1.55	0.91	0.69	1.82	—	0.12	87.75	
Шахта “Комсомолец Донбасса”	Выброс 08.02.2013									
	3.69	3.40	3.92	3.10	0.41	0.41	—	0.11	0.21	84.47
	Невыбросоопасная область пласта									
3.56	1.30	1.01	4.69	0.57	0.05	0.85	—	0.35	86.71	
Шахта “Запоярная”	Выброс 21.05.2012									
	4.32	3.68	2.25	1.45	0.82	0.32	0.71	0.12	—	86.33
	3.33	3.46	2.27	2.04	0.30	0.22	0.36	0.15	—	87.87
	3.36	5.71	2.58	1.42	0.38	0.35	0.91	0.09	0.23	81.62
	Невыбросоопасная область пласта									
	2.57	0.56	0.98	1.55	1.43	0.03	3.56	—	0.09	89.23
	3.58	5.69	2.69	2.24	0.23	0.29	—	0.25	0.26	84.86
2.70	1.67	0.88	1.74	0.31	0.07	0.27	—	—	92.36	

Примечание. К “остальным элементам” относятся легкие элементы, которые спектрометр не фиксирует: углерод, водород, кислород, азот.

мально возможного содержания пирита в угле и определялись излишки железа или серы, не входящие в состав пирита. Результаты расчета представлены в табл. 2.

Видно, что в образцах угля, отобранных из выбросов, содержится избышек железа, не вошед-

шего в стехиометрическое соотношение для пирита. Такая закономерность наблюдается практически на всех исследуемых выброшенных углях. Два образца показали избышек серы (0.37 и 0.20), но количество серы в этих случаях незначительно. В образцах углей из спокойной области пла-

Таблица 2. Излишки элементов железа и серы сверх стехиометрического соотношения для пирита в угле из внезапных выбросов Воркуты и Донбасса

Вид образца	Элементный анализ, мас.%		Вся сера в пирите	Все железо в пирите
	Fe	S	излишек железа, %	излишек серы, %
Шахта имени А.А. Сковинского	Выброс 05.04.2010 г.			
	1.94	1.38	0.74	—
	2.98	0.94	2.16	—
	1.69	2.31	—	0.37
	Невыбросоопасная область пласта			
	0.84	2.37	—	1.41
	Выброс 08.06.2008 г.			
	1.17	1.11	0.24	—
	1.35	1.77	—	0.20
	Невыбросоопасная область пласта			
	0.98	2.46	—	1.34
	0.88	3.25	—	2.24
	Выброс 05.06.2010 г.			
	2.29	3.44	0.57	—
	2.25	2.55	0.15	—
	Невыбросоопасная область пласта			
	0.15	2.38	—	2.21
	0.41	2.38	—	1.92
	0.82	3.38	—	2.46
	Выброс 22.02.2018 г.			
1.94	1.62	0.53	—	
Невыбросоопасная область пласта				
0.98	1.55	—	0.43	
Шахта «Комсомолец Донбасса»	Выброс 08.02.2013 г.			
	3.92	3.10	1.17	—
	Невыбросоопасная область пласта			
1.01	4.69	—	3.35	
Шахта «Заполярная»	Выброс 21.05.2012 г.			
	2.25	1.45	0.99	—
	2.27	2.04	0.50	—
	4.69	1.42	1.32	—
	Невыбросоопасная область пласта			
	0.98	1.55	—	0.43
	2.69	2.24	—	0.25
0.88	1.74	—	0.73	

стов наблюдается излишек серы. Эти результаты объясняются, очевидно, тем, что железо в образцах из выбросов помимо пирита [18] находится и в других двухвалентных соединениях, таких, как сидерит FeCO_3 , силикаты с Fe^{2+} , сульфаты типа $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При этом доля железа, приходящаяся на пирит, по сравнению с прочими двухва-

лентными соединениями в угле не превышает 30–40%. Это позволило предположить [17, 18], что образование выбросоопасных зон, возможно, связано с наличием в этих зонах двухвалентных железосодержащих минеральных составляющих, таких, как FeCO_3 или $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которые являются более активными катализаторами, чем пи-

рит [20]. Утверждения, близкие этому, приведены в работе [14], в которой выбросоопасность угля связывалась с минеральными примесями, способствующими, при определенных условиях, преобразованию структуры угольного вещества. Н.Д. Русьянова еще в конце 20-го века предположила, что “признаки выбросоопасности должны сочетать структурные характеристики органической и минеральной составляющих угольного вещества” [14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В выброшенном угле содержание железа более чем в 2 раза превышает его содержание в образцах из неопасных зон выбросоопасного пласта. Расчет содержания железа и серы относительно стехиометрического соотношения их возможного содержания в пирите показывает преобладание железа над серой в выброшенном угле и преобладание содержания серы в углях из неопасных по выбросам зон пластов. Этот расчет достаточно условен, но позволяет экспресс-методом определить, взят ли уголь из выброса или из спокойной области, используя полевой рентгенофлуоресцентный аппарат без применения дополнительных исследований. Использование мессбауровского спектрометра для определения типа железосодержащего образования занимает от 22 до 35 ч для каждого образца.

Таким образом, анализ минерального состава угля, в частности соотношения железа и серы, позволяет диагностировать наличие выбросоопасных областей и факт наличия выбросов по их соотношению в минеральных включениях. Возможно, исследования такого рода позволят в дальнейшем классифицировать произошедшие в шахте динамические явления, например отличить внезапный выброс от обрушения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-05-00824-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гагарин С.Г., Еремин И.В., Лисуренко А.В. // ХТТ. 1997. № 3. С. 3.
2. Лисуренко А.В., Гагарин С.Г., Еремин И.В. // ХТТ. 1997. № 5. С. 37.
3. Иванов Б.М., Фейт Г.Н., Яновская М.Ф. Механические и физико-химические свойства углей выбросоопасных пластов. М.: Наука, 1979. 195 с.
4. Beamish B.B., Crosdale P.J. // J. of Coal Geology. 1998. V. 35. P. 27.
[https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(97\)00036-0](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(97)00036-0)
5. Cao Y., He D., Glick DC. // J. Coal Geology. 2001. V. 48. P. 47.
[https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(01\)00037-4](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(01)00037-4)
6. Tang Z., Yang S., Zhai C., Xu Q. // J. Natural Gas Sci. and Engng. 2018. V. 51. P. 9.
<https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.01.003>
7. Захаров В.Н., Малинникова О.Н. Особенности разрушения призабойной зоны угольного пласта // Матер. III Всероссийского семинара-совещания “Триггерные эффекты в геосистемах” (16–19 июня 2015 г. Москва). М.: Изд-во ГЕОС, 2015. С. 247.
8. Захаров В.Н., Малинникова О.Н. // Горный журн. 2018. № 12. С. 81.
<https://doi.org/10.17580/gzh.2018.12.17>
9. Шепелева С.А., Дырдин В.В. // ФТПРПИ. 2011. № 5. С. 109.
10. Шепелева С.А., Дырдин В.В., Ким Т.Л., Смирнов В.Г., Гвоздиков Т.Н. Метан и выбросоопасность угольных пластов. Томск: Изд-во Томского ун-та, 2015. 180 с.
11. Лебедев В.В., Хренкова Т.М., Голденко Н.Л. // ХТТ. 1978. № 5. С. 15.
12. Хренкова Т.М., Кирда В.С. // ХТТ. 1994. № 6. С. 36.
13. Фролков Г.Д., Фролков А.Г. // Уголь. 2005. № 2. С. 18.
14. Русьянова Н.Д. Углехимия. М.: Наука, 2003. 317 с.
15. Захаров В.Н., Фейт Г.Н., Малинникова О.Н. // Современные проблемы шахтного метана: Сб. научн. трудов к 85-летию проф. Н.В. Ножкина. М.: ИД ООО Роликс, 2014. С. 292.
16. Иванкин П.Ф., Труфанов В.Н. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. № 5. С. 1214.
17. Труфанов В.Н. и др. Углеводородная флюидизация ископаемых углей Восточного Донбасса. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовск. ун-та, 2004. Гл. 3. 270 с.
18. Алексеев А.Д., Ульянова Е.В., Васильковский В.А., Разумов О.Н., Зимица С.В., Скоблик А.П. // ГИАБ. 2010. № 8. С. 164.
19. Skoblik A.P., Shanina B.D., Okulov S.M., Ulyanova E.V., Shpak A.P., Gavriljuk V.G. // J. App. Phys. 2011. V. 110. P. 013706.
<https://doi.org/10.1063/1.3601741>
20. Гаврилюк В.Г., Шанина Б.Д., Скоблик А.П., Кончиц А.А., Колесник В.Н., Ульянова Е.В. // ГИАБ. 2015. № 10. С. 211.
21. Коровушкин В.В., Эпштейн С.А., Дуров Н.М., Добрякова Н.Н. // Горный журн. 2015. № 11. С. 70.
<https://doi.org/10.17580/gzh.2015.11.14>