

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт природных ресурсов
Направление подготовки 05.04.01 Геология
Кафедра «Геоэкологии и геохимии»

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
ЦЕННЫЕ И ТОКСИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В УГЛЯХ БЕЙСКОГО УГОЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (УЧАСТОК АРШАНОВСКИЙ)
УДК 553.94:550.4:613.63(571.513)

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ЛМ4А	Ерошин Дмитрий Вячеславович		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор каф. ГЭГХ	Арбузов С.И.	Д.Г-М.Н., профессор		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Зав. кафедрой ЭПР	Боярко Г.Ю.	Д.Э.Н., профессор		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры ЭБЖ	Крепша Н.В.	К.Г-М.Н., доцент		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Зав. кафедрой ГЭГХ	Язиков Е.Г.	Д.Г-М.Н., профессор		

Томск – 2016 г.

Планируемые результаты обучения по основной образовательной программе подготовки магистров по направлению 05.04.01 «Геология»

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)	Требования ФГОС, критериев и/или заинтересованных сторон
Профессиональные компетенции		
P1	<u>Фундаментальные знания</u> Применять <i>базовые</i> и <i>специальные</i> математические, естественнонаучные, гуманитарные, социально-экономические и технические знания в междисциплинарном контексте для решения <i>комплексных инженерных проблем</i> в области <i>прикладной геологии</i> .	Требования ФГОС ВПО (ОК-1, 2, ОК-6, ОК-12, 13, ОК-20, ПК-2, ПК-10, ПК-21, ПК-23,) (АВЕТ-3а,с,h,j)
P2	<u>Инженерный анализ</u> Ставить и решать задачи <i>комплексного инженерного анализа</i> в области поисков, геолого-экономической оценки и подготовки к эксплуатации месторождений полезных ископаемых с использованием современных аналитических методов и моделей.	Требования ФГОС ВПО (ОК-1, 2, 3, ОК-13, ОК-15, ОК-18, ОК-20, ОК-21, ПК-1, ПК-3, 4, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 14 – 17, ПСК-3.1, ПСК-3.5, 3.6), (АВЕТ-3b)
P3	<u>Инженерное проектирование</u> Выполнять <i>комплексные инженерные проекты</i> технических объектов, систем и процессов в области прикладной геологии с учетом <i>экономических, экологических, социальных и других ограничений</i> .	Требования ФГОС ВПО (ОК-1, 4 – 8, 14, ПК-3, 6 – 9, 11, 18 – 20) (АВЕТ-3с).
P4	<u>Исследования</u> Проводить исследования при решении <i>комплексных инженерных проблем</i> в области <i>прикладной геологии</i> , включая прогнозирование и моделирование природных процессов и явлений, постановку эксперимента, анализ и интерпретацию данных.	Требования ФГОС ВПО (ОК-3, 5, 9, 10, 14 – 16, 21, ПК-10, 11, 21 – 25, ПСК), (АВЕТ-3b,c)
P5	<u>Инженерная практика</u> <i>Создавать, выбирать и применять</i> необходимые ресурсы и методы, современные технические и <i>IT</i> средства при реализации геологических, геофизических, геохимических, эколого-геологических работ с учетом <i>возможных ограничений</i> .	Требования ФГОС ВПО (ПК-7 – 9, 28 – 30 ПСК) (АВЕТ-3е, h)
P6	<u>Специализация и ориентация на рынок труда</u> Демонстрировать компетенции, связанные с <i>особенностью</i> проблем, объектов и видов <i>комплексной инженерной деятельности</i> , не менее чем по одной из специализаций: <ul style="list-style-type: none"> • <i>Геологическая съемка, поиски и разведка месторождений полезных ископаемых</i> • <i>Поиски и разведка подземных вод и инженерно-геологические изыскания</i> • <i>Геология нефти и газа</i> 	Требования ФГОС ВПО (ОК-8 – 10, 12, 15, 18, 20, 22, ПК-1, ПСК) (АВЕТ-3с,e,h)
Универсальные компетенции		
P7	<u>Проектный и финансовый менеджмент</u> Использовать <i>базовые</i> и <i>специальные</i> знания проектного и финансового менеджмента, в том числе менеджмента рисков и изменений для управления <i>комплексной инженерной деятельностью</i> .	Требования ФГОС ВПО (ОК-1 – 3 13 – 16, 20, 21, ПК-4 – 6, 15, 18 – 20, 23 – 25, 27 – 30, ПСК-1.2, 2.2) (АВЕТ-3е,k)
P8	<u>Коммуникации</u> Осуществлять эффективные коммуникации в профессиональной среде и обществе, разрабатывать документацию, презентовать и защищать результаты <i>комплексной инженерной деятельности</i> в области <i>прикладной геологии</i> .	Требования ФГОС ВПО (ОК-3 – 6, 8, 16, 18, 21, ПК-3, ПК-6, ПСК) (АВЕТ-3g)
P9	<u>Индивидуальная и командная работа</u>	Требования ФГОС ВПО (ОК-

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)	Требования ФГОС, критериев и/или заинтересованных сторон
	Эффективно работать индивидуально и в качестве <i>члена</i> или <i>лидера команды</i> , в том числе междисциплинарной, с делением ответственности и полномочий при решении <i>комплексных инженерных проблем</i> .	4, 6, 18, ПК-3, 6, 11, 27, 30, ПСК-1.2) (АВЕТ-3d)
Р10	<u>Профессиональная этика</u> Демонстрировать личную ответственность, приверженность и готовность следовать нормам профессиональной этики и правилам ведения <i>комплексной инженерной деятельности</i> в области прикладной геологии.	Требования ФГОС ВПО (ОК-7, 8, 19, ПК-9, 16), (АВЕТ-3f)
Р11	<u>Социальная ответственность</u> Вести <i>комплексную инженерную деятельность</i> с учетом социальных, правовых, экологических и культурных аспектов, вопросов охраны здоровья и безопасности жизнедеятельности, нести социальную ответственность за принимаемые решения, осознавать необходимость обеспечения устойчивого развития.	Требования ФГОС ВПО (ОК-5, 7, 8, 10, 13, 14, 16 – 21, ПК-27-30) (АВЕТ-3с,h,j)
Р12	<u>Образование в течение всей жизни</u> Осознавать необходимость и демонстрировать <i>способность к самостоятельному обучению</i> и непрерывному профессиональному совершенствованию.	Требования ФГОС ВПО (ОК-9 – 12, 14, 20) (АВЕТ-3i)

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт природных ресурсов
Направление подготовки 05.04.01 Геология
Кафедра «Геоэкологии и геохимии»

УТВЕРЖДАЮ:
Зав. кафедрой
_____ Язиков Е.Г.
(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

**ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

Магистерской диссертации

Студенту:

Группа	ФИО
2ЛМ4А	Ерошин Дмитрий Вячеславович

Тема работы:

Ценные и токсичные элементы-примеси в углях Бейского угольного месторождения (участок Аршановский)

Утверждена приказом директора (дата, номер)	От 17.02.2016 г. №1049/с
---	--------------------------

Срок сдачи студентом выполненной работы:	01.06.2016г.
--	--------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе <i>(наименование объекта исследования или проектирования; режим работы (непрерывный, периодический, циклический); вид сырья; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<p>Объектом изучения является угля Бейского месторождения (участок Аршановский). Геолого-технические данные по месторождению, научно-техническая литература, производственные отчеты, проектная документация.</p>
--	---

<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов <i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<p>1 Общая часть 2 Основные черты геологического строения и металлогении района 3 Методика исследования 4 Специальная глава 6 Финансовый менеджмент ресурсоэффективность и ресурсосбережение 7 Социальная ответственность при изучении состава углей Бейского месторождения (участок Аршановский) Заключение Список использованных источников</p>
<p>Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<p>Рис.1 Схематическая геологическая карта Минусинского угольного бассейна Рис. 2 Общий вид на разрез Рис. 3. Общий вид разреза Аршановский Рис 4 . Расположение бороздовой пробы Рис. 5 Виброистиратель Рис. 6 Феномен контактового обогащения угольных пластов германием («Закон Зильберминца») Рис.7 Распределение Cr в вертикальном профиле пласта 16' Рис.8 Распределение Co в вертикальном профиле пласта 16' Рис.9 Распределение Cr в вертикальном профиле пласта 16 Рис.10 Распределение Co в вертикальном профиле пласта 16 Рис.11 Распределение Mn в вертикальном профиле пласта 16 Рис.12 Распределение Ga в вертикальном профиле пласта 16а Рис.13 Распределение Se в вертикальном профиле пласта 16а Рис.14 Распределение Sr в вертикальном профиле пласта 16а Рис.15 Распределение Co в вертикальном профиле пласта 17 Рис.16 Распределение Sr в вертикальном профиле пласта 17 Рис.17 Распределение Zr в вертикальном профиле пласта 17 Рис.18 Распределение Mn в вертикальном профиле пласта 18 Рис.19 Распределение Co в вертикальном профиле пласта 18 Рис.20 Распределение Sr в вертикальном профиле пласта 18 Рис.21 Распределение Mn в вертикальном профиле пласта 18 Рис.22 Распределение U в вертикальном профиле пласта 16а Рис.23 Распределение U в вертикальном профиле пласта 18 Рис.24 Распределение U в вертикальном профиле пласта 18а Рис.25 Распределение U в вертикальном профиле пласта 17 Рис.26 Распределение Hg в вертикальном профиле пласта 17 Рис.27 Распределение Hg в вертикальном профиле пласта 18а Рис.28 Распределение Cr в вертикальном профиле пласта 17 Рис.29 Распределение Cr в вертикальном профиле пласта 17</p>

	<p>Рис.30 Распределение U в вертикальном профиле пласта 18а</p> <p>Рис.32 Положение тонштейнов из углей участка Аршановский I на классификационной диаграмме Winchester and Floyd</p> <p>Рис.33 Пласт 19 аномалия Hg (проба 34-19-15)</p> <p>Рис.34 Пласт 18 аномалия Mn</p> <p>Рис.35 Пласт 18а аномалия U</p>
--	---

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы

Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Боярко Г.Ю.

Продолжение раздела консультантов по ВКР

Социальная ответственность	Крепша Н.В.
----------------------------	-------------

Названия разделов, которые должны быть написаны на иностранном языке:

THE DISTRIBUTION OF TRACE ELEMENTS IN NORTHERN CHINA

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	24.12.2015г.
--	--------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Арбузов С.И.	д.г.-м.н.		24.12.2015г.

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ЛМ4А	Ерошин Д.В.		24.12.2015г.

]

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа с.147, рис.37, табл.27, источников 57.

Ключевые слова: Бейское месторождение, участок Аршановский, уголь, углевмещающие породы, ценные, токсичные, элементы-примеси.

Объектом являются угли, золы углей, углевмещающие породы угольных пластов 15, 16', 16, 16а, 17', 17, 18, 18а, 19, 19а участка Аршановский Бейского месторождения каменного угля.

Цель работы – изучение геохимии углей участка Аршановский Бейского месторождения каменного угля.

В процессе исследования анализировались литература по «Строительству угледобывающего предприятия», отобранные пробы пластов 15, 16', 16, 16а, 17', 17, 18, 18а, 19, 19а.

В ходе работы были получены новые оригинальные данные по геохимии углей участка Аршановский Бейского месторождения каменного угля.

Степень внедрения: настоящая работа находится на стадии научного исследования.

Область применения: полученные данные могут быть использованы при дальнейшем изучении углей Бейского месторождения, а так же при анализе минерально-сырьевой баз.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ГЭГХ – геоэкология и геохимия

ЭП – Элементы-примеси

РЗЭ – редкоземельные элементы

НОВ – Неорганическое вещество

Введение

В период от зарождения геохимии редких элементов в углях (начало 1930-х годов) и до конца 1960-х исследователей интересовали главным образом ценные химические элементы-примеси, прежде всего германий и уран. Однако после того как были найдены иные сырьевые источники урана, а германий в полупроводниковой промышленности был потеснен более технологичным кремнием, в центре геохимии углей оказались экологические проблемы, связанные с добычей, обогащением и промышленным использованием углей (сжиганием, коксованием, газификацией и пр.).

Эти проблемы порождены наличием в углях, так называемых токсичных и элементов-примесей[17].

Необходимость постановки работ обусловлена отсутствием объективных данных о содержании ценных и токсичных элементов-примесей в углях участка Аршановский Бейского месторождения. В последние десятилетия изменилась законодательная база и существенно возросли требования к экологической безопасности топливной энергетики, работающей на угольном сырье. Это обстоятельство вызывает необходимость всесторонней оценки используемого топлива. Особенно это касается вредных примесей, так как значительное количество токсичных элементов накапливается в золошлаковых отходах или выбрасываются в атмосферу с золой уноса. Использование золошлаков в хозяйственных целях пока ограничено, в том числе и в связи с токсичностью, а иногда и радиоактивностью этих продуктов переработки углей. Утилизация золошлаковых отходов в настоящее время одна из наиболее актуальных проблем. Бесконтрольное их использование для строительства и иных целей может привести к непредвиденным экологическим последствиям. В данной работе использовались различные комплексы исследований, предложенные геологами, для достижения поставленных задач.

Работы проводились на угольном разрезе Аршановский путем опробования вскрытых и доступных для исследования угольных пластов.

Цель работы – изучение геохимии углей участка Аршановский Бейского месторождения каменного угля:

- Оценка средних содержаний ценных и токсичных элементов-примесей в угольных пластах, партингах, углевмещающих породах и в углях участка в целом,
- Выявление закономерностей распределения ценных и токсичных элементов в вертикальном разрезе угольного пласта и по латерали,
- Изучение факторов, контролирующих накопление ценных и токсичных элементов-примесей в углях,
- Оценка перспектив выявления редкометалльного оруденения в углях.
- Экогеохимическая оценка углей и углевмещающих пород

Спецификой настоящей работы является комплексность подхода. При исследовании минералого-геохимических особенностей, определялось содержание в пробах 72 химических элементов.

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю доктору геолого-минералогических наук, профессору кафедры ГЭГХ С.И. Арбузову, за всестороннюю помощь при выполнении работы, а также В.М. Соболенко – главному геологу разреза Аршановский (участие в определении и привязке объектов работ, в отборе проб, подготовке графических материалов).

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ГЕОХИМИИ УГЛЕЙ.

Геохимия ископаемых углей — молодая ветвь молодой науки геохимии. Официальной датой рождения геохимии принято считать 1912 г., когда А.Е. Ферсман прочитал в Москве первый в истории курс геохимии для студентов Университета им. Шанявского. Зарождение геохимии углей многие отсчитывают от работ В.М. Гольдшмидта, выполненных в г. Гёттингене в начале 30-х годов. Однако более справедливо считать датой рождения угольной геохимии год 1915-й, когда Ферсман в связи с военными нуждами России обследовал месторождения бурых углей в районе Боровичей (крайняя северо-западная часть Подмосковского бассейна). Здесь он описал богатую сульфидную минерализацию, о которой с увлечением сообщал своему учителю В.И. Вернадскому в письме от 10 августа 1915 г.[44].

«Дорогой Владимир Иванович, Усиленно экскурсирую в окрестностях Боровичей в связи с той горячкой поисков угля, которая охватила этот район. Я сделал очень интересные находки в одном угольном горизонте: вместе с колчеданом налеты и кристаллы свинцового блеска, в стволах каламитов цинковая обманка в кристаллах, много разных типов колчедана с жеодами кальцита, гипс, сульфаты и т. д.» [17]. Ферсман дал своим наблюдениям геохимическую интерпретацию: «Каменноугольная эпоха вообще ознаменовалась рядом крупных геологических явлений. Это было время широко развитой вулканической деятельности, образования крупных складчатых цепей, мощных тектонических сдвигов и сбросов. Огромные горные кряжи протягивались между современной Англией и Центральной Азией, формировался Урал. Расплавленные магмы устремлялись в трещины земной коры,

образовывались рудные жилы с тяжелыми металлами. Как раз в это время создавались богатые минералами горные гряды в Центральной Европе и Урал с его сказочными богатствами. Наибольшей мощности достигли эти процессы в конце каменноугольной эпохи, но они медленно и долго готовились в течение неисчислимого количества лет. Морские бассейны обогащались стекавшими с гор водами, приносившими в растворе различные вещества из размытых горных хребтов и разрушенных рудных жил. Может быть, часть горячих водных растворов непосредственно вливалась в каменноугольное море, то мелкое, то глубокое, постоянно менявшее свои берега. Возможно, происходили и подводные вулканические извержения, выносившие свои продукты прямо на морское дно. Тем или иным образом морские воды могли быть обогащены в большей или меньшей степени тяжелыми элементами из глубоких земных недр... Среди массы гниющих растений должны были скапливаться желваки серного колчедана, конкреции углекислой закиси железа, а также соединения тяжелых металлов свинца и цинка, восстановленные этой своеобразной гниющей средой.

Большие количества серы и железа обусловили большие скопления колчеданов. Ничтожные массы тяжелых металлов медленно концентрировались или силами кристаллизации и диффузии, или же тем великим агентом природы — органическим миром, который обладает способностью улавливать из раствора ничтожные примеси, собирать и накапливать их. В этой сложной лаборатории накопления осадков на морском побережье создавались прослойки угля с их интересными включениями» [17].

Если эти прекрасные строки перевести на современный научный язык, то получится примерно следующее: Ферсман впервые дал набросок концепции влияния ореольных вод рудных месторождений, а также субсинхронных магматизма и вулканизма на сингенетичную металлоносность углей. Он указал также на возможный биогенный механизм концентрирования углями тяжелых металлов путем поглощения их растениями-углеобразователями.

Современная угольная геохимия – дисциплина, подлинно интернациональная, ибо в нее внесли свой вклад исследователи всех тех стран, где только есть в недрах угли. А так как таких стран много, то весьма внушителен и список геологов, геохимиков, инженеров, химиков, технологов, которые по кирпичикам строили здание угольной геохимии.

Особого внимания заслуживает болгарский геохимический феномен. Ученые этой страны, включившись в работу в 60-х годах, взяли такой темп, который быстро вывел их в число признанных лидеров угольной геохимии. На своем небогатом материале (Болгария располагает небольшими месторождениями в основном бурых углей) они проанализировали практически все проблемные вопросы угольной геохимии. При этом они выполнили очень важные (а в ряде случаев основополагающие) работы по геохимии отдельных элементов-примесей в углях: Ag, Be, Ga, TR, Sc, W, Ti, In, Rb, Li, Cs, Mo, Ge. Среди целой плеяды исследователей наиболее выделяется профессор Софийского университета Г.М. Ескенази, перу которой принадлежат многие десятки работ, опубликованных на болгарском, русском, английском и немецком языках.

В истории отечественной науки советские ученые продолжают сохранять лидерство в этой молодой дисциплине. Необходимо прежде всего отметить пионерные работы ученика В.И. Вернадского В.А. Зильберминца, выполненные в 30-х годах с небывалым для того времени размахом. Он заложил основу современной геохимии бериллия, ванадия, хрома и никеля в углях и внес много нового в только что появившуюся тогда угольную геохимию германия.

Важным шагом вперед явились исследования В.М. Ратынского. В 1943 г. он получил два результата, вошедшие в основной фонд угольной геохимии: главные процессы накопления углями германия происходили на торфяной стадии; среди петрографических ингредиентов угля наивысшими концентрациями германия обладает витрен — углефицированная древесина. Второе из этих положений в течение 30 лет оставалось необъясненной эмпирической закономерностью. И лишь в 1972 г. жена Ратынского — доктор биологических наук С.М. Манская со своими сотрудницами провела выдающиеся эксперименты, позволившие понять и объяснить химическую природу особого «средства» германия именно к витренам. Это получило дальнейшее развитие в известной монографии[24].

В конце 50-х годов наша страна испытывала потребность в германии как полупроводниковом материале, уголь рассматривали как сырьевой источник германия. В связи с этим было предпринято небывалое по масштабам массовое обследование всех углей СССР на германий, а попутно и на другие редкие элементы. Примерно такие же (и примерно в эти же годы) работы были развернуты практически во всех угледобывающих странах мира. В результате угольная геохимия обогатилась новым фактическим материалом.

Достаточно сказать, что число одних только полуколичественных спектральных анализов зол углей на 30-40 элементов составило сотни тысяч. Для теоретического осмысливания и обобщения огромной массы информации потребовались усилия многих исследователей, работавших в разных уголках нашей страны.

Геохимии элементов-примесей (ЭП), составляющих меньше 1 % от угольного неорганическое вещество (НОВ), посвящен основной массив всей литературы по неорганической геохимии углей. Так сложилось исторически, потому что финансировались в первую очередь те исследования, которые были посвящены практически важным редким элементам (РЭ) углей — Ge, U, Ga, Be и др. В последнюю четверть XX в. геохимия РЭ в углях получила новый импульс в связи с резко обострившимися проблемами охраны окружающей среды, соответственно, стала усиленно изучаться геохимия токсичных и потенциально токсичных РЭ в углях — Hg, As, Se, Cd и некоторых других.

Как известно, в геохимии существует целый ряд классификаций химических элементов — классификации В.И. Вернадского, В.М. Гольдшмидта, А.И. Ферсмана, А.Н. Заварицкого, В.В. Щербины, Н.А. Солодова, Л.В. Таусона, А.И. Перельмана и др. Все они так или иначе опираются на периодическую систему элементов Менделеева, но оперируют какими-либо специфически геохимическими признаками. Использование той или иной классификации определяется практическими соображениями удобства. Например, взяв за основу кларки химических элементов в земной коре (принцип "декад" В.И. Вернадского) или только в осадочных породах, можно разделить все химические элементы на

четыре группы: золообразующие, малые, редкие и ультраредкие
Таблица № 1 [49].

Таблица №1 Классификация химических элементов [49].

Кларки в осадочных породах, %	Химические элементы
Золообразующие (>0.5)	Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K
Малые(0.5-0.01)	Rb, Sr, Ba, Ti, Zr, P, V, S, Cl, Mn
Редкие (0.01-0.0001)	Li, Cs, Tl, Be, Pb, Cu, Zn, B, Ga, REE, Sc, Hf, Sn, Ge, Th, Sb, As, Mo, Nb, W,
Ультраредкие (<0.0001)	U, Br, I, F, Cr, Co, Ni. Ag, Au, Cd, In, Ta, Se, PGE

2. Основные черты геологического строения и металлогении района

Бейское каменноугольное месторождение расположено в центральной части Минусинского угольного бассейна на правом берегу р. Абакан (Рисунок - 1.). В административном отношении оно находится на территории Алтайского и Бейского районов Республики Хакасия[56].

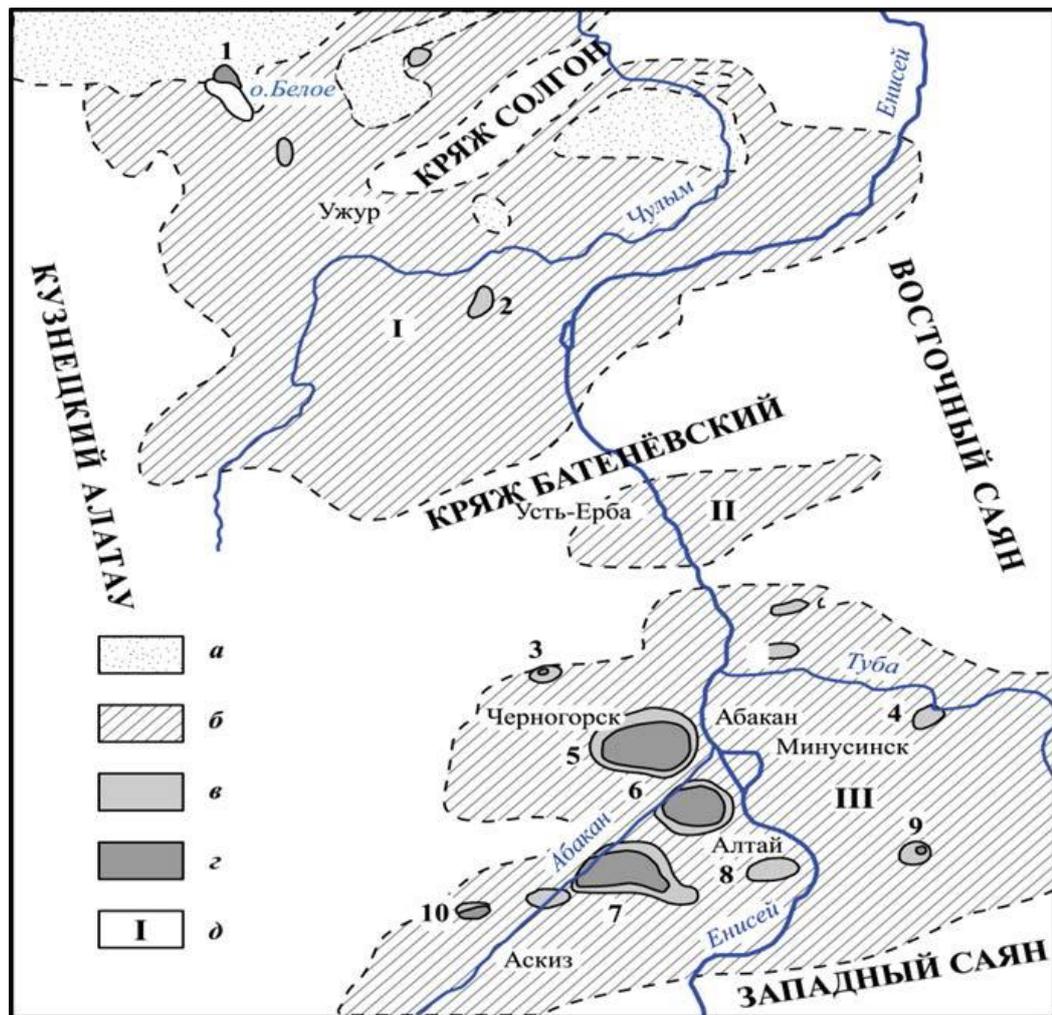


Рис.1 Схематическая геологическая карта Минусинского угольного бассейна [5].

а – юрские угленосные отложения Канско-Ачинского бассейна; б – среднепалеозойские (девонские+турнейские) отложения; в – намюрские отложения с зольными углями (сокольская свита); г – продуктивные ведхнепалеозойские отложения; д – впадины: I – Северо-Минусинская, II – Сыдо-Ербинская, III – Южно-Минусинская; 1–10 – месторождения: 1 – Белоозерское, 2 – Интикульское, 3 – Кутень-Булукское, 4 – Убрусовское, 5 – Черногорское, 6 – Изыхское, 7 – Бейское, 8 – Алтайское, 9 – Дубенское, 10 – Аскизское.

Географические координаты месторождения, определяемые по выходам подошвы черногорской свиты, – $53^{\circ} 18' - 53^{\circ} 23'$ северной широты и $91^{\circ} 00' - 91^{\circ} 20'$ восточной долготы.

В северной и восточной частях Бейского месторождения детально разведаны запасы для открытой разработки на пяти участках: Аршановский I, Аршановский II, Майрыхский, Кирбинский и Чалпан. В настоящее время разрабатываются открытым способом угольные пласты участка Чалпан, который находится 19,5 км от лицензионных границ участка Аршановский-1[56].



Рисунок - 2 Общий вид на разрез

В 2014 году выданы лицензии на разведку и добычу каменного угля на участках Майрыхский и Кирбинский. Горный отвод ООО «Разрез Аршановский», имеет на востоке общую границу с угледобывающим предприятием, получившим лицензию на разработку Майрыхского участка Бейского месторождения[56].

Район экономически развит. Основными в Алтайском районе является сельскохозяйственное и горнодобывающее производство (разрез Изыхский).

Региональные промышленные центры – города Абакан и Саяногорск расположены в 45 км от участка и связаны между собой и с участком асфальтированными дорогами. Ближайший населенный пункт – пос. Аршанов расположен в 1 км северо-западнее участка. В 9 км южнее участка проходит железнодорожная ветка, соединяющая ст. Камышта ж/д ветки Абакан-Новокузнецк Красноярской железной дороги с г. Саяногорском. В 15 км от участка проходит высоковольтная линия электропередачи 110 кВ Назарово-Абакан-Тайшет. Территорию участка пересекает в меридиональном направлении ВЛ-35 кВ и с СЗ на ЮВ ВЛ-10 кВ. В 17 км юго-восточнее участка находятся горные отводы ООО «Восточно-Бейский разрез» (лицензии АБН 00341 ТЭ, АБН 00223 ТЭ, АБН 00545 ТЭ), ведущего добычу каменных углей на участке Чалпан Бейского месторождения.

Угленосные отложения выполняют мульду, по форме представляющую собой эллипс неправильной формы, вытянутый с запада на восток. Ширина Абаканской мульды, считая за крайние точки выходы подошвы сокхельской свиты, равна 12 км. Расстояние по длинной оси от р. Абакан до выклинивания на востоке равно 36 км. С запада и северо-запада месторождение ограничивается отрогами Кузнецкого Алатау, с юга – Западным Саяном.

Наибольшая глубина погружения угленосной толщи в центральной части мульды составляет 1300–1400 м. Северное крыло Бейской мульды, на котором расположен участок Аршановский-1, имеет простое строение с углами падения пластов от 5 до 13°. Западная часть мульды осложнена дизъюнктивными нарушениями, а в подстилающих продуктивную толщу отложениях отмечаются складки с крутыми крыльями и зоны дробления. Южное крыло сложное субширотно ориентированное, по его южной границе прослеживается надвиг.[56].

Участок Аршановский I расположен в северной части Абаканской мульды и на западе граничит с участком Аршановский II, а на востоке – с Майрыхским участком [56].

2.1 История геологического изучения и освоения Бейского месторождения

Бейское каменноугольное месторождение характеризуется менее благоприятным геолого-экономическим положением, чем Изыхское и Черногорское, располагаясь в 60 км от основного крупного промышленного центра региона г. Абакана. Этим, по-видимому, и обусловлена значительно более слабая его изученность.

Бейское месторождение было открыто в 1920 г. В.И. Яворским. В юго-западной его части на г. Сосновой он выявил несколько пропластков угля, не имеющих промышленного значения. На основании анализ геологического строения территории В.И. Яворский выделил новый Абаканский угленосный район, включающий в себя Абаканскую мульду – Бейское месторождение и Сарскую мульду – Аскизское месторождение.

Пласты рабочей мощности впервые были установлены на южном склоне горы Сосновой после разведки в 1922 г. по заданию Райсоли под руководством геолога Г.Г. Тихонова. В процессе разведки было вскрыто 3 пласта угля: Надежный (1,45–1,6 м), Сосновый (0,9–1,2 м) и Верхний (1,92 м). Для отработки пластов Надежного и Верхнего были заложены две небольшие (22 м) наклонные шахты, получившие название «Красные копи».

В 1926 г. Г.А. Ивановым на южном склоне высоты 415,3 м. был вскрыт пласт угля мощностью 3 м. и пропласток 0,4 м.

В 1926 шахты «Красные копи» были законсервированы. Работы на них возобновились в 1931 г. силами двух Бейских колхозов «Овцевод» и «Минсовхоз». В 1934 г совхозы провели разведку нижележащих горизонтов. Было вскрыто 2 новых угольных пласта рабочей мощности 2,3 м и 1,4 м. Позднее, в 1939 г, шахту «Красные копи» переименовали в «Бейскую» и передали в ведение Крайтоуправления.

В 1943 г. Министерством топливной промышленности РСФСР были проведены более детальные разведочные работы с применением колонкового

бурения и горных работ. В результате было вскрыто еще 4 рабочих пласта мощностью от 0,65 м до 2 м. Все 7 известных в то время пластов были прослежены на 500 м по простиранию. Общие их запасы составили 0,4 млн. т.

С 1950 по 1953 гг. геологоразведочные работы на Бейском месторождении проводились трестом «Востсибуглегеология» Министерства геологии СССР. В результате была детально разведана юго-западная часть южного крыла месторождения и разбурена одна поисковая линия протяженностью 9 км. Разведочными скважинами была вскрыта нижняя часть угленосной толщи с большим количеством угольных пластов с благоприятным для эксплуатации залеганием. Разведочными работами была установлена большая (свыше 1100 м) мощность угленосной толщи и ее высокая угленасыщенность, уточнена структура Абаканской мульды и разработана стратиграфическая схема месторождения. Работы были прекращены, так как перспектива освоения месторождения, имеющего неблагоприятные транспортные, горно-технические и другие условия при наличии более рентабельных участков в бассейне, казалась весьма отдаленной[5].

С 1963 г. поисковые и разведочные работы на Бейском месторождении проводила Черногорская геологоразведочная партия. На первом этапе были выполнены работы по оценке северной, восточной и центральной частей месторождения, которые подтвердили перспективность его северного крыла для отработки открытым способом.

В 1965–1968 гг. Черногорская геологоразведочная партия провела предварительную разведку Бейского месторождения. В 1966–1969 гг. проведена детальная разведка наиболее перспективного к разработке участка Аршановский I, а в 1977–1986 гг. – детальная разведка участка Чалпан для подготовки к отработке Восточно-Бейским разрезом.

В настоящее время восточная часть месторождения разрабатывается ОАО «Угольный разрез Чалпан», а северная – ООО «Разрез Аршановский»[56]. (Рисунок - 3).



Рисунок - 3. Общий вид разреза Аршановский

2.2 Стратиграфия

Характеристика стратиграфии, литологии и тектонического строения Бейского месторождения и непосредственно участка Аршановский I дана по материалам проекта «Строительство угледобывающего предприятия ООО «Разрез Аршановский» на участке Аршановский-1 Бейского каменноугольного месторождения в Республике Хакасия».

В районе Бейского месторождения распространением пользуются отложения девонской, каменноугольной и пермской систем среднего-верхнего палеозоя. Девонские и каменноугольные отложения представлены всеми тремя отделами. Пермские отложения представлены только нижним отделом и локализованы в центральной части мульды. На палеозойских образованиях с несогласием залегают рыхлые отложения четвертичного возраста, заполняющие древнюю долину р. Енисей. В бортовых частях долины присутствует палеоген-неоген-четвертичный комплекс рыхлых и полусцементированных отложений также несогласно залегающий на отложениях палеозоя. В приповерхностной части разреза пород

палеозойского возраста развиты коры выветривания мел-палеогенового возраста.

Девонская система

Девонский структурно-вещественный комплекс Минусинского прогиба подразделяется на нижнее-среднедевонские красноцветные континентальные эффузивно-терригенные и терригенные отложения; среднедевонские сероцветные лагунно-морские глинисто-карбонатные отложения; и средне-верхнедевонские пестроцветные и красно-цветные континентальные терригенные отложения. В разрезе девонских отложений бассейна выделяются три отдела, расчлененные на ярусы. Непосредственно в районе месторождения вскрыты отложения франского и фаменского ярусов верхнего девона, распространенные на обрамлении мульды. Они представлены красноцветными и пестроцветными песчаниками, алевролитами, гравелитами с прослоями известняков, аргиллитов и мергелей. Общая мощность отложений составляет 1200–1500 м.

Каменноугольная система

Отложения каменноугольного возраста Южно-Минусинской впадины представлены тремя отделами системы и образуют две формации: пестроцветную осадочно-телепирокластическую (доугленосный комплекс) и лимническую угленосную (угленосный комплекс).

Доугленосный комплекс

Доугленосный комплекс включает в себя девять свит: быстринскую, алтайскую, камыштинскую, самохвальскую, кривинскую, соломенскую, ямкинскую, баиновскую, подсиньскую. Отложения свит представлены туфами, туффитами, песчаниками, алевролитами и конгломератами. Мощность доугленосного комплекса составляет 680–1500 м.

В районе Бейского месторождения отложения доугленосного комплекса выделены в объеме турнейского и визейского ярусов нижнего карбона и слагают периферийное обрамление отложений угленосного комплекса.

Угленосный комплекс

Расчленение угленосных отложений Минусинского бассейна базируется на унифицированной схеме Сиб. РМСК 1997 г. Для участков Бейского месторождения на этапе детальной разведки за основу была принята стратиграфическая схема Г.П. Радченко, 1955 г. После проведения в 90-тых годах на площади Минусинского угольного бассейна геологического доизучения масштаба 1:200 000 были уточнены и дополнены сведения по расчленению угленосных отложений Минусинского бассейна, которые нашли отражение в легенде Минусинской серии 1997 г. В данной работе сведения по стратиграфии и расчленению угленосной толщи приводятся в соответствии с легендой Минусинской серии 1997 г.

Нижняя граница лимнической угленосной формации Минусинского бассейна несогласная и проходит по подошве маломощного горизонта конгломератов, выше которого в разрезе появляются первые углистые аргиллиты и угли. Отложения угленосной формации сохранились в мульдах Северо- и Южно-Минусинской впадин. Мощность угленосной толщи в Бейской мульде достигает 1300 м. Угленосная толща пород Бейского месторождения подразделяется на солёноозёрскую (C1so), сарскую (C1–2sr), черногорскую (C2cr), побережную (C3pb), белоярскую (C3bl) и нарылковскую (P1nr) свиты каменноугольного и пермского возрастов.

Солёноозёрская свита (C1so). Залегает в основании угленосной толщи и сложена, преимущественно, грубообломочными отложениями, залегающими на доугленосной толще пород Подсиньской свиты – зелено-серых алевролитах. Верхняя граница свиты проходит по подошве мощной пачки конгломератов или песчаников с прослоями конгломератов, которые залегают выше угольных пластов и пропластков групп А и Б. В состав свиты входят конгломераты, песчаники и гравелиты (70%), содержащие углистые аргиллиты, алевролиты, 10 угольных пластов и пропластков мощностью 0,1–3,5 м. Мощность свиты 70–80 м.

Солёноозёрские отложения по своему объёму представляют собой макроритм имеющий циклическое строение и сложенный ассиметричными ритмами, которые начинаются с конгломератов, гравелитов и песчаников и заканчиваются алевролитами, углистыми алевролитами и аргиллитами с пропластками и пластами углей. Вверх по разрезу увеличиваются мощности тонкообломочных частей ритмов. Конгломераты по размерности материала от мелко- до крупногалечниковых и состоят из кварца, кремней, эффузивов; песчаники олигомиктово-кварцевые и полимиктовые с глинистым и карбонатно-глинистым цементом. Отложения относятся преимущественно к фациям аллювиальных равнин. По характерным палиноспектрам и находкам макрофлоры они сопоставляются с комплексом евсеевского горизонта Кузбасса, серпуховского яруса нижнего карбона.

Сарская свита (C1-2sr). Представлена алевролитами светло-серыми и голубовато-серыми алевролитами (50%), переслаивающимися с зеленовато-серыми песчаниками (23%), гравелитами и конгломератами (17%), тёмно-серыми углистыми аргиллитами (1,5%). Основание свиты сложено мощной пачкой крупно-галечниковых конгломератов, представляющей собой маркирующий горизонт в пределах Минусинского бассейна. Свита подразделяется на две подсвиты, граничащие по кровле пласта 0.

Нижняя подсвита представлена грубообломочным комплексом пород – песчаниками с прослоями алевролитов и линзами конгломератов и содержит 8 угольных пластов мощностью 0,7–2,1 м и два-три угольных пропластка по 0,1–0,3 м. Мощность нижней подсвиты составляет 70–80 м.

Верхняя подсвита сложена преимущественно алевролитами (67%) включающими прослой песчаников, гравелитов, изредка конгломератов, а также равномерно насыщена по разрезу угольными пластами (2–6) и пропластками (9–10) мощностью 0,1–2,9 м. В верхней подсвите возрастает мощность междупластий и количество тонкообломочного материала в верхней части разреза. Мощность верхней подсвиты 120–130 м.

Общая мощность отложений сарской свиты – 200–220 м. Как и солёноозёрская свита она соответствует крупному макроритму, сложенному асимметричными ритмами. По составу в отложениях преобладают полевошпат-граувакковые песчаники с глинисто-карбонатным цементом. Отложения свиты формировались в условиях аллювиальной равнины.

Черногорская свита (C2cr). Подразделяется на две подсвиты. Нижняя граница свиты проводится по кровле угольного пласта 6 и основанию пачки песчаников содержащей линзы мелкогалечниковых конгломератов, а верхняя граница проходит по кровле пачки песчаников разделяющей угольные пласты 11 и 12.

Нижняя подсвита состоит из переслаивающихся песчаников (50–60%), алевролитов (30–40%), содержащих прослой углистых алевролитов и аргиллитов, иногда линзы конгломератов и сингенетических брекчий, 10–12 угольных пластов и пропластков тяготеющих к средней части разреза. Мощность подсвиты 100–130 м.

Верхняя подсвита представлена преимущественно серыми и тёмно-серыми алевролитами (65–75%), содержащими прослой песчаников, углистых аргиллитов, а также угольные пласты (от 12-го до 20-го). Верхняя граница устанавливается по кровле угольного пласта 20. Верхняя подсвита является наиболее угленасыщенной на месторождении. Мощность верхней подсвиты составляет 140–160 м. Полная мощность черногорских отложений 260–290 м.

В Бейской мульде черногорские отложения имеют наиболее высокую угленасыщенность. Максимальное углеобразование происходило в центральной части мульды. К востоку и юго-востоку проявляется уменьшение мощности угольной залежи, выклинивание и расщепление угольных пластов. Формирование отложений происходило преимущественно в обстановках прибрежной части эпиконтинентального бассейна (центральная часть месторождения), где более распространены фации дельтово-бассейновые, дельтовые, заболоченных побережий, заболоченных

дельт. На юго-восточном и восточном фланге месторождения проявлены обстановки аллювиальных равнин - фации русловые, береговых валов, пойменные, озёрно-болотные и т.п.

Черногорская свита сопоставляется с каезовским и нижней частью мазуровского горизонта башкирского и московского ярусов среднего карбона.

Побережная свита (СЗрб). Представлена тёмно-серыми, чёрными листоватыми аргиллитами (40–50%), тонкослоистыми алевролитами (20–30%), содержащими прослой светлых песчаников (15–25%), встречаются горизонты пепловых туфов и конкреции сидеритов. Мощности песчаниковых слоёв и количество песчаного материала увеличивается кверху по разрезу. Обломочный материал хорошо окатан и сортирован. Мощность отложений 90–100 м. Отложения свиты относятся к безугольным бассейновым осадкам.

Белоярская свита (СЗбл). Объединяет угленосную толщу пород, содержащую угольные пласты 21–35. Нижняя граница проведена по почве угольного пласта 21. Верхняя граница проходит по подошве пачки песчаников с прослоями конгломератов, перекрывающих угольный пласт 35. Свита подразделяется на две подсвиты с границей по кровле угольного пласта 30.

Нижняя подсвита состоит из алевролитов (48–71%), песчаников (22–35%), тёмно-серых аргиллитов (10–16%), угольных пластов и пропластков, из которых половина имеет мощность менее 1 м. Мощность отложений 300–340 м.

Верхняя подсвита сложена тёмно-серыми алевролитами (65–70%), переслаивающимися с песчаниками (25%), аргиллитами углистыми аргиллитами (1%), угольными пластами и пропластками мощностью 0,1–4,2 м, равномерно распределёнными по разрезу. Породы слабо сцементированы и имеют преимущественно глинистый цемент. Мощность верхней подсвиты 190–210 м. Полная мощность Белоярской свиты составляет 510–550 м. По

органическим остаткам свита сопоставляется с алыкаевским горизонтом верхнего карбона.

Отложения Белоярской свиты формировались в условиях преимущественно эпиконтинентального бассейна (центральная и западная площади месторождения), а также на аллювиальной равнине (дельтовые, аллювиально-дельтовые фациальные обстановки на востоке месторождения).

Нарылковская свита (P1nr). Состоит из переслаивающихся тёмно-серых алевролитов (43%), песчаников (37%), аргиллитов (7%), углей (11%), конгломератов (2%). Отложения свиты частично размыты. От размыва сохранились угольные пласты 36–42 средней мощностью 1,5–3,0 м. Наиболее мощный угольный пласт 36 имеет мощность 6–9 м. Мощность отложений свиты составляет 135 м.

Фациальные обстановки образования нарылковских отложений подобны белоярским.

Угленосная формация Бейского месторождения с угловым несогласием перекрыта кайнозойско-четвертичным комплексом пород.

Палеоген-неогеновая системы нерасчлененные

В эти образования включён комплекс аллювиально-озёрных глин с прослоями песка, гравия, гальки, а также перекрывающие их супеси и пески, содержащие маломощные линзы и слои гравия и суглинков. Отложения обнаружены в процессе эксплуатации разрезов Чалпан и Восточно-Бейский. Определение возраста отложений проведено ГГП «Красноярскгеолсъёмка» при геологическом доизучении масштаба 1:200 000 на площади N-46-XX . Отложения представляют собой аллювиально-озёрные образования, частично сохранившиеся от размыва на площади месторождения расположенной в борту древней долины р. Енисей. Структуры, заполненные палеоген-неогеновыми отложениями, имеют вид изолированных и сообщающихся впадин изометричной и вытянутой плановой конфигурации, ориентированных в северо-западном, северо-восточном и

субмеридиональных направлениях. Мощность отложений изменяется от 15 м в центральных частях впадин до полного выклинивания в бортах впадин.

Четвертичная система

Четвертичные отложения широко распространены в районе Бейского месторождения. Они представлены средне-верхним и современным звеньями.

Отложения среднего-верхнего звеньев включают аллювиальные отложения древней долины р. Енисей и элювиально-делювиальные покровные образования. Отложения древней долины р. Енисей заполняют впадину, протягивающуюся от р. Енисей на северо-запад до р. Абакан. Они представлены галечниками, песками, супесями, суглинками, глинами. Мощность аллювиальных отложений изменяется в широких пределах: от 5–10 м в районе р. Абакан, до 40 м и более в районе р. Енисей.

Элювиально-делювиальные отложения сложены супесями и суглинками с включениями щебня, реже суглинками и глинами. Мощность элювиально-делювиального покрова составляет первые метры. Современное звено. Отложения современного звена включают аллювиальные отложения пойм (пески, супеси, суглинки) и озерные отложения (глины, илы) мощностью 5–8 м.[56].

2.3 Тектоника

Структурно угленосные отложения с подстилающими их отложениями девона и карбона приурочены к Бейской мульде. Она имеет ассиметричную морфологию с пологим северным крылом простого строения, залегающим с углами 5-13° на востоке и в центре структуры. К западу, угол падения пластов увеличивается до 40-60°. Западная часть мульды осложнена разрывными нарушениями и складчатостью, проявленной в подстилающих продуктивную толщу отложениях. Южное крыло мульды нарушено сбросами с амплитудами смещения достигающими 30 м и ограничено по

южной границе надвигом. Углы падения пластов на южном крыле изменяются от 10° в центре до 40° на востоке и западе.

Угленосность

Продуктивная угленосная толща Бейского месторождения содержит до 56 угольных пластов мощностью 0,6-11,9 м и 32 угольных пропластков мощностью 0,05-0,6м.

При этом в восточной части месторождения на участке Чалпан продуктивная толща вскрыта на глубину 495 м и содержит 20 угольных пластов от 8 до 20' общей мощностью 42 м. Из них 12 пластов являются рабочими, это пласты Черногорской свиты: 15, 16', 16'а, 16, 16а, 18, 19', 19'а, 19, 19а, 19в, 20'. Пласты имеют сложное строение, состоят из 2-5 угольных пачек, характеризуются непостоянным количеством породных прослоев мощностью 0,05-0,95. Нередко пласты выклиниваются, расщепляются, образуя угольные комплексы из 2-3 пластов. Междупластья самостоятельных пластов изменяются от 1 до 15 м, суммарная мощность пластов пригодных для открытой разработки достигает 41,3 м.

На северном крыле мульды (Майрыхский и Кирбинский участки) продуктивная толща вскрыта на глубину 465 м. Наиболее угленасыщенная Черногорская свита содержит 20 угольных пластов суммарной мощностью 50 м, из них 14 (от 12 до 20') рабочие. Суммарная мощность рабочих пластов 40 м. Строение пластов сложное, нередко они выклиниваются и расщепляются.

На участке Аршановский-1 угленосная толща вскрыта скважинами разведочного бурения на глубину 520 м и представлена отложениями черногорской и белоярской свит. Черногорская свита содержит 18 угольных пластов, а белоярская - 7 пластов рабочей мощности. Суммарная мощность пластов рабочей мощности 67,7 м.

Основная промышленная угленосность на месторождении связана с отложениями черногорской и белоярской свит. В нижней части разреза угленосной толщи (солёноозёрская и сарская свиты) в нижней части разреза

имеются две группы пластов А и Б, выше которых пласты распределены равномерно. Количество пластов в этих свитах увеличивается в западном направлении от 15-21 до 32-42 (участки Сосновоозёрские), мощность возрастает от 12 до 20 м, а коэффициент угленосности от 2,5 до 7,4%.

В Черногорской свите количество пластов увеличивается и составляет 32-36 угольных пластов и пропластков, из которых 19 представляют собой рабочие пласты суммарной мощностью от 40 м на востоке (участки Чалпан, Кирбинский, Майрыхский) до 52 м (участок Аршановский -1) и до 63 м на участке Западный. Так же с востока на запад возрастает коэффициент угленосности от 18,8% (участок Чалпан) до 23% (участок Западный). Угольные пласты имеют сложное строение, мощность отдельных пластов достигает 20 м (пласты 15 и 19).

Белоярская свита содержит 19 угольных пластов и пропластков. Нижняя группа пластов 21-22 и их спутники (4-7 шт.) в нижнебелоярской подсвите имеет нерабочую мощность на большей части площади. Коэффициент угленосности не превышает 4,4%. Верхней группе пластов 23-29 со спутниками (всего 22-25 пластов) свойственны невыдержанность и выклинивание пластов, а также невысокий коэффициент угленосности 2,4-4%.

Верхнебелоярская подсвита содержит 7 угольных пластов (от 30 до 35) общей мощностью 12,6 м, из которых только пласт 34 (3,85-5,85 м) является рабочим. Коэффициент угленосности отложений составляет 6,4%.

Самые верхние из угленосных отложений - отложения нарылковской свиты, приуроченные к центральной части месторождения содержат 10-11 пластов (с 35 по 42) суммарной мощностью 20 м. Большинство пластов имеет рабочую мощность. Некоторые пласты достигают мощности 11,9 м. Коэффициент угленосности составляет 11%.

Общая мощность продуктивных отложений возрастает в западном направлении и составляет 707 м на участке Чалпан, 1126 м на участке

Западном и 1374 м на участке Центральном. В этом же направлении увеличивается коэффициент угленосности отложений.

На Бейском месторождении угольные пласты имеют цифровую нумерацию от 0 до 42, а два нижних пласта солёноозёрской свиты буквенную индексацию – А и Б. На участках расщепления пластов пласты спутники индексируются следующим образом: расположенные выше основных пластов имеют номер основного пласта с добавлением буквенной индексации – а, б, и т. д. (19а, 19в), а пластам расположенным ниже основного присваивается номер основного пласта с индексом «штрих» (20', 19')[56].

2.4 Качество углей

Угли Бейского месторождения по исходному материалу относятся к группе гумолитов. Большинство пластов сложено полублестящими и полуматовыми типами углей. Матовые угли встречаются реже и присутствуют в нарылковской свите (пласты 36-41) и белоярской свите (пласт 34). Петрографический состав углей изменяется вверх по геологическому разрезу от дюрено-кларенов с липоидными компонентами в солёноозёрской и сарской свитах до дюренов с фюзенизированными компонентами в белоярской и нарылковской свитах.

Угли месторождения относятся к средnezольным, а по отношению к углям других месторождений Минусинского бассейна считаются малозольными. Зольность углей изменяется в пределах 6,6-17,8% при среднем содержании – 15,6%. По участкам разведочных работ средние показатели зольности различаются незначительно. Более чётко проявлена закономерность в изменении зольности в стратиграфическом разрезе: в пластах черногорской свиты она колеблется в диапазоне 9,0–10,8%, а в пластах белоярской-нарылковской свит достигает 14,7%.

Средние показатели влаги аналитической изменяются в пределах 3,1 – 9,0%. Отмечается тенденция к увеличению влаги от нижних пластов к верхним.

Выход летучих веществ составляет 32% д-46% при увеличении в пластах нижнечерногорской и сарской свит до 50%. Содержание массовой доли серы общей в среднем равно 0,46%, в том числе: серы органической 0,40%, серы пиритной 0,05%, серы сульфатной 0,01%. Содержание фосфора – 0,04%, хлора 0,021%.

Зола углей имеет алюмосиликатный состав и состоит из SiO_2 – 43%, Al_2O_3 – 26%, Fe_2O_3 – 8,1%, CaO – 6,5%, MgO – 2,2%, TiO_2 – 0,8%, SO_3 – 2,2%, $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ – не более 3,0%. Плавкостные характеристики золы углей варьируют от 1110 до 1500°.

Элементный состав достаточно постоянный для всех пластов, и имеет следующие средние показатели: углерод – 79,7%, водород – 5,0%, азот – 2,2%, кислород – 12,0%. В целом состав органической массы Бейских углей типичный для углей невысокой степени метаморфизма. По степени метаморфизма они относятся в маркам Д и ДГ.

В целом угли Бейского месторождения имеют достаточно выдержанные показатели качества, незначительно отличающиеся между собой на разных участках месторождения. Угли используются в качестве высококачественного энергетического топлива, а также могут использоваться для получения жидких продуктов и топлива методом гидрогенизации.

Угли некоторых пластов требуют обогащения из-за повышенного содержания внутрипластовой породы[56].

3. Методика исследования

Методика исследований угольных месторождений включает в себя опробование, пробоподготовку, лабораторно-аналитические исследования, методы обработки и интерпретации результатов.

В зависимости от стадии геологоразведочных работ, типа месторождения полезного ископаемого и характера рудных тел, а также характера рельефа и характера распределения полезных компонентов в рудных телах и технических средств поисков и разведки могут применяться разные типы и способы опробования рудных тел.

Для определения химического и минерального состава применяют соответственно отбор химических и минералогических проб. Целью такого опробования является выяснение химического и (или) минерального состава изучаемого полезного ископаемого. При этом устанавливается содержание полезных и вредных компонентов или минералов.

Пробы полезного ископаемого, отбираемые в процессе проведения поисково-разведочных работ, называют рядовыми. Целью их отбора является как можно более точное определение содержаний полезных компонентов, образующих руду, и вредных, затрудняющих извлечение этих полезных компонентов из руды или ухудшающих качество получаемого из полезного ископаемого продукта. Эти данные необходимы для точного оконтуривания рудных тел, то есть для определения его размеров по всем направлениям и количества содержащихся в нём полезных компонентов. Надёжность рядового опробования контролируется постоянно отбором контрольных проб и взвешиванием отобранных проб известного сечения и известного объёмного веса. В практике геологоразведочных работ применяется несколько способов отбора рядовых проб: бороздовый, задирковый,

керновый, шпуровой, точечный и способ вычерпывания. Каждый из них применяется в конкретных условиях изучаемого месторождения и зависит как от типа и размеров рудных тел, так и от методов поисков и разведки этого месторождения [28, 38].

Бороздовый способ. Этот способ наиболее широко применяется при опробовании рудных тел в естественных обнажениях и горных выработках (канавках, шурфах, шахтах, штольнях и т. д.) на всех стадиях поисково-разведочных и эксплуатационных работ. Целью бороздового способа является выяснение минерального и химического состава руд. Большую роль играет при этом способе опробования выбор направления борозды. Оно должно обязательно совпадать с направлением максимальной изменчивости (невыдержанности) распределения оруденения в рудном теле. Таким направлением в большинстве случаев является направление истинной мощности рудного тела или, как говорят, вкрест простирания рудного тела. При отборе бороздовой пробы (борозды) очень важно производить равномерный отбор материала по всей длине пробы, независимо от твёрдости горных пород, слагающих рудное тело.

В горных выработках бороздовое опробование производится в зависимости от условий залегания рудных тел и вмещающих горных пород. Так, при крутопадающих рудных телах (например, жилах) в канавках и других горизонтальных горных выработках (штольни, штреки и др.) они опробуются по забою, кровле или подошве выработок. В вертикальных горных выработках (шурфы, шахты, восстающие и др.) чаще опробуются их забои и стенки[25].

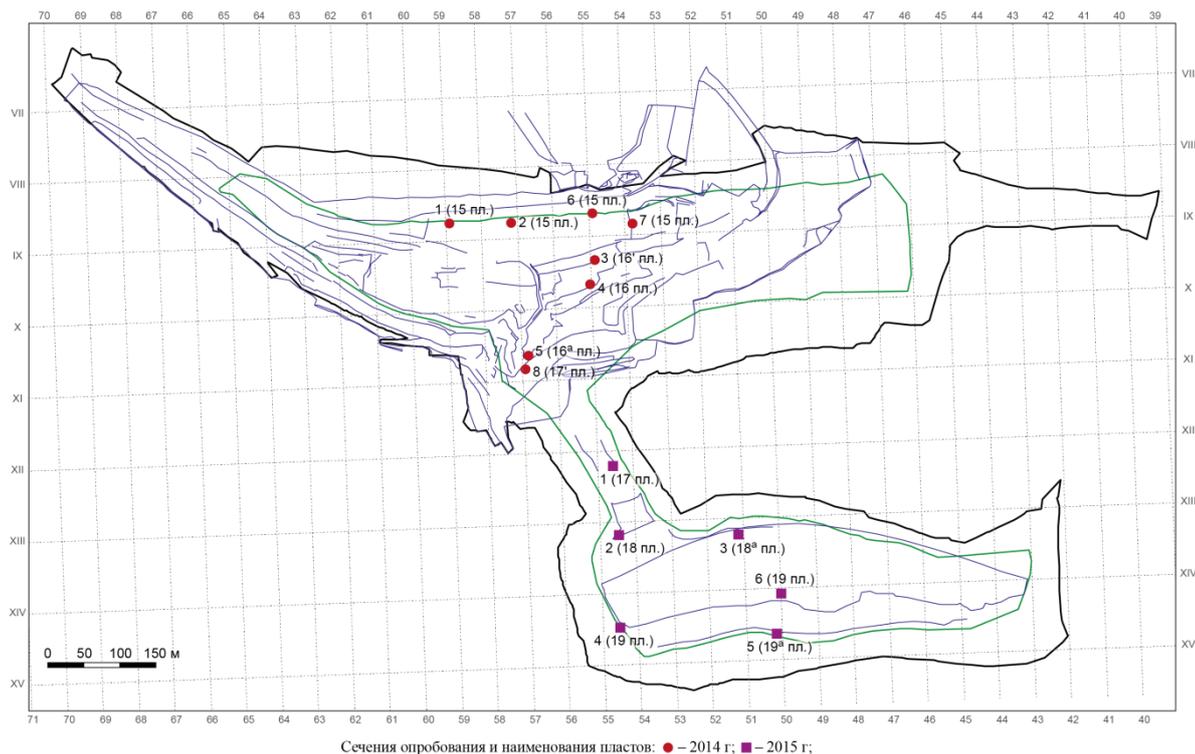


Рис 4 . Расположение бороздовой пробы[56].

В соответствии с программой работ проведено опробование всех доступных для исследования основных промышленных пластов, а точнее пластов и пропластков с забалансовой мощностью. Схема опробования разреза показана на рисунке 4.

Опробование углей и углевмещающих пород выполнялось по сечениям вкрест простирания угольного пласта по направлению от кровли к почве или от почвы к кровле.

При изучении угольных пластов избирательно опробовались кровля и почва пласта, прослой неугольных пород, прикровельные и припочвенные части угольных пластов. Особенно детально изучались угли на границе с тонштейнами, так как тонштейны часто являются источником многих ценных и токсичных элементов-примесей в углях.

Пробы углей отбирались в зависимости от мощности пласта методом сплошной борозды. Длина бороздовой пробы колебалась от 0,1 до 1,0 м, ширина борозды – 0,05 м. В отдельных сечениях выполнялась детализация

разреза с интервалом отбора проб 0,5–10 см. При этом длина борозды определялась в соответствии с наличием разнородных угольных пачек, прослоев неугольных пород, наличием зон повышенной трещиноватости, зон окисления, т.е. зон возможных геохимических барьеров.

Наиболее протяженные по длине интервалы характеризовали однородные угли наиболее мощных пластов. Углевмещающие породы опробовались точечными штуфными пробами. Изменчивость содержания по латерали оценивалась на основании сети разрезов по пласту. На данном этапе угольный пласт 15 оценивался по двум полным сечениям и двум сечениям для детализации верхней и нижней частей пласта, пласт 16 и 16а – по одному сечению. Кроме того, в 1 сечении опробован безымянный маломощный пласт над пластом 15 (возможно 16') и маломощный пласт 17' (над пластом 16а)[56].

3.1 Результаты опробования

На данном этапе угольный пласт 15 оценивался по двум полным сечениям и двум сечениям для детализации верхней и нижней частей пласта, пласт 16 и 16а – по одному сечению. Кроме того, в 1 сечении опробован безымянный маломощный пласт над пластом 15 (возможно 16') и маломощный пласт 17' (над пластом 16а). Так же в 2015 году опробовались пласты 19, 19^а, 18, 17 и пласт 18^а[56].

Таблица 1.

Количество и номера проб углей и углевмещающих пород, отобранных на участке Аршановский Бейского месторождения

№ п. п	Номер сечения	Угольный пласт	№ пробы	Кол-во проб, всего	Кол-во проб угля
1	1	15	Ар-1-14 ÷ Ар-7-14	7	5
2	2	15	Ар-8-14 ÷ Ар-31-14	24	18
3	3	16 ¹	Ар-32-14 ÷ Ар-37-14	6	4
4	4	16	Ар-38-14 ÷ Ар-52-14	15	9
5	5	16 ^а	Ар-53-14 ÷ Ар-60-14	8	4
6	5	16 ^а (детализация)	Ар-61-14 ÷ Ар-71-14	22	9
7	6	15	Ар-72-14 ÷ Ар-93-14	11	16
8	7	15	Ар-94-14 ÷ Ар-103-14	10	8
9	8	17 ¹	Ар-104-14 ÷ Ар-114-14	11	7

10	9	17	Ar-1-17-15	5	2
11	10	18	Ar-1-18-15	5	2
12	11	18a	Ar-1-18a-15	17	11
13	12	19	Ar-1-19-15	36	25
14	13	19a	Ar-1-19a-15	20	18
Итого				197	138

3.2 Лабораторно-аналитические исследования

На 3 этапе диссертации выполнена пробоподготовка, определение зольности и влажности углей, рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) 20 проб золы угля и углевмещающих пород, масс-спектрометрический анализ с индуктивно связанной плазмой на 60 химических элементов (ICP MS) 62 проб угля и углевмещающих пород, атомно-абсорбционный анализ методом «холодного пара» 20 проб угля на содержание ртути, анализ 12 проб угля на содержание фтора и хлора представлены в таблице № 2.

Таблица № 2 Сводный реестр выполненных лабораторно-аналитических работ.

Сводный реестр выполненных лабораторно-аналитических работ

Вид анализа	Исполнитель	Кол-во проб
Пробоподготовка	Кафедра геоэкологии и геохимии НИ ТПУ, г. Томск	197
Определение зольности и влажности	ПНИЛ по комплексному использованию горючих полезных ископаемых Западной Сибири кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики ТПУ, г. Томск	79
Подготовка проб для РФА		20
ICP MS	ООО «Химико-аналитический центр «Плазма», г. Томск	62
Атомно-абсорбционный анализ методом «холодного пара» на Hg	Ядерно-геохимическая лаборатория кафедры геоэкологии и геохимии ТПУ, г. Томск	101
Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА)	Лаборатория рентгеноспектральных методов анализа института Геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск	20
Потенциометрический количественный анализ на фтор	Западно-Сибирский испытательный центр (ЗСИЦентр), г. Новокузнецк	12
Титриметрический анализ на хлор	Западно-Сибирский испытательный центр (ЗСИЦентр), г. Новокузнецк	12

3.2.1 Пробоподготовка

Пробоподготовка заключалась в дроблении, квартовании и истирании проб для аналитических навесок. Дробление выполнялось на щековых дробилках, истирание – на виброистирателе производства ВИМС «ИВ Микро» (Рисунок - 5).

Для определения зольности пробы истирались до 0,2 мм, для остальных видов анализа – до 200 меш (0,074 мм)[56].



Рисунок - 5 Виброистиратель ВИМС «ИВ Микро»

3.2.2. Определение влажности и зольности угля и подготовка проб для Рентгенофлуоресцентного анализа (РФА)

Работы выполнены в ПНИЛ по комплексному использованию горючих полезных ископаемых Западной Сибири кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Национального исследовательского Томского политехнического университета (ТПУ) по ГОСТ 11022-95 (заведующий лабораторией к.х.н С.Г. Маслов). Зола, оставшаяся после

сжигания угля или кокса, образуется из неорганических соединений, входящих в состав угольного вещества, и из присутствующих минеральных примесей. Сущность метода состоит в том, что пробу угля сжигают в муфельной печи, нагреваемой с определенной скоростью до температуры (815 ± 10) °С, и выдерживают при этой температуре до постоянной массы. Зольность в процентах рассчитывают по массе остатка после прокаливания.

Температура 815 ± 10 °С обеспечивает сохранность в золе угля исследуемых радиоактивных и сопутствующих им редких металлов. Однако в этих условиях возможны частичные потери U, Ge, Pb, Zn, Cd, Au, Pt и некоторых других металлов и значительные потери Hg, As, Sb. В связи с этим основное определение U, Th и элементов-спутников выполняется непосредственно в угле без предварительного озоления, а содержание в золе угля будет установлено по пересчету содержания в угле на золу. Исследование лабораторной золы, полученной в остатке при определении зольности и влажности, выполняется для контроля данных пересчета, а также для получения данных по общему составу золы (анализ на основные золообразующие окислы), определяемые методом РФА. Для количественного определения состава золы угля методом РФА необходима более представительная навеска, поэтому проводилось нажигание золы до 1–2 грамм при тех же условиях. В связи с низкой зольностью значительной части проб угля для получения представительной пробы сжигалось до 50 г угля[56].

3.2.3. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА)

Анализ методом РФА выполнен в лаборатории рентгеноспектральных методов анализа института Геологии и минералогии Сибирское отделение Российской академии наук (СО РАН) (г. Новосибирск). Лаборатория аккредитована по системе Госстандарта России (аттестат аккредитации РОСС.RU.0001.510.590 от 28.12.2009 г. Действителен по 28.12.2014 г.).

Силикатный анализ выполняется из плавленных таблеток: анализируемая проба сушится при 105 °С в течение 1,5 часов, затем прокаливается при 960 °С в течение 2,5 часов и затем смешивается с флюсом (66,67% тетрабората лития; 32,83% метабората лития и 0,5% лития бромистого) в соотношении 1 : 9 (общий вес смеси составляет 5 г.). Смесь плавится в платиновых тиглях в индукционной печи Lifumat-2,0-Ох, Германия. Измерения выполняются на рентгеновском спектрометре ARL-9900-XP фирмы ARL (Applied Research Laboratories). Для контроля правильности анализа используются следующие государственные стандартные образцы состава горных пород: MU-1, MU-3, MU-4, SA-1, SCHT-1, SCHT-2, SDO-1, SDU-1, SG-1A, SG-2, SG-3, SGD-1, SGD-2, SGX-1, SGX-5, SGXM-2, SGXM-3, SI-1, SI-2, SNS-1, SNS-2, SOP-1, ST-1. Погрешность определения не превышает таковую для второй категории точности по ОСТ 41-08-212-82[21,28].

Для определения полного макро- и микроэлементного состава образцы золы угля и углевмещающие породы также исследованы на полностью автоматизированном высокопроизводительном рентгено-флуоресцентном спектрометре ARL-9900XP (Thermo Electron Corporation, Швейцария), оснащенный мощной рентгеновской трубкой с родиевым анодом и тонким (0,075 мм) бериллиевым окном, по программе полуколичественного анализа QuantAS, включенной в комплект поставки прибора, использующей спектры сканирования и позволяющей измерять 70 элементов от F до U.

Здесь используется другая пробоподготовка, отличающаяся от той, что применялась для силикатного анализа на пороодообразующие окислы. Излучатели подготавливаются путем прессования 1 г пробы с использованием пресса HERZOG НТР 40 (HERZOG Maschinenfabrik GmbH, Германия). Прессование как золы, так и породы выполняли на подложку из порошка полистирола без добавления к пробе связующих компонентов по следующей программе: сила пресса поднималась в течение 15 сек от 0 до 195 кН и после удерживания в течение 30 сек снижалась в течение 20 сек до 95

кН, затем в течение 10 сек – до 0 кН. Образцы пород перед прессованием высушивали в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение 1 часа и выдерживали в течение 1,5 часов при температуре 960 °С в муфеле для определения потерь при прокаливании. Так как при прокаливании может наблюдаться эффект спекания, то пробы пород истирали в агатовой ступке в течение 1–3 минут до получения тонкого порошка. Приготовленные таким образом излучатели анализируются в течение 1 часа для увеличения статистики счета и, соответственно, снижения пределов обнаружения. В программе QuantAS анализ выполняется при ускоряющем напряжении 50 кВ и токе 30 мА.

Пределы обнаружения для окислов макрокомпонентов приведены в таблице 3, а для микроэлементов – в таблице 4.

Выполнен анализ 20 проб золы угля и углевмещающих пород.

Таблица 3.
Пределы обнаружения макрокомпонентов методом РФА.

Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	BaO	SO ₃	п.п.п.
0,04	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,2

Примечание: п.п.п. – потери при прокаливании.

Таблица 4.
Пределы обнаружения микроэлементов методом РФА, ppm

Элемент	Предел обнаружения	Элемент	Предел обнаружения	Элемент	Предел обнаружения
V	30	Cl	150	Hf	14
Cr	20	Co	100	Mo	15
Ni	20	Ga	20	Th	20
Zn	17	Y	15	U	25
Cu	30	Pb	30	As	–
Rb	10	Nb	10	Ce	–
Zr	10	Ge	20	La	–

3.2.4. Анализ масс-спектрометрическим методом с индуктивно связанной плазмой (ICP MS)

Анализ масс-спектрометрическим методом с индуктивно связанной плазмой (ICP MS) выполнен в ООО «Химико-аналитический центр «Плазма» на установке Agilent 7500сх производства Agilent Technologies, Япония.

Лаборатория аккредитована в системе Госстандарта России (аттестат аккредитации РОСС.RU.0001.517.686)

В основе метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) лежит использование аргоновой индуктивно-связанной плазмы в качестве источника ионов и масс-спектрометра для разделения и последующего детектирования этих ионов.

Перед анализом необходимо пробу измельчить до 0,071 мм. Методом квартования отбирается навеска 1–5 г в фарфоровый тигель и помещается в холодную муфельную печь. Постепенно повышают температуру до 500 °С и обжигают пробы 2 часа. Низкие температуры озоления обеспечивают сохранность элементов-спутников в золе угля.

Для вскрытия образца используется навеска 0,1 г. Пробу переводят в раствор методом кислотного разложения. Вскрытие проводят смесью фтороводородной и азотной кислот в системе микроволновой пробоподготовки Millistone Start D с предварительной стадией выдерживания реакционной смеси при температуре ≈ 70 °С. Разложение проводят при температуре 200 °С и мощности 700 Вт. Пробы охлаждают до комнатной температуры, количественно переносят в фторопластовые стаканчики объемом 50 мл, обмывая 5% раствором азотной кислоты. Затем пробы последовательно переводят в хлориды и нитраты. На партию проб (10 проб) одновременно готовят не менее одной холостой пробы для проверки чистоты используемых реактивов.

Непосредственно перед ИСП-МС анализом пробу разбавляют. Коэффициент разбавления составляет 1000.

При проведении ИСП-МС измерений для контроля изменения чувствительности прибора, обусловленными временными флуктуациями, матричными эффектами и т.д. используется внутренний стандарт (индий). Для дополнительного отслеживания дрейфа чувствительности, а также качества проведения пробоподготовки используют внешний стандарт, представляющий собой стандартный образец состава горной породы,

близкой по составу анализируемым образцам и подготовленной в тех же условиях.

Масс-спектральное определение содержания элементов в анализируемых образцах проводят при следующих параметрах работы Agilent 7500cx, Agilent Technologies, Япония:

выходная мощность генератора	1500 Вт	
тип распылителя (микроаэрозольный)		MicroMist
распылительная камера	охлаждаемая	
расход плазмообразующего потока Ar	0,9 л/мин	
расход вспомогательного потока Ar	0,2 л/мин	
скорость подачи пробы	0,1 об/мин	

Для достижения максимальной чувствительности масс-спектрометра в рабочем диапазоне масс проводят настройку прибора с использованием раствора, содержащего по 1 мкг/л Li, Mg, Y, Ce, Tl и Co. Для обеспечения стабильного режима работы спектрометра необходимо обеспечить постоянный температурный режим в лабораторном помещении во время измерений. Изменение температуры при измерениях не должно превышать 1,5 °С.

Определение элементов проводят в рамках процедуры сканирования в диапазоне масс от 5 до 242 а.е.м. Анализируемые образцы измеряют партиями 5–15 образцов в зависимости от содержания в них основных элементов и уровней содержания определяемых элементов, чередуя с внешним стандартом.

Обработка масс-спектров и расчет содержания элементов в пробах проводят с помощью программного обеспечения масс-спектрометра и электронных таблиц[56].

2.5. Атомно-абсорбционный анализ методом «холодного пара»

Содержание ртути в угле и углевмещающих породах определяли методом беспламенной атомной абсорбции на приборе «РА-915+» с пиролитической приставкой «ПИРО-915» с использованием пакета программ RA915P (ПДН Ф 16.1:2.23-2000) в сетевом центре коллективного пользования Национального исследовательского Томского политехнического университета (СЦКП).

Диапазон измерений данного метода для массовой доли общей ртути в пробах составляет от 5 до 10000 мкг/кг. Границы относительной погрешности измерений при числе наблюдений $n = 2$ (для каждой пробы было проанализировано по 3 навески, в качестве результирующего значения бралось среднеарифметическое по трем измерениям), доверительной вероятности $P = 0,95$ и диапазоне измерений массовой доли общей ртути от 100 до 10000 мкг/кг составляет 25%. Предел обнаружения ртути составляет 2 мкг/кг.

Принцип действия приставки ПИРО-915+ основан на восстановлении до атомарного состояния содержащейся в пробе связанной ртути методом пиролиза без предварительной минерализации и последующем переносе образовавшейся атомарной ртути из атомизатора в аналитическую кювету газом-носителем (воздухом).

Регистрация атомов ртути осуществляется анализатором РА-915+, при этом результат анализа выводится на компьютер. Массовая доля ртути в пробе определяется по величине интегрального аналитического сигнала с учетом предварительно установленного градуировочного коэффициента, полученного эмпирическим способом на основе измерений проб образца с известным содержанием ртути (290 нг/г). В качестве стандарта использовали также угольный стандарт CLB-1 (U.S. Geological Survey) с содержанием ртути 0,2 мг/кг.

Навески предварительно измельченных и высушенных при комнатной температуре образцов угля составляли $75,0 \pm 0,1$ мг. Границы относительной

погрешности измерений составили 20–28%, в зависимости от массовой доли ртути в образцах, при доверительной вероятности 0,95 и двух параллельных измерениях[56].

3.2.6. Другие методы анализа, аналитический контроль

Основное определение С1 производилось титриметрическим методом, F-потенциометрическим в ОАО «Западно-Сибирский испытательный центр», г. Новокузнецк (аттестат аккредитации № РОСС.RU.0001.21.АЯ07. Действителен до 22 декабря 2015 г.). Исследовано 20 проб угля.

Внутренний контроль осуществлялся путем повторного анализа не менее 10% проб в соответствии с инструктивными требованиями, при этом не были отмечены отклонения значений свыше 30%. Внешний контроль для большинства анализируемых элементов составлял 25%. Сходимость определения элементов различными методами анализов удовлетворительная.

3.3. Обработка и анализ результатов

Данные результатов анализов заносились в базу данных. Затем они обрабатывались с использованием программ «Statistica», в электронных таблицах «EXCEL» и др[56].

Для оценки среднего содержания использовался преимущественно расчёт средневзвешенного по мощности и, где необходимо, по зольности содержания элементов в углях и золах углей по сечениям опробования, применяемый при такого рода исследованиях [15], что позволяет получить более достоверные оценки средних содержаний в угольных пластах.

Средневзвешенное содержание определялось по формуле:

$$C_{вз} = \frac{\sum tc}{\sum t} \quad (1)$$

где с – измеренное содержание элемента в пробе, т – мощность интервала опробования.

Содержание элементов в золах углей рассчитывалось, исходя из измеренных в уг-лях, по формуле:

$$C_z = C_y * (100Ad) \quad (2)$$

где C_3 – содержание в золе, C_u – содержание в угле, Ad – зольность.

Кроме того, при обсчете отдельных выборок определялись основные статистические параметры, включая определение среднего арифметического, стандартной ошибки определения среднего, медианы, моды, стандартного отклонения, дисперсии выборки, эксцесса, асимметричности, минимума, максимума, коэффициентов ранговой и парной корреляции. Также проводились регрессионный и дисперсионный анализы, факторный и кластерный анализы.

При расчетах средних, значения анализов ниже предела обнаружения заменялись нулевыми значениями, что, как показывает опыт работ и проведенные построения, позволяет избежать завышения средних значений[56].

4. Геохимия элементов примесей в углях и углевмещающих породах

Угленосные формации – зонально построенные геологические тела определенной мощности и протяженности, сложенные парагенетически связанными полифациальными комплексами угленосных пород (ритмами и циклами осадконакопления разных порядков). Это существенно сероцветные фитогенно-терригенные гумидные формации, содержащие угольные пласты и парагенетически связанные с ними поликомпонентные и десимметричные ритмы (циклотемы, циклиты, циклы). Угленосным формациям посвящена обширная литература, в том числе фундаментальные труды П.И.Степанова, Ю.А.Жемчужникова, Г.Ф.Крашенинникова, Г.А.Иванова и других.

Ископаемый уголь является горючей биогенной горной породой – каустобиолитом. Горючую часть угля (в которую входят C, O, H, N, и S) называют органической, а остальная составляющая считается неорганической, несмотря на то что в нее попадают те же химические элементы – C (в карбонатах), H и O (в силикатах и других минералах), S (в сульфидах и сульфатах). Логика в этом нет, но такова прочная геологическая традиция[50].

В химическом составе неорганического вещества (НОВ) принято выделять две группы элементов.

- Основные (золообразующие элементы) Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K (\pm S, P). Они же образуют 99% всей горной массы.

- Второстепенные элементы, элементы-примеси (ЭП), составляющие обычно не более 1%. Среди ЭП имеются ценные редкие металлы, такие как Ge, Ga, U, Mo, Be, Sc, REE. В то же время к ЭП относятся такие элементы, как Cl, F, Hg, As, Se и др.

Уголь рассматривается как энергоноситель: это и комплексное полезное ископаемое, и комплексное “вредное ископаемое”, утилизация которого сопровождается значительным негативным воздействием на среду обитания человека.

В настоящее время существует множество способов комплексной утилизации органического и минерального вещества углей, сводящей к минимуму отходы производства. Кроме того, стоимость редких металлов, присутствующих в углях, в некоторых случаях может превысить стоимость самого угля. Такие металлоносные угли могут рассматриваться как редкометалльные руды, а их органическое вещество — как попутный продукт.

Типизация химических элементов

В России принята следующая типизация химических элементов НОВ углей[51].

Ценные компоненты — Ge, U, а в комплексе с ними (т. е. при возможности совместного извлечения) Ga, Pb, Zn, Mo, Se, Au, Ag, PGE.

Потенциально ценные — V+Cr+Ni (в комплексе), W, В, Hg.

Токсичные — Hg, As, Be, F, которые при сжигании углей образуют опасные концентрации в атмосфере, водах и почвах.

Потенциально токсичные — токсичные в содержаниях, ниже предельно допустимых, а также Pb, V, Ni, Cr, Mn Co.

Технологически вредные — элементы, ухудшающие качество кокса, снижающие качество чугунов и сталей. Прежде всего это S, P углях для коксования и As и Cl в энергетических углях.

Технологически полезные — Mo, Ni, Co, Sn, Zn, которые катализируют процессы конверсии угля в жидкое топливо.

Таким образом, одни и те же химические элементы могут выступать в разном качестве, что чаще всего зависит от их начальных концентраций в угле и от режима промышленного использования углей.

В настоящее время исследования угля ориентированы в первую очередь на оценку распределения и форм нахождения потенциально токсичных элементов (Hg, As, Sb, Se, Be, F, Pb, V, Ni, Cr, Mn), в том числе и радиоактивных (U, Th), и лишь во вторую очередь — на возможность попутного извлечения ценных ЭП (Ge, U, Ga, а также Sc, Mo, Au, Ag, Re, PGE)[50].

Источники поступления элементов

При формировании углей и вмещающих их пород такими источниками являются атмосфера,

- разрушение пород и их выщелачивание в областях питания бассейнов седиментации при кларковых концентрациях элементов;

- разрушение в областях питания рудных месторождений и других объектов с высокими концентрациями элементов;

- вулканическая деятельность (поступление в газообразном состоянии и с пепловым материалом);

- интрузивная деятельность;

- термальные воды, включая гидротермальные сингенетичные и эпигенетичные по отношению к угленакоплению;

- перераспределение металлов в осадочной толще.

Для образования фоновых концентраций решающее значение в угленосных отложениях имеет состав пород областей сноса, для формирования локальных высоких (рудных) концентраций - разрушение в

областях питания рудных объектов, гидротермальная деятельность и вторичное перераспределение.

Перенос элементов

Для угленосных формаций он осуществляется миграцией воздушным, водным, биогенным, механическим, химическим, коллоидным способами как поверхностными, так и подземными водами. В связи с гумидным климатом при поверхностной миграции решающая роль для большинства элементов, концентрирующихся в углях и выносимых из угленосных толщ, принадлежит коллоидной миграции.

Воздушная миграция в основном имеет определяющее значение для главных элементов органической части. Накопление малых элементов воздушной миграцией существенно при вулканической деятельности (эксгальционно-осадочное накопление), а также в приморских бассейнах седиментации за счет заноса ветром элементов морской воды.

Концентрация главных золообразующих и малых элементов осуществляется в основном водной миграцией в виде растворов, коллоидов и механических взвесей, которая происходит как с поверхностными водами при седиментации, так и с подземными инфильтрационными и глубинными водами. Одним из определяющих факторов миграции и концентрации элементов является контрастность миграции.

Миграция с поверхностными водами в виде истинных растворов и коллоидов, образуемых при разрушении пород областей сноса (с первичной концентрацией элементов в торфяниках), приводит обычно к развитию на больших площадях невысокого оруденения углей. Только при разрушении в областях сноса рудных месторождений могут образовываться достаточно высокие локальные концентрации. Для этого типа миграции характерны тесная связь с составом пород областей сноса;

- Повышение концентраций элементов в направлении сноса;
- Обогащение ими припочвенных и прикровельных частей угольного пласта;

- Связь с фаціальными обстановками торфо- или угленакопления. Так, в районах развития ультраосновных пород угли имеют повышенное содержание V, Cr, Ni.

Миграция с поверхностными водами в составе терригенного материала определяет состав главных золообразующих элементов и обычно фоновые концентрации малых элементов, за исключением образования во вмещающих породах россыпных месторождений, для которых механический привнос является решающим.

Миграция с инфильтрационными водами и концентрация на восстановительных и сероводородных барьерах характерны для U, Mo, Pb, Zn, Se и некоторых других элементов, обладающих достаточно высокой миграционной способностью в окислительных и восстановительных глеевых средах и не мигрирующих в восстановительных и сероводородных обстановках. Концентрации этого типа характерны для ураново-угольных месторождений, локальных зон, обогащенных Zn, Pb.

Миграция с термальными водами достаточно достоверно установлена для некоторых германий-угольных месторождений, зон вторичного ртутного и мышьякового, а также свинцово-цинкового оруденения углей, где она сопровождается образованием локальных высоких концентраций.

В соответствии со сказанным по источникам поступления и способам миграции в настоящей главе выделены восемь типов накопления элементов:

- Атмосферное - за счет атмосферы (углерод);
- Терригенное — образованное в результате привноса элементов из областей сноса в область седиментации в составе твердых минеральных компонентов (характерно для встречающихся иногда в углях и породах угленосных толщ россыпных месторождений Ti и Sn);
- Вулканогенное — обусловленное привносом элементов с пещовым материалом и эффузивами (B, Ge, S);
- Гидрогеннос (первичное) вследствие привноса элементов в зону концентрации поверхностными, грунтовыми или пластовыми водами в виде

истинных или коллоидных растворов (с ним связано большинство элементов, образующих высокие концентрации в углях и пресноводных горючих сланцах);

- Инфильтрационное (вторичное) - вызванное привнесением элементов инфильтрационными, в основном кислородсодержащими водами в зоны вторичной концентрации на восстановительных и сероводородных барьерах. Накопление этого типа характерно для U, Zn, Pb, Mo, Re, Se, Cu, Ag, Au;

- Магматогенное - связанное с интрузивной деятельностью - внедрением магмы в угленосные формации с образованием в них пластовых и секущих магматических тел (дайки, силлы);

- Гидротермальное - обусловленное привнесением элементов в зону концентрации термальными водами;

- Внутриформационное - образованное за счет эпигенетического перераспределения элементов внутри формации.

Способы концентрации элементов

Концентрация элементов в угленосных отложениях происходит на механических, биогенных, сорбционных, глеевых и сероводородных восстановительных, углекислых и термодинамических барьерах. Первые три способа концентрации преимущественно сингенетичны образованию угленосных отложений, остальные имеют место при диагенезе и катагенезе. Основную роль в промышленном редкометальном оруденении углей играет концентрация на сорбционных, восстановительных и сероводородных барьерах, меньшее значение имеет биогенная концентрация и осаждение на термодинамических барьерах.

По способам концентрации в данной главе в соответствии с типами геохимических барьеров, по А.И. Перельману, выделены восемь генетических типов концентраций элементов.

- Механогенный тип связан с процессом седиментации на механических барьерах вследствие изменения скоростей потоков (россыпное

оруденение Ti, Sn, Au), а также с выносом нерудного материала типа элювиальных россыпей.

- Биогенный тип является результатом жизнедеятельности животных и растений. Биогенное накопление малых элементов, по-видимому, развито достаточно широко, но крайне трудно выявляется вследствие наложения последующих процессов.

В настоящее время доказано, что биогенное накопление имеет решающее значение для главных элементов органической части (C, H, N, O), серы (сульфатредукция) и существенное значение - для главных золотообразующих компонентов (Ca, Al, Si, P).

Установлены растения-концентраторы для В, As, Cu, Mn, Co, Zn, Mo, Be, Zr, Rb, Ce, La, Y, Yb, Nb. Однако однозначного доказательства большой роли биогенного накопления в концентрации малых элементов пока нет. Следует отметить, что ряд малых элементов явно биогенного накопления, так же как K, Na, Mn, не образуют в каустобиолитах повышенных концентраций вследствие высокой подвижности их соединений в восстановительной кислой среде осадка и их почти полного выноса при торфонакоплении. С другой стороны, механизм концентрации малых элементов растениями достаточно сложен. Так, проведенное А.Л. Ковалевским[23] изучение биогеохимических ореолов показало, что концентрации элементов в почве и растениях не всегда пропорциональны, так как растения обладают биологическим барьером, защищающим их от избыточного накопления элементов.

- Сорбционный тип обусловлен сорбцией элементов или их соединений органическим веществом преимущественно гумусового ряда. Наиболее активно сорбируют металлы гелифицированные компоненты на торфяной и буроугольной стадиях их преобразования. Способность к сорбции металлов компонентов группы резинита, лептинита, альгинита, а также керогена горючих сланцев значительно уступает гелифицированным компонентам гумусового ряда. Концентрация на сорбционных барьерах

характерна для Ge, W, Be, V, U, Mo. Элементы, накапливающиеся на сорбционных барьерах, связаны преимущественно с органическим веществом угля, концентрация их может происходить при седиментогенезе, диагенезе, ранних стадиях катагенеза и при вторичном окислении.

- Восстановительный (глеевый) тип связан с осаждением на восстановительных барьерах элементов, обладающих контрастностью миграции в окислительно-восстановительных условиях. Оруденение на восстановительных барьерах может быть как сингенетичным угленакоплению, так и вторичным. Сингенетичное осадконакоплению оруденение возникает при проникновении поверхностных кислородсодержащих вод, несущих подвижные в окислительных обстановках элементы, в содержащие органическое вещество осадки с высоким восстановительным потенциалом. Вторичное накопление на восстановительных барьерах проявляется при процессах окисления содержащих органическое вещество пород грунтовыми или пластовыми кислородсодержащими водами. Оруденение этого типа характерно в равной степени как для углей, так и для горючих сланцев. С ним связаны концентрации в углях U, Mo, Se, Zn, в горючих сланцах - Си, Mo, U, Re. Оруденение на восстановительных барьерах обычно четко локализовано и приурочено к контактам окисленных пород с углями или неокисленными породами, содержащими органику.

- Сероводородный тип возникает при потере миграционной способности элементов вследствие образования неподвижных сульфидов при проникновении вод в зоны сероводородного заражения. Возникновение этих зон в угленосных толщах обусловлено широким развитием процессов сульфатредукции в осадках, содержащих органику. Оруднение этого типа характерно в основном для стадии диагенеза и раннего катагенеза. Преимущественно на сероводородных барьерах в углях и горючих сланцах накапливаются Fe, Pb, Zn, Си, частично Hg, Mo. Оруднение этого типа связано с минеральной частью угля (в виде сульфидов). Высокие

концентрации могут быть как локализованными в определенных зонах, так и рассредоточенными по всей мощности пласта и даже вмещающих пласт пород.

- Окислительный тип образуется на кислородных барьерах при окислении глеевых вод угленосных отложений на выходах. Концентрация характерна для элементов, подвижных в восстановительных условиях и малоподвижных в окислительных. Для этого процесса типично развитие бурых железняков в зоне выходов подземных вод из угленосных отложений.

- Углекислый тип формируется при потере элементами и их соединениями миграционной способности вследствие образования нерастворимых карбонатов. Для угленосных отложений концентрация этого типа характерна для железа, образующего на многих месторождениях зоны обогащения сидеритом.

- Термодинамический тип обусловлен концентрацией элементов вследствие потери ими миграционной способности в связи с изменением термодинамических условий. Концентрации элементов этого типа в основном имеют гидротермальное происхождение. Для данного типа оруднения характерны концентрации в углях и породах угленосных толщ РЬ, Zn, Hg, As, Sn[26].

4.1 Элементы-примеси в углях и золе угля.

Исследован большой спектр элементов-примесей в углях, золах углей. Изученный спектр включает все основные токсичные и ценные элементы-примеси, изучение которых рекомендовано для углей. Дополнительно изучена группа редких и благородных металлов, ранее редко изучаемых в углях из-за сложной аналитики. По углям разреза Аршановский такие исследования ранее не проводились[56].

Угли изученных угольных пластов участка Аршановский отличаются сравнительно низкими содержаниями основной массы изученных 55 элементов-примесей.

Наиболее беден элементами-примесями пласт 15. Для изученного угленосного разреза пласт характеризуется наименьшей зольностью в два раза меньшей, чем средние данные для углей мира.

В углях пласта отмечены выше, чем средние данные для углей мира содержания In (0,18 г/т), Co, Cr, Se, Mo, Zr, Hf, Th и U. Ни один из них не содержится в количествах, позволяющих рассматривать их как возможный источник для промышленного получения.

В маломощном пласте 16' отмечены повышенные содержания по сравнению с кларком для углей Cr (550 г/т), Co (24,8 г/т), Se (26 г/т), а также Zr (124 г/т), Mo (2,9 г/т), Sb (22,5 г/т) и Sr (970 г/т). При этом содержание циркония более 120 г/т угля и кобальта более 20 г/т согласно инструктивным материалам может рассматриваться как возможно промышленно значимое [20,48].

В пласте 16 аномально повышено содержание Cr (730 г/т), Zr (121 г/т) и Co (31 г/т), повышено содержание Sc (6,1 г/т), Ti (1200 г/т), Mn (107 г/т), Mo (3,6 г/т), Hf (4,3 г/т)

В пласте 16а возможно промышленно значимые концентрации образует галлий (27,3 г/т), селен (32,4 г/т), кобальт (26,0 г/т) и стронций (1413 г/т), а повышенные по сравнению с угольным кларком – хром (0,15 г/т) и цирконий (538 г/т).

Пласт 17' обогащен скандием (5,2 г/т), кобальтом (7,5 г/т), стронцием (217 г/т) и молибденом (6,1 г/т)[56].

Пласт 17, мощность которого 1.5м. обогащен Co (33,56 г/т), Sr (354,72 г/т), Zr (160 г/т), Mo (6,06 г/т). Так же пласт обогащен редкими элементами Nb (8,87 г/т) Hf (2,92 г/т).

Пласт 18 присутствуют аномалии ЭП. Mn (363, 98 г/т), что выше кларковых показателей в пять раз, Co (21,34 г/т), Sr (191,82 г/т).

Пласт 18а обогащен Sr (165 г/т), Mn (97,6 г/т), Co (12,26 г/т), Sr (165,83 г/т), Mo (5,34 г/т), Nb (8,37 г/т), Bi (2,01 г/т).

В пласте 19 общей мощностью 13,79 м. присутствуют аномалии Sc (9,69 г/т), Sr (217,12 г/т) Mo (5,72 г/т).

Пласт 19а обогащен следующими ЭП Sc (10 г/т), Co (9,13 г/т) Se (3,13 г/т), Sr (550,33 г/т), что выше кларковых показателей в 5,5 раз, а так же лантаноидами Nb (7,06 г/т).

Таблица – 5 Содержание элементов-примесей в углях верхней пачки разреза Аршановский, г/т

Элемент	Угольный пласт					Среднее	Угольный кларк*
	15	16/	16	16а	17'		
Li	4,4	4,5	3,7	3,8	2,9	3,8±0,3	14±1
Be	0,6	0,6	0,9	1,3	0,7	0,83±0,12	2,0±0,1
F	149	73	110	48	58	88±19	82±6
P	250	310	510	2750	428	850±470	250±10
Cl	101	100	100	100	100	100±0,2	340±40
Sc	1,5	2,8	6,1	2,7	5,2	3,6±0,9	3,7±0,2
Ti	790	610	1200	800	530	786±116	890±40
Cr	619	550	731	441	<50	468±126	17±1
Mn	11,3	22,1	107	32	49,3	44±14	71±0,5
Fe	0,17	0,96	0,88	0,43	0,45	0,58±0,15	Н.д.
Co	10,7	24,8	31	26	7,5	20,0±5	6,0±0,2
Ni	14,9	37,2	23,9	28,4	11,4	23,2±4,6	17±1
Cu	11,8	30,7	12,5	10,2	5,4	14,1±4,3	16±1
Zn	19,5	18,7	26,1	14,7	<5,0	15,8±4,4	28±2
Ga	8,8	14,4	13,2	27,3	5,3	13,8±3,7	6,0±0,2
Ga	8,8	14,4	13,2	27,3	5,3	13,8±3,7	6,0±0,2
Ge	2,5	2,8	1,5	1,4	<1	1,6±0,5	2,4±0,2
As	<10	<10	<10	<10	<10	<10	9,0±0,7
Se	15,4	26	<10	32,4	<10	14,8±6,6	1,6±0,1
Rb	0,25	12,5	6,4	0,08	3,9	4,6±2,3	18±1
Sr	99,1	276	256	1413	217	452±242	100±7
Y	6,1	3,4	8,6	5,8	5,7	5,9±0,8	8,2±0,5
Zr	98,4	124	121	85	37,3	93±16	36±3
Nb	4	7,5	6,5	4,3	1,9	4,8±1,0	4,0±0,4
Mo	2,6	2,9	3,7	3,6	6,1	3,8±0,9	2,1±0,1
Ag	0,05	0,037	0,008	0,019	0,07	0,04±0,01	0,10±0,016
Cd	0,07	0,093	0,021	<0,15	<0,15	0,04±0,02	0,2±0,04
In	0,18	0,028	<0,05	<0,05	<0,05	0,04±0,04	0,04±0,02
Sn	0,24	<1	<1	<1	<1	<1	1,4±0,1
Sb	0,24	1,6	0,49	1,1	0,54	0,78±0,24	1,0±0,09
Cs	0,09	0,34	1,3	0,24	0,5	0,50±0,2	1,1±0,12
Ba	87,8	144	151	538	157	216±82	150±20
La	7,9	3,9	11,1	11,5	5,17	7,9±1,5	11±1
Ce	17,9	7,9	19,6	20,4	9,6	15,1±2,6	23±1
Pr	2	0,87	2,3	2,3	1,04	1,7±0,3	3,4±0,2
Nd	6,2	3,1	8,3	7,8	5,1	6,1±0,9	12±1
Sm	1,5	0,2	1,26	1,1	0,87	0,98±0,22	2,2±0,1
Eu	0,09	0,07	0,07	0,03	0,24	0,10±0,04	0,43±0,02
Gd	0,83	0,33	0,71	0,62	1,49	0,80±0,19	2,7±0,2
Tb	0,07	0,06	0,03	0,02	0,13	0,06±0,02	0,31±0,02
Dy	0,57	0,12	0,52	0,13	0,81	0,43±0,13	2,1±0,1
Ho	0,07	0,04	0,06	0,03	0,21	0,08±0,03	0,57±0,04
Er	0,24	0,06	0,16	0,04	0,54	0,21±0,09	1,0±0,07
Tm	0,08	0,005	0,02	0,02	0,087	0,043±0,018	0,30±0,02

Yb	0,58	0,28	1,4	0,41	0,43	0,62±0,20	1,0±0,07
Lu	0,03	0,007	0,27	0,06	0,086	0,089±0,047	0,20±0,01
Hf	2,5	2,52	4,3	2,08	0,78	2,5±0,6	1,2±0,1
Ta	0,06	0,028	0,53	0,17	0,079	0,17±0,09	0,3±0,02
W	0,06	0,037	0,17	0,005	0,4	0,13±0,07	0,99±0,11
Au	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	Н.д.
Hg	0,016	0,019	0,019	0,014	0,014	0,018±0,003	0,10±0,01
Tl	0,02	0,04	0,02	0,002	0,088	0,033±0,05	0,58±0,04
Pb	1,6	1,6	0,6	0,48	3	1,5±0,5	9,0±0,7
Bi	0,23	0,31	0,22	0,3	0,25	0,26±0,02	1,1±0,1
Th	4,9	1,1	5,8	2,6	1,7	3,2±0,9	3,2±0,1
U	4,3	1,3	3,9	4,2	1	3,0±0,7	1,9±0,1
Ad, %	7,3	8,2	10,6	8,8	11	8,04±0,9	
N	20	4	9	8	1	42	

Примечание: * – по Ketrис, Yudovich 2009 [58]; N-количество проб

Таблица – 6 Содержание элементов-примесей в нижней пачке пластов углей разреза Аршановский, г/т

Элемент	Угольный пласт					Угольный кларк*
	17	18	18а	19	19а	
Li	13,87	6,82	5,20	3,50	4,40	14±1
Be	0	0,10	0,71	1,15	1,46	2,0±0,1
Na	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	н.д.
Mg	0,02	0,26	0,07	0,03	0,03	н.д.
Al	0,79	1,22	1,12	0,80	1,08	н.д.
Si	0,81	1,52	2,02	1,37	1,10	н.д.
K	0,02	0,03	0,06	0,02	0,01	н.д.
Sc	10,00	10,00	9,71	9,69	10,00	3,7±0,2
Ti	0,03	0,06	0,05	0,03	0,04	н.д.
Cr	3,74	6,18	6,79	6,18	2,46	17±1
Mn	12,67	363,98	97,50	51,11	9,18	71±0,5
Fe	0,10	3,00	0,66	0,48	0,24	н.д.
Co	33,56	21,34	12,26	2,65	9,13	6,0±0,2
Ni	13,11	14,94	15,59	2,34	7,09	17±1
Cu	3,33	7,34	7,05	3,14	3,09	16±1
Zn	5,73	14,60	13,15	9,76	8,29	28±2
Ga	3,89	2,90	3,23	2,13	3,42	6,0±0,2
Ge	1,96	0,87	1,92	0,39	1,79	2,4±0,2
As	0,81	1,53	1,81	1,87	0,00	9,0±0,7
Se	0,50	0,98	0,85	2,38	3,13	1,6±0,1
Rb	0,50	1,28	2,33	0,58	0,56	18±1
Sr	354,72	191,82	165,83	217,12	550,33	100±7
Y	4,64	4,08	3,69	3,30	5,96	8,2±0,5
Zr	160,87	35,42	41,20	27,05	35,87	36±3
Nb	6,06	1,51	2,03	1,86	1,48	4,0±0,4
Mo	6,33	3,47	5,34	5,72	2,29	2,1±0,1
Ru	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	н.д.
Ag	0,07	0,05	0,06	0,05	0,05	0,10±0,016
Cd	0,13	0,16	0,18	0,12	0,16	0,2±0,04
In	0,05	0,05	0,04	0,03	0,03	0,04±0,02
Sn	0,25	0,18	0,25	0,20	0,26	1,4±0,1
Sb	0,19	0,25	0,71	0,43	0,21	1,0±0,09
Te	0,25	0,23	0,16	0,15	0,16	н.д.
Cs	0,04	0,09	0,25	0,05	0,12	1,1±0,12
Ba	179,79	105,20	75,39	82,84	159,84	150±20
La	8,97	4,18	12,01	7,35	8,66	11±1
Ce	17,71	8,08	21,46	13,68	16,99	23±1
Pr	2,15	0,98	2,32	1,46	1,80	3,4±0,2
Nd	8,87	4,09	8,37	5,00	7,06	4,0±0,4
Sm	1,49	0,89	1,49	0,87	1,44	2,2±0,1

Eu	0,26	0,19	0,28	0,15	0,27	0,43±0,02
Gd	1,34	0,90	1,27	0,88	1,48	н.д.
Tb	0,18	0,14	0,15	0,12	0,21	0,31±0,02
Dy	0,85	0,68	0,72	0,63	1,13	2,1±0,1
Ho	0,19	0,19	0,13	0,12	0,22	0,57±0,04
Er	0,95	0,72	0,51	0,45	0,71	1,0±0,07
Tm	0,08	0,07	0,06	0,05	0,09	0,30±0,02
Yb	0,41	0,30	0,33	0,29	0,54	1,0±0,07
Lu	0,06	0,05	0,05	0,05	0,08	0,20±0,01
Hf	2,92	0,76	0,85	0,58	0,69	1,2±0,1
Ta	0,35	0,24	0,13	0,14	0,18	0,3±0,02
W	0,68	0,35	1,09	0,28	0,24	0,99±0,11
Au	0,07	0,02	0,02	0,03	0,03	н.д.
Hg	0,03	0,05	0,05	0,05	0,04	0,10±0,01
Tl	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,58±0,04
Pb	3,14	3,18	5,03	3,75	4,20	9,0±0,7
Bi	0,63	1,27	2,01	1,50	1,62	1,1±0,1
Th	0,74	1,06	1,3	1,4	1,7	3,2±0,1
U	0,74	1,06	1,26	1,20	1,70	1,9±0,1
N	2	4	12	24	15	

Примечание: * – по Ketris, Yudovich, 2009[58]; N-количество проб

Анализ средних содержаний редких элементов в углях одного стратиграфического уровня (черногорская свита) на Черногорском, Бейском месторождении и участка Аршановский указывают на значительную неравномерность их распределения (табл.№7). Угли расположенного вблизи Кузнецкого Алатау Черногорского месторождения существенно обогащены почти всеми исследованными редкими элементами по сравнению с углями Бейского, находящегося в центре Южно-Минусинской впадины.

Латеральная изменчивость в распределении редких элементов в Минусинском бассейне, как и в Кузбассе, также отчетливо увязывается с особенностями геохимии и металлогении структур обрамления. Ограниченные возможности для изучения площадного распределения элементов не позволяют провести комплексный анализ латеральной изменчивости. В общем случае для бассейна для одного стратиграфического уровня отмечается увеличение с юга на север содержания. Следует заметить, что такая тенденция изменения содержания элементов в изученных месторождениях хорошо коррелирует с близостью их к определенным геохимическим зонам. Близость участка Аршановский Бейского месторождения к южному обрамлению бассейна (Западный Саян)

обусловила накоплению здесь фемических элементов, а близость Черногорского месторождения к насыщению кислыми и субщелочными магматическими образованиями Кузнецкому Алатау – салических[56].

Таблица 7 . Среднее содержание элементов-примесей в углях черногорской свиты Минусинского бассейна.

Элемент	Участок Аршановский	Черногорское Месторождение	Бейское месторождение	Угольный кларк*
Li	6,8	9,1	7	14±1
Be	0,68	2,3	1,2	2,0±0,1
Sc	9,88	9,5	7,2	3,7±0,2
Mn	107	199	75,3	71±0,5
Co	15,79	20,1	25,9	6,0±0,2
Cu	4,79	9	22,1	16±1
Zn	10,30	28	23,3	28±2
Ga	3,1	3,7	2,0	6,0±0,2
Ge	1,39	6,1	3,0	2,4±0,2
Se	1,57	4,0	1,5	1,6±0,1
Rb	1,05	8,7	6,8	18±1
Sr	296	471	472	100±7
Y	4,33	10,9	6,1	8,2±0,5
Zr	60,0	64	48,4	36±3
Nb	2,6	5,8	1,8	4,0±0,4
Cd	0,15	0,09	0,18	0,2±0,04
Sb	0,36	1,2	0,7	1,0±0,09
Cs	0,11	0,9	0,6	1,1±0,12
Ba	121	108	167	150±20
La	8,23	15	8,5	11±1
Ce	15,6	23,5	28,8	23±1
Sm	1,24	2,1	1,7	2,2±0,1
Eu	0,23	0,62	0,69	0,43±0,02
Tb	0,16	0,42	0,61	0,31±0,02
Yb	0,37	1,28	0,79	1,0±0,07
Lu	0,06	0,45	0,23	0,20±0,01
Hf	1,16	3,3	2	1,2±0,1
Ta	0,21	0,26	0,12	0,3±0,02
Au	0,03	0,0033	0,0018	Н.д.
Hg	0,04	0,007	0,003	0,10±0,01
Th	1,0	2,6	2,4	3,2±0,1
U	1,2	1,4	2,8	1,9±0,1

Примечание: * – по Ketris, Yudovich, 2009;

4.2 Элементы примеси во вмещающих породах и партингах.

Углевмещающие породы представлены чередованием слоёв алевролитов, разномерных песчаников и гравелитов. Преобладающими в разрезе являются алевролиты, содержание которых достигает 63%. Крупномерные песчаники и гравелиты более характерны для нижней

подсвиты черногорской свиты и в составе верхней имеют незначительное распространение. Песчаники и гравелиты отличаются плохой сортированностью и окатанностью обломочного материала. Для пород характерна косая, волнистая и штриховатая слоистость. Цвет пород преимущественно серый и тёмно-серый. В резко подчиненном количестве встречаются карбонатные породы и прослои туфовых пород. Для участка Аршановский, как и для участка Чалпан, характерно относительно широкое по сравнению с Черногорским месторождением распространение карбонатных пород (преимущественно сидерита).

Вмещающие угли породы содержат тот же комплекс малых элементов, что и угли. Содержания их в основном возрастают в последовательности: известняки < песчаники и пески < алевролиты и алевриты < аргиллиты и глины. Однако для ряда элементов такая последовательность не всегда выдержана. В отдельных случаях содержания во всех типах вмещающих пород близки, в других, даже, наоборот, содержания элементов в песчаных породах выше глинистых[27].

Таблица № 8 Содержание ценных и токсичных элементов в углевмещающих породах и партингах угольных пластов разреза Аршановский пластов 15, 16', 16, 16а, 17'.

Элемент	алевролит	песчаник	сидерит	тонштейн	Кларк*
1	3	4	5	6	7
Be	17	<1	<1	<1	2,1
P, %	0,04	0,099	0,077	0,1	0,061
Sc	21	24	26,2	8,8	15
Ti,%	0,35	0,17	0,21	0,43	0,34
Cr	1100	100	1600	1086	150
Mn	417	2048	3500	362	670
Fe, %	3,53	16,7	23,7	4,3	4,06
Co	15,6	12,6	14,3	2,3	17
Ni	30	28	14	10	62
Cu	48	18	23	6	39
Zn	88	35	46	81	78
Ga	23	9,4	13	34	19
Ge	6,9	14,3	31,8	6	1,3
As	<10	<10	<10	<10	6,5
Se	<5	<5	<5	20,1	0,16
Rb	24	30	30	12	110
Sr	128	84	55	645	270
Y	19,5	24,8	19,3	22,9	26
Zr	135	65	46	98	160
Nb	5,7	4,4	2	7,5	12
Mo	3,1	<5	8	4	1,5
Ag	0,29	<0,5	0,78	0,16	0,13

Cd	<2	<2	<2	0,3	0,3
In	0,13	<0,5	<0,5	0,73	0,19
Sn	<20	<20	<20	<20	3,8
Sb	2,1	<1	1,3	0,4	1,2
Cs	1,1	2	2	0,1	4
Ba	264	184	205	281	510
La	16	8,2	12,3	46,9	32
Ce	35,1	21,3	23,3	97,7	63
Pr	4,1	1,2	2,7	10,9	8,7
Nd	18,9	14,1	12,1	41,9	29
Sm	2,2	1,1	3,9	7,4	5,7
Eu	1,1	<1	<1	1,5	1,3
Gd	3,2	<1	<1	7,4	6,2
Tb	0,71	<1	<1	0,75	0,89
Dy	3,8	1,7	5	4,5	4,8
Ho	0,67	1	1	0,82	1,6
Er	2,5	1,9	2,2	1,6	2,7
Tm	0,61	<1	<1	0,47	0,49
Yb	3	2	2,1	2	2,5
Lu	0,35	0,24	0,28	0,15	0,51
Hf	3,5	1,9	1,2	3,2	4,5
Ta	0,3	<0,5	<0,5	0,67	1,4
W	<5	<5	<5	<5	2,5
Au	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	6,1
Hg	0,049	0,024	0,029	0,159	0,068
Tl	<2	<2	<2	<1	0,77
Pb	<20	<20	<20	13	17
Bi	0,28	0,31	0,17	0,34	0,33
Th	4,5	1,7	1,9	19,3	9,3
U	6,8	6,8	4,5	18,3	2,5
Количество проб	6	1	3	9	

Примечание: * – по Григорьеву, 2003[16].

Таблица № 10 Содержание ценных и токсичных элементов в углевмещающих породах и партингах угольных пластов разреза Аршановский пластов 17, 18, 18а, 19а, 19

Элемент	алевролит	песчаник	аргиллит	тонштейн	Кларк*
Li	36,8	79,2	58,2	50,0	н.д.
Be	2,0	0,5	1,6	0,9	2,1
Na, %	0,4	0,0	0,1	0,1	н.д.
Mg, %	2,5	0,2	0,7	1,0	н.д.
Al, %	9,3	17,3	10,8	12,4	н.д.
Si, %	19,9	20,3	15,2	14,7	н.д.
P, %	0,3	0,0	0,0	0,1	0,061
K, %	1,4	0,3	0,6	0,3	н.д.
Sc	10,0	10,0	10,0	10,0	15
Ti, %	0,6	0,1	0,6	0,5	0,34
Cr	102,7	3,2	29,7	4,4	150
Mn	452,9	48,2	1331,3	589,9	670
Fe, %	3,4	1,1	8,8	4,0	4,06
Co	14,6	1,3	7,4	6,5	17
Ni	39,2	0,0	22,7	38,8	62
Cu	52,6	5,0	35,0	9,2	39
Zn	113,3	36,8	90,5	71,9	78
Ga	22,4	20,2	22,5	22,9	19
Ge	1,4	0,3	1,3	0,7	1,3
As	6,2	0,0	4,3	45,3	6,5
Se	8,2	10,3	5,8	7,1	0,16
Rb	56,2	12,4	22,9	9,3	110

Sr	1635,0	68,1	55,0	85,9	270
Y	24,6	4,1	22,1	21,3	26
Zr	113,5	19,3	90,2	88,9	160
Nb	11,4	0,8	8,3	8,2	12
Mo	2,3	4,4	2,6	3,6	1,5
Ru	0,0	0,0	0,0	0,0	н.д.
Ag	0,3	0,1	0,2	0,2	0,13
Cd	0,6	0,4	0,7	0,8	0,3
In	0,1	0,0	0,1	0,1	0,19
Sn	2,0	1,2	1,9	2,0	3,8
Sb	1,0	1,1	0,6	0,6	1,2
Te	0,1	0,3	0,1	0,2	н.д.
Cs	4,1	0,8	2,1	0,4	4
Ba	984,9	63,7	193,9	212,9	510
La	30,1	25,3	27,9	45,8	32
Ce	62,5	58,4	64,9	106,1	63
Pr	7,5	6,1	8,1	12,4	8,7
Nd	28,9	19,5	30,1	43,3	29
Sm	6,0	3,4	6,5	8,2	5,7
Eu	1,4	0,4	1,4	1,6	1,3
Gd	6,4	2,5	6,2	7,4	6,2
Tb	0,9	0,3	0,9	0,9	0,89
Dy	5,1	1,3	4,5	4,2	4,8
Ho	1,0	0,2	0,8	0,8	1,6
Er	2,7	0,5	2,5	2,3	2,7
Tm	0,4	0,1	0,4	0,3	0,49
Yb	2,4	0,4	2,3	2,0	2,5
Lu	0,4	0,1	0,4	0,3	0,51
Hf	2,8	1,4	2,3	3,0	4,5
Ta	1,2	0,2	1,0	1,4	1,4
W	0,0	0,0	0,0	0,0	2,5
Au	0,1	0,1	0,1	0,1	6,1
Hg	0,3	0,1	0,3	0,2	0,068
Tl	17,4	24,0	16,4	18,7	0,77
Pb	5,5	9,6	6,6	7,5	17
Bi	0,2	0,4	0,3	0,3	0,33
Th	8,6	31,0	7,6	16,9	9,3
U	9,9	5,6	17,3	19,9	2,5
Количество проб	7	1	8	8	

Примечание: * – по Григорьеву, 2003[16].

Средние содержания химических элементов в литологических разностях углевмещающих пород приведены в таблицах 9, 10. В расчеты включены алевролиты, алевропесчаники, а также распространенные маломощные внутрипластовые прослои туффитов (тонштейнов) и карбонатных пород.

Углевмещающие породы представлены чередованием слоёв аргиллитов, алевролитов и разнозернистых песчаников. Преобладающими в разрезе являются алевролиты, содержание которых достигает 63%. Крупнозернистые песчаники и гравелиты более характерны для нижней

подсвиты черногорской свиты и в составе верхней имеют незначительное распространение. Песчаники и гравелиты отличаются плохой сортированностью и окатанностью обломочного материала. Для пород характерна косая, волнистая и штриховатая слоистость. Цвет пород преимущественно серый и тёмно-серый. В резко подчиненном количестве встречаются карбонатные породы и прослои туфовых пород. Для участка Аршановский I, как и для участка Чалпан, характерно относительно широкое по сравнению с Черногорским месторождением распространение карбонатных пород (преимущественно сидерита).

Средние содержания химических элементов в литологических разностях углевмещающих пород приведены в таблице 9, 10. В расчеты включены аргиллиты, алевролиты, песчаники, а также распространенные маломощные внутрипластовые прослои туффитов (тонштейнов) и карбонатных пород.

Карбонатные (сидеритовые) горизонты и линзы в угольных пластах богаты железом и марганцем. Повышенные содержания в них Zn, As, Se и Mo подчеркивает гидрогенную природу их формирования. Сидеритовые горизонты чаще всего представляют собой образования, сформировавшиеся на границе угля и вмещающей породы или на границе угля и внутрипластового партинга. Имеются и самостоятельные линзы сидерита. Сидеритовые горизонты бедны элементами-примесями. Помимо железа в них повышено содержание магния, кальция, марганца и, иногда, цинка, мышьяка, селена и молибдена.

Сидерит считается самым лучшим индикатором пресноводных бессульфатных или (малосульфатных) обстановок угленакопления[52]. Часто он ассоциирует с вивианитом, что объясняется сходными условиями их формирования: около нейтральный pH, низкий Eh и самое главное – низкое содержание сульфидиона, препятствующее замещению их пиритом. В обоих минералах возможна примесь марганца[52]. Согласно тем же данным,

магниевого и кальциевого сидериты – образования эпигенетические, связанные с наложенными процессами.

Углевмещающие породы и партинги терригенного состава (песчаники, алевролиты, аргиллиты) в целом обогащены по сравнению с кларком для осадочных пород литием, селеном, молибденом кадмием и ураном. При этом они обеднены хромом, марганцем, кобальтом, никелем, редкими элементами-гидролизатами (Y, Zr, Hf, Nb), Sn и Tl.

5. Закономерности распределения элементов примесей в угольных пластах и партингах.

Колонка любого угольного пласта фиксирует неоднородности двух типов: седиментационные и диагенетические.

Первые порождаются сингенетическими процессами смены фаций в последовательности: аллювиальные или озерные (формирование осадков почвы торфяного пласта) => болотные (формирование самого торфяного пласта) => аллювиальные, озерные или морские (формирование осадков кровли пласта). Вторые возникают уже после захоронения торфяного пласта под осадками кровли и обусловлены отчасти привнесением вещества (просачиванием вод разной солености через слабоуплотненную кровлю в торфяной пласт), отчасти его перераспределением в вертикальном профиле пласта.

Вещественным выражением седиментационных неоднородностей является изменение зольности в колонке пласта: очень часто прикровлевые и припочвенные пачки угольных пластов более зольные, чем уголь в средней части пластов. Отражением диагенетической неоднородности становится зональное распределение в колонке угольных пластов серы, сульфидных и карбонатных конкреций[17].

Эти данные показывают, что приконтактовые пачки углеобразующего торфяного пласта гораздо лучше снабжались растворенным сульфатом, чем его средняя часть.

Зональное распределение в колонке пласта характерно не только для серы, но и для большинства редких элементов (РЭ), особенно для лучше изученного германия.

Закон зильберминца

Явление зонального распределения Ge (в данной работе германий рассматривается как наиболее изученный элемент в углях) в колонках угольных пластов с накоплением его в контактовых зонах (припочвенных и прикровлевых пачках, а также в пачках возле внутрислоевых прослоев породы — партингов) впервые было описано в 1936 г. в работе В. А. Зильберминца и его коллег для углей Донецкого бассейна [19].

Следует подчеркнуть, что случаи позднеэпигенетического обогащения краевых зон угольных пластов должны быть исключены из рассмотрения ввиду их очевидной локальности, несовместимой с глобальным проявлением "закона Зильберминца", безусловно связанного с самим процессом углеобразования. К таким случаям относятся, например, детально изученное гипергенное обогащение ураном рыхлых и молодых каменных углей Запада США, для которых установлены источники урана, выявлены формы переноса его в грунтовых водах, промоделированы процессы связывания урана углем [46].

Изучив характер распространения, Юдович Яков Эльевич, предложил 5 моделей (Рисунок - 6).

Модель 1. Однородный по зольности и петрографическому составу угольный пласт с одинаковыми породами в почве и кровле. Эта модель самая простая и служит исходной для всех остальных. Феномен контактового обогащения ничем не осложнен, мощности контактных зон у кровли и почвы примерно одинаковы. Содержание Ge в угле примерно пропорционально логарифму расстояния пробы от контакта с почвой или кровлей [53].

Модель 2. То же, что и 1, но состав пород почвы и кровли не одинаковый (например, кровля песчаная, а почва глинистая). В этом случае можно ожидать несимметричности контактового обогащения.

Модель 3. То же, что и 1, но пласт содержит глинистый партинг, возле которого возникают дополнительные (внутрипластовые) контактные зоны. Обычно они тем мощнее, чем толще партинг, и, как правило, несимметричны: над партингом выражены резче, чем под ним.

Модель 4. То же, что и 1, но пласт неоднороден по петрографическому составу: в нем имеется пачка блестящих малозольных углей с повышенными содержаниями Ge, что осложняет германиевый профиль "щумом", не имеющим отношения к положению пробы в колонке пласта.

Модель 5. То же, что и 1, но и сами контактные зоны неоднородны. Например, в прикровлевой зоне чередуются пачки угля разной зольности и разного петрографического состава, что ведет к усложнению германиевого профиля.

Модель 6. Сочетание всех вариантов в одном пласте, приводящее в итоге к наиболее сложному распределению Ge в колонке.

В любом угольном бассейне, а нередко даже в пределах одного месторождения можно без труда выявить все перечисленные выше варианты контактового обогащения.

Закономерности распределения ЭП в угленосных отложениях в целом рассматриваются на трех масштабных уровнях:

1) локальные закономерности — распределение ЭП в разрезе и по площади отдельных угольных пластов;

2) бассейновые закономерности — распределение ЭП в стратиграфическом разрезе и по площади распространения формаций, связь металлогении с метаморфизмом и другими бассейновыми факторами;

3) регионально-формационные закономерности (на территории Российской Федерации) — влияние геоструктурного положения, металлогении регионов и других региональных факторов на металлогению угленосных формаций и эволюция металлогении во времени на территории России.

Так как мы оцениваем один участок Бейского месторождения закономерность распространения ЭП, будет рассмотрена на локальных участках отдельных угольных пластов.

Закономерности распределения элементов в угольных пластах являются одним из основных факторов, определяющих методику разведки и оценки редкометального оруденения углей. Поэтому были достаточно хорошо изучены для Ge и U, подлежащих промышленной оценке, и значительно хуже для других элементов.

Проведенные исследования фоновых содержаний ряда элементов установили:

- Приуроченность повышенных содержаний к приконтактовым зонам прикровельным и припочвенным частям угольных пластов и внутрипластовых породных прослоев;

- Возрастание содержаний элементов с уменьшением мощности угольных пластов и особенно в угольных включениях в породах угленосной толщи;

- Связь концентраций с литологическим составом пород кровли, внутриформационными размывами, зонами расщепления тектонической нарушенности и окисления угольных пластов;

- Связь с фаціальными условиями накопления (формированием торфяников низинного или верхового типа) и, как следствие, с зольностью или петрографическим составом углей[54].

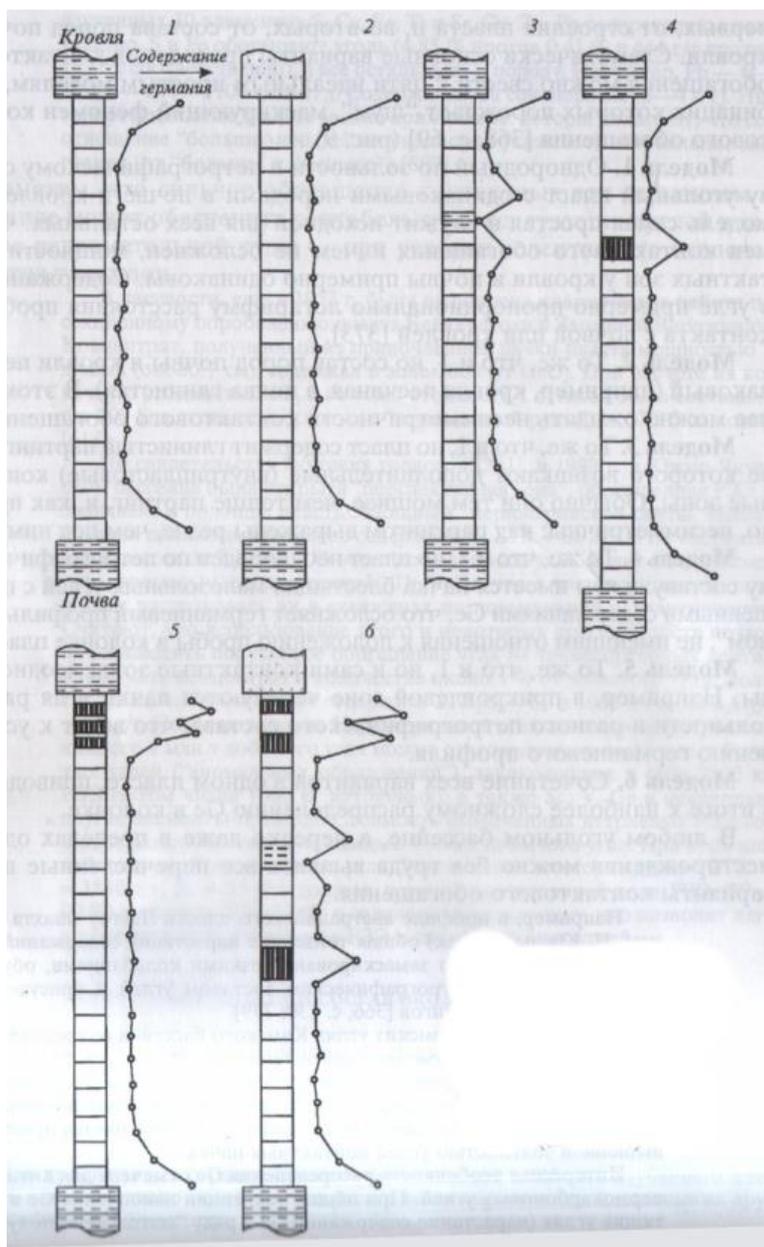


Рисунок - 6 Феномен контактового обогащения угольных пластов германием («Закон Зильберминца»)[54].

Для локально-высоких концентраций установлена связь обогащенных зон с зонами тектонических нарушений, с локальными изменениями морфологии угольных пластов и подстилающих пород, с контактами геохимически различных горизонтов, с контактами зон современного или древнего пластового окисления.

Изучения концентрации ЭП в угольных пластах Бейского месторождения участок Аршановский позволяет выделить ряд наиболее характерных типов их распределения в разрезе пластов.

Маломощный пласт 16' содержит большие концентрации хрома. В верхней части разреза (прикровельная часть) аномалия составляет до 967 г/т. Аналогичная ситуация в нижней части разреза (припочвенная часть) 871 г/т. В центре разреза значительно уменьшается концентрация хрома менее 50 г/т. Хром (Рисунок - № 7) сконцентрирован в прикровельно и припочвенном пространстве что соответствуют модели №1 закону «Зильберминца».

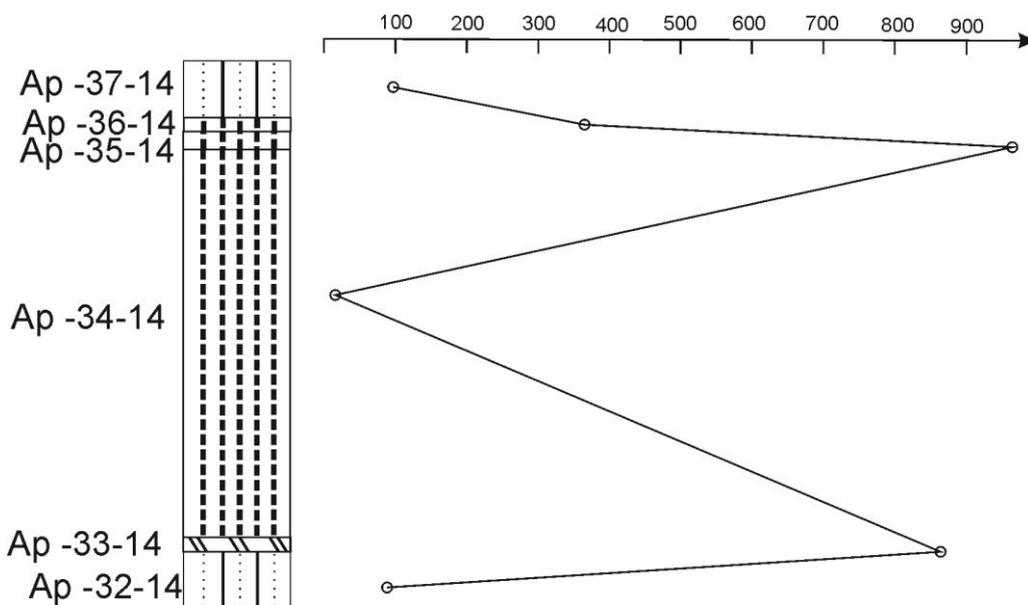


Рисунок - 7 Распределение Cr в вертикальном профиле пласта 16', г/т.

Распределение кобальта в пласте 16' неравномерное (Рисунок - № 8). Выделяются аномалии в верхней и нижней части разреза. Аномалии составляют 20 г/т. И 40 г/т.

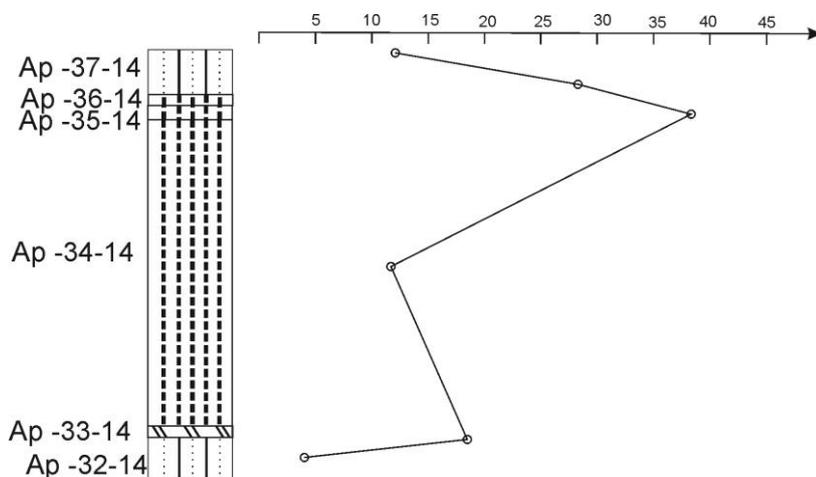


Рисунок - 8 Распределение Co в вертикальном профиле пласта 16', г/т.

Пласт 16 выделяется аномалиями хрома, кобальта и марганца (рис.9). В разрезе пласта распределение Cr неравномерно. Максимальные концентрации содержит верхняя часть разреза. Накопление хрома происходит прикровельных пробах 3144 г/т.

Накопление кобальта в пласте 16 (Рисунок - 10) концентрируется в верхних частях разреза, также небольшие аномалии представлены в нижней части разреза.

Контрастная аномалия Mn представлена в нижней части разреза 16 составляет свыше 4088 г/т.

В пласте 16а содержатся следующие аномалии ЭП: галлий, селен и стронций (Рис.12, Рисунок - 13, Рис.14) Все три элемента имеют возможные промышленно значимые концентрации.

В вертикальном профиле галлий, селен и стронций распределяется в подтонштейновом пространстве. Возможно, привнос пепла и сконцентрировал столь большие аномалии галлия.

В пласте 17 выделяют следующие аномалии; Co, Sr, Zr, Mo, Nb, Hf.

Кобальт в пласте распределен неравномерно (Рис 15). Аномально высокие концентрации содержит прикровельное пространство. В пробе 2-17-15 содержание 48 г/т, что в 6 раз выше кларковых показателей.

Аномально высокие содержания в пробе 3-17-15. Содержание в 88 раз выше кларковых 8876 г/т.

Аномалии циркония распространены в прикровельной части пласта (Рисунок - 17). Содержание до 515 г/т. В средней части пласта содержание в пределах от 25-75 г/т. Так же в припочвенной части пласта возрастает количество элемента свыше 100 г/т. Кларк по Sr 36 ± 3 [58].

Пласт 18 имеет аномалии по следующим элементам Mn и Co.(Рис 18, 19)

Кобальт в пласте развит равномерно. Повышенное содержание по всему участку пласта. Превышает значение 20 г/т.

Марганец в свою очередь проявляет накопление на прикровельной и припочвенной части. Высокие аномалии превышают 3800 г/т. В центральной части пласта содержания минимальны.

Пласт 18а Обогащен двумя ЭП. Стронций и марганец.

Высокие концентрации Sr имеет в притонштейновом пространстве до 130 г/т. Так же встречаются аномалии в центре разреза до 300 г/т.

Марганец в разрезе пласта 16 (рис.11) ведет себя не однородно. В пробе 5-18а-15 обнаружена высокая концентрация до 5,2 кг/т. Так же возможен привнос марганца из тонштейнов.

Пласт 19 обогащен следующими ЭП;

Стронций в угольном пласте встречается в припочвенном пространстве до 400 г/т. Кларк 100 г/т. Молибден в разрезе пласта ведет себя неоднородно. В центральной части пласта содержание повышается до 21,4 г/т. К тонштейнам аномалии привязать невозможно, так как содержание в них равно среднему значению по пласту 19.

Пласт 19а имеет следующие аномалии.

Для урана в целом установлены основные закономерности накопления и распределения его на месторождении. В пределах изученных пластов Аршановского месторождения высокое содержание урана характерно, для обогащенных вулканногенным материалом (тонштейнами) пластов. (РИС.

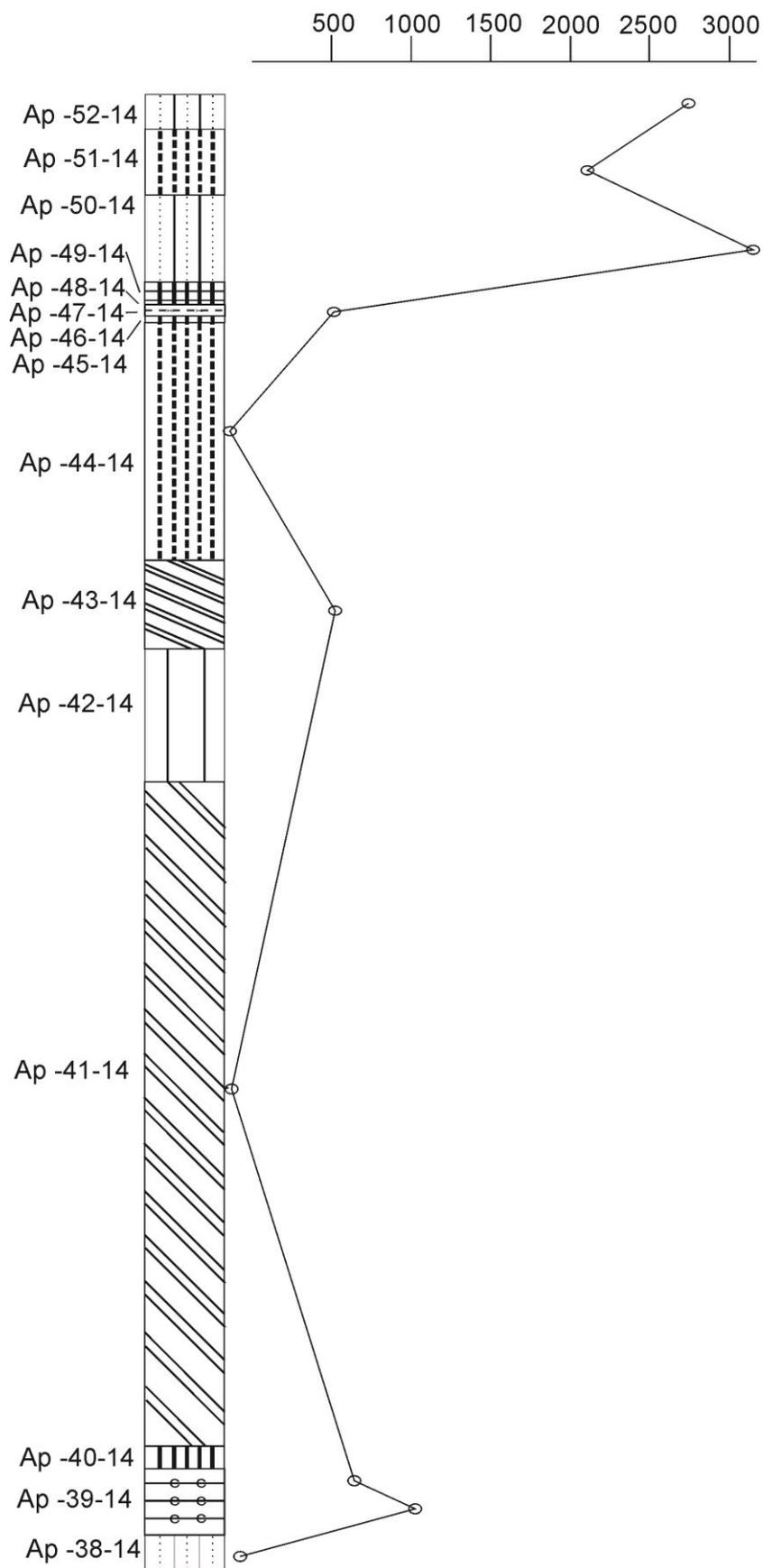


Рисунок - 9 Распределение Sr в вертикальном профиле пласта 16, г/т.

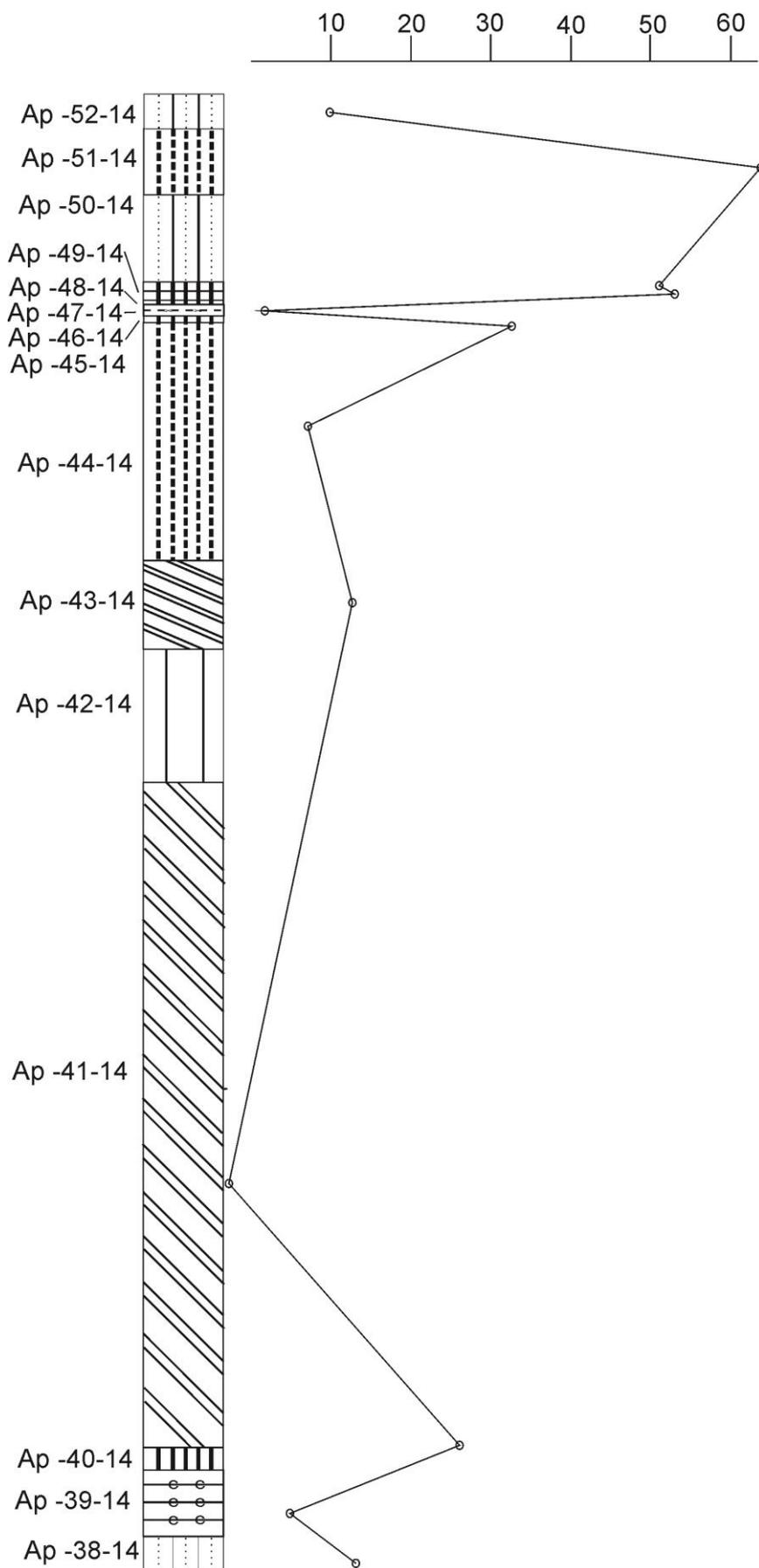


Рисунок - 10 Распределение Co в вертикальном профиле пласта 16,

Г/т.

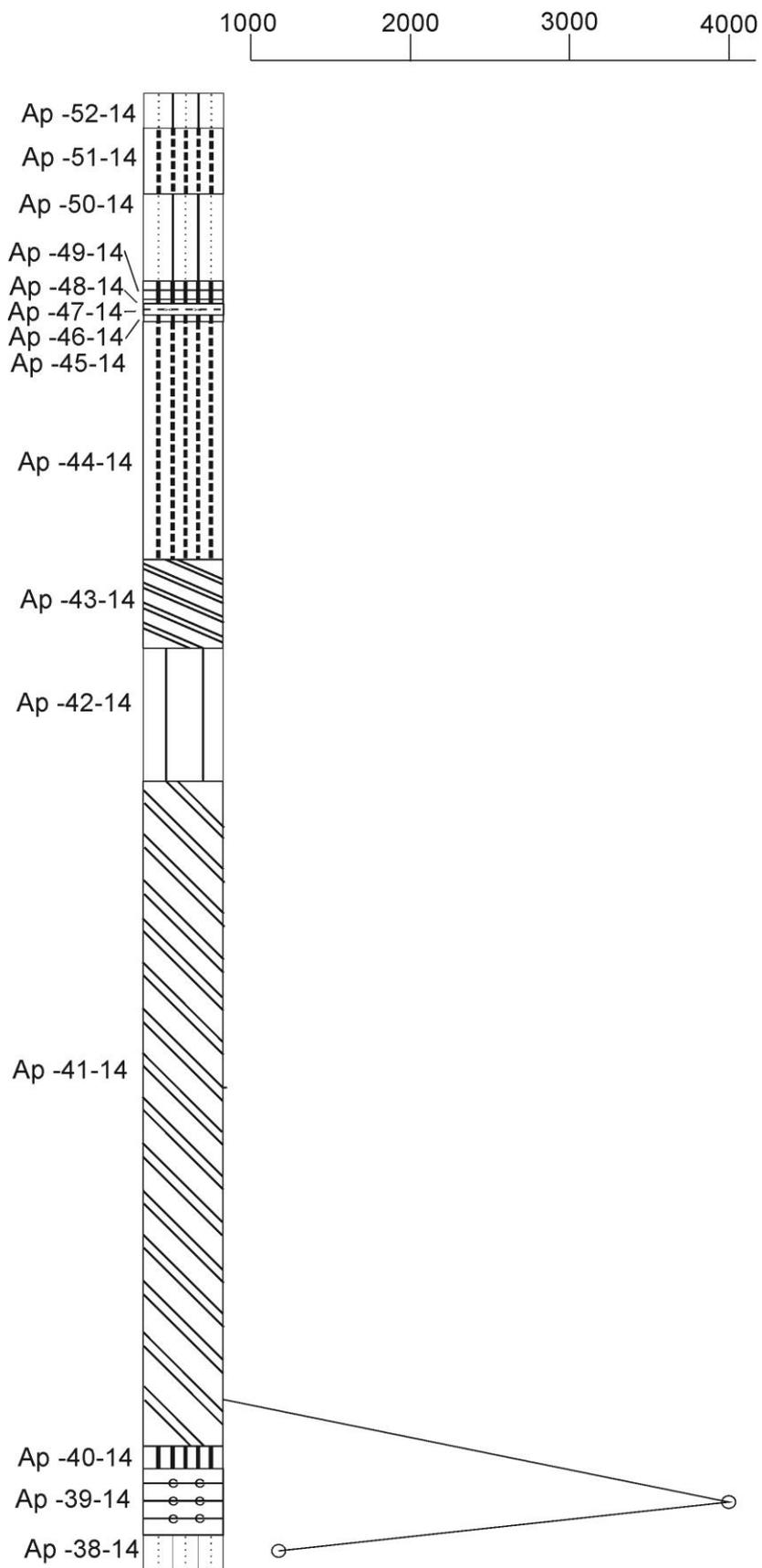


Рисунок - 11 Распределение Mn в вертикальном профиле пласта 16,

Г/Т.

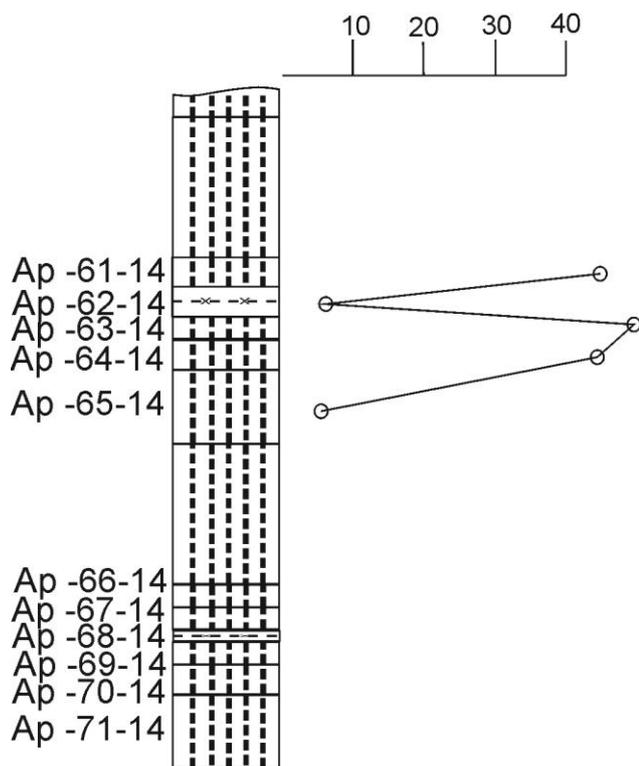


Рисунок - 12 Распределение Ga в вертикальном профиле пласта 16а,

г/т.

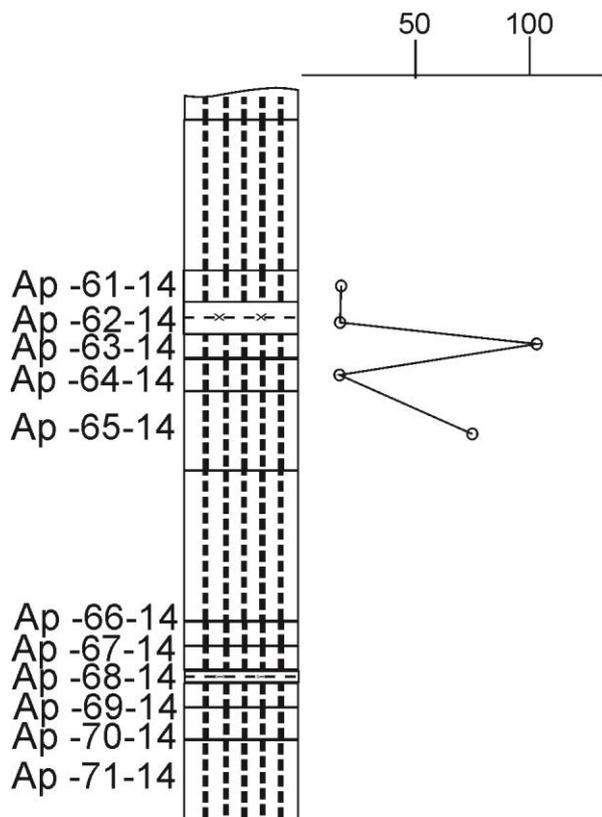


Рисунок - 13 Распределение Se в вертикальном профиле пласта 16а,

г/т.

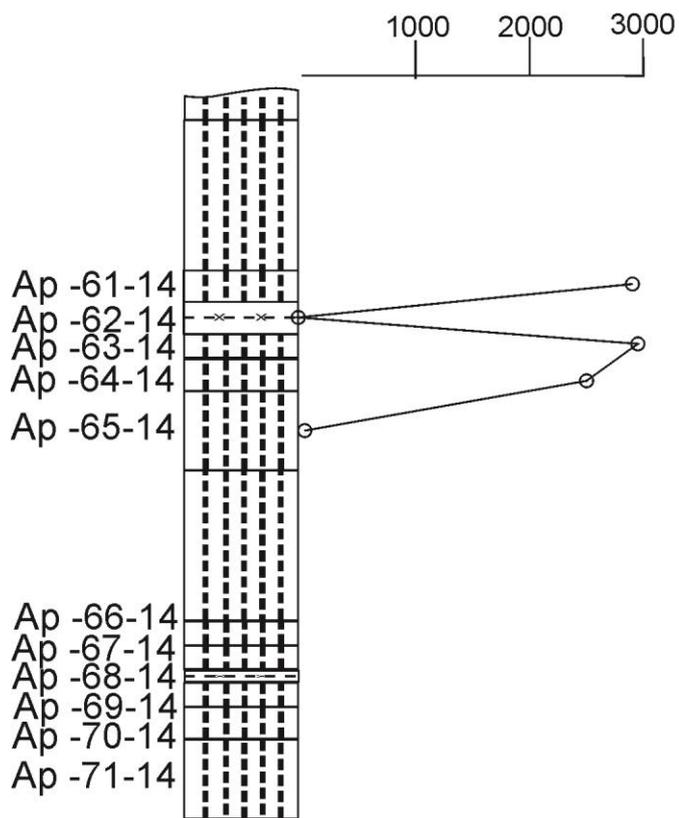


Рис.14 Распределение Sr в вертикальном профиле пласта 16а, г/т.

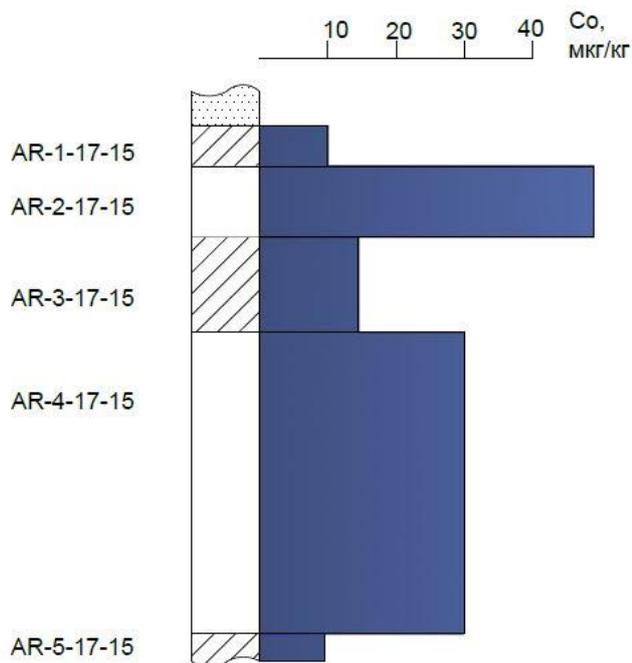


Рис.15 Распределение Co в вертикальном профиле пласта 17, г/т.

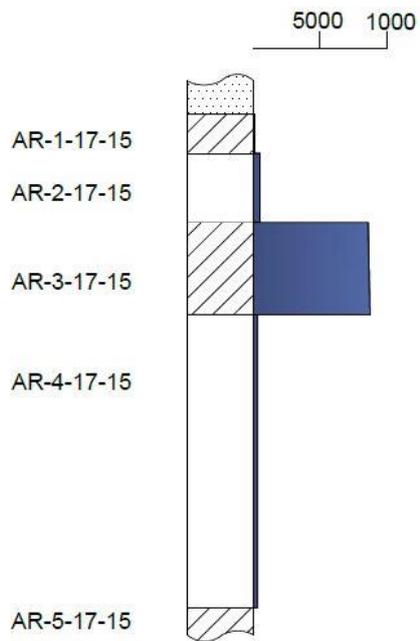


Рисунок - 16 Распределение Sr в вертикальном профиле пласта 17, г/т.

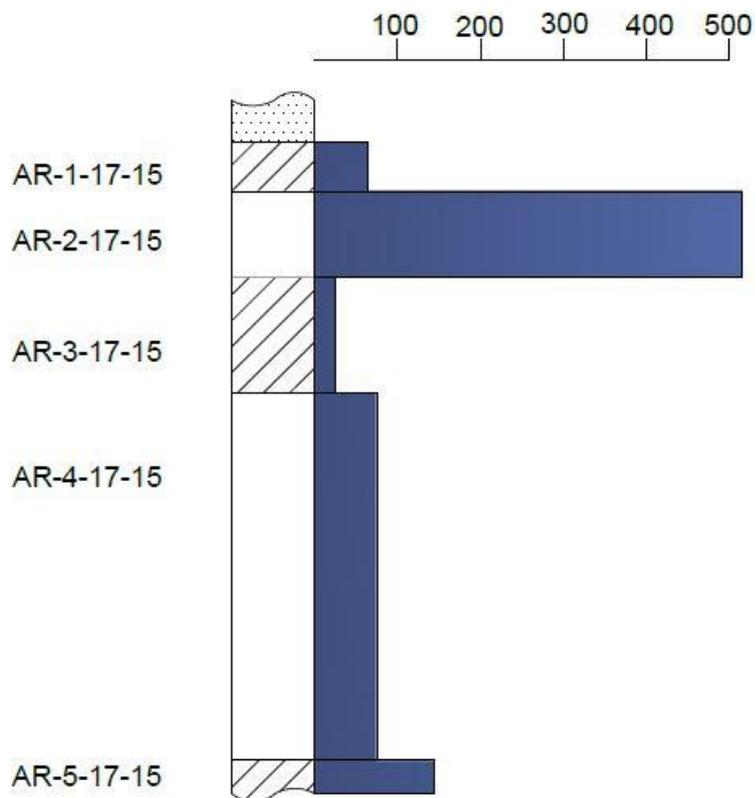


Рисунок - 17 Распределение Zr в вертикальном профиле пласта 17, г/т.

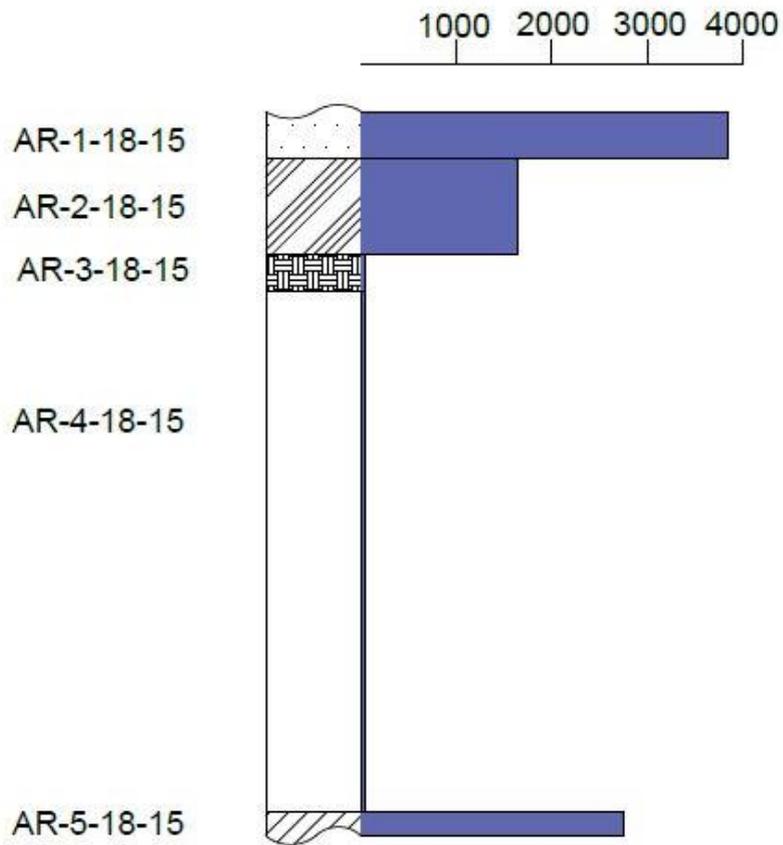


Рисунок - 18 Распределение Mn в вертикальном профиле пласта 18, г/т.

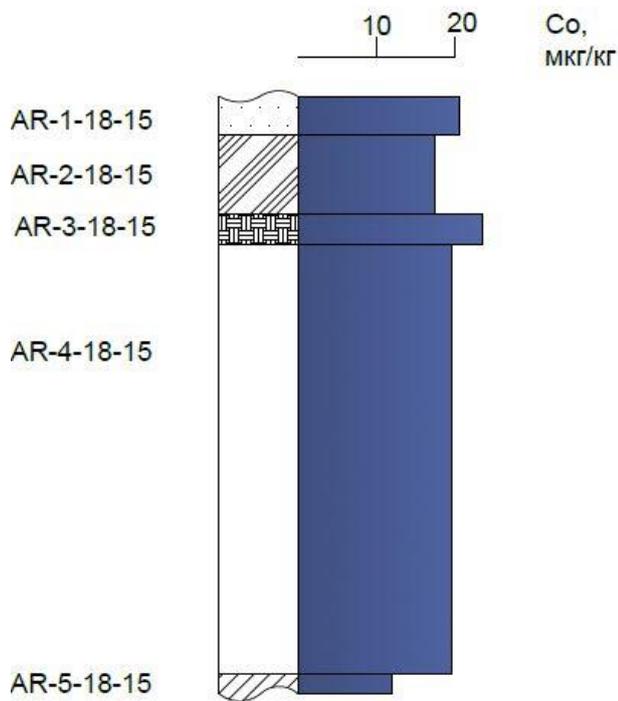


Рис.19 Распределение Co в вертикальном профиле пласта 18, г/т.

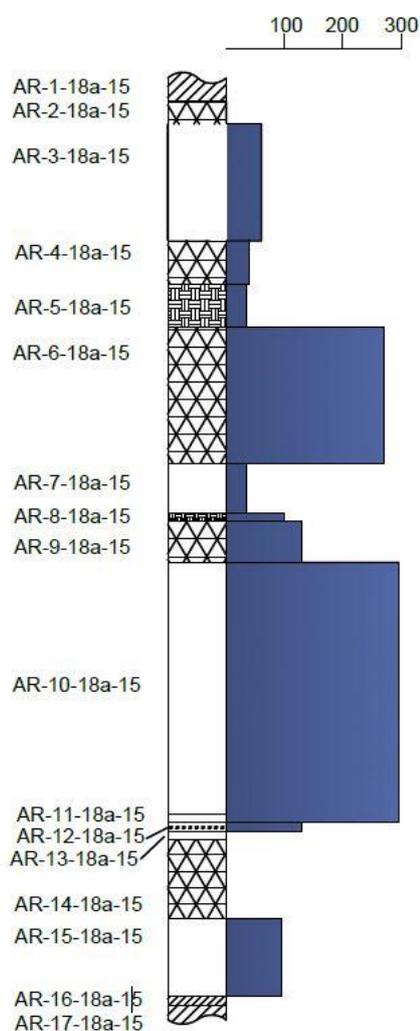


Рисунок - 20 Распределение Sr в вертикальном профиле пласта 18, г/т.

Кобальт аномален в припочвенном и прикровельном пространстве. Так же повышенное содержание возможно из-за тонштейнов. Стронций распространен крайне неравномерно. Максимальные содержание в верхней части разреза достигают до 1 кг/т. Аномалии связанные с тонштейнами отсутствуют. Высокая концентрация присутствует в центральной части разреза (свыше 1500 г/т.).

Уран в углях исследован более детально, чем большинство других ЭП. Уран на участке Аршановский распространен не равномерно. В пачке из пластов 15, 16а, 17 и 16' концентрация урана повышена в трех пластах 15, 16 и 16а. Так как в 15 пласте проанализирована одна проба, то становится невозможным определить правильность распределения урана на данном участке.

Присутствие урана в пробах можно привязать к тонштейнам или околотонштейновым пространством, так в пласте 16а (Рис.22) В нижних угольных пластах содержание урана заметно ниже. Так же повышенное содержание урана наблюдается на прикровельных и припочвенных участках пласта (Рисунок - 21).

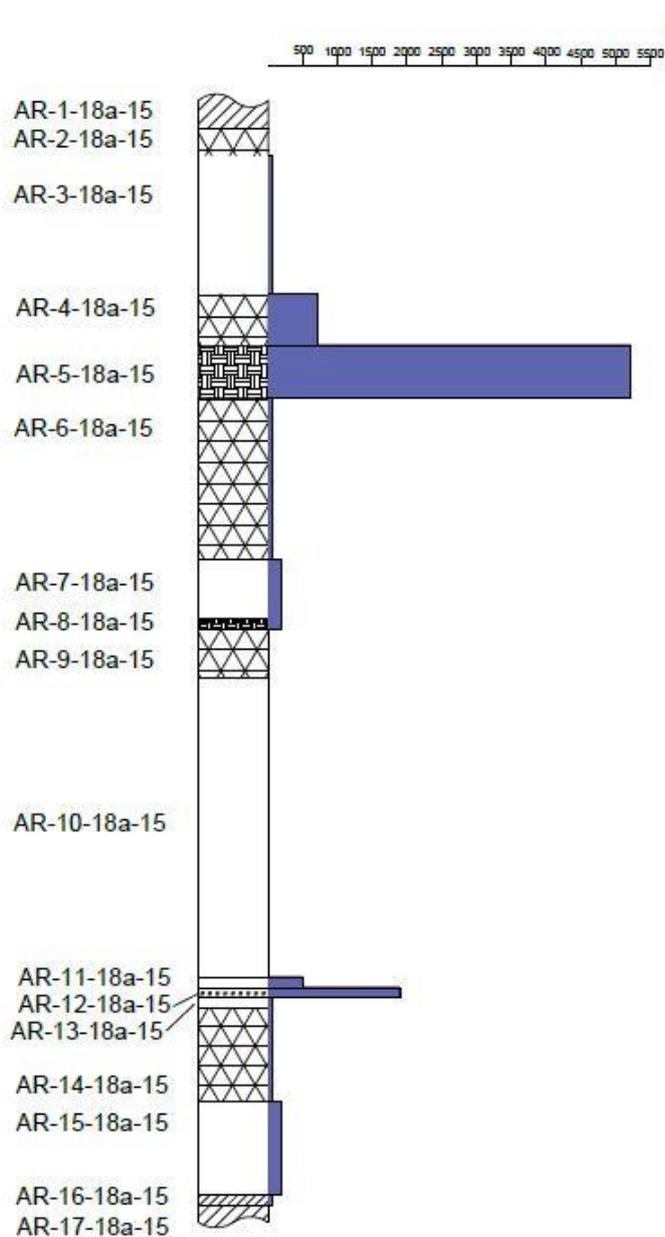


Рисунок - 21 Распределение Mn в вертикальном профиле пласта 18,

Г/Т.

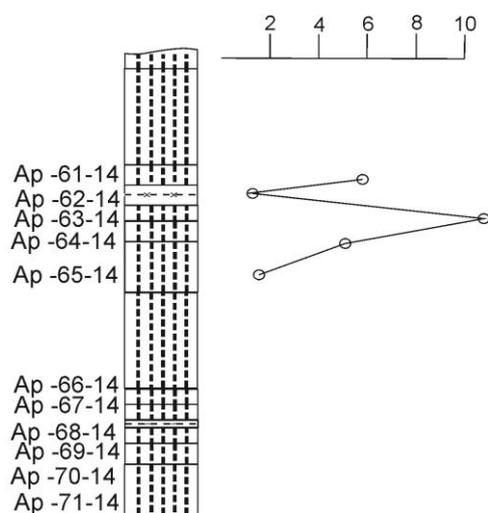


Рисунок - 22 Распределение U в вертикальном профиле пласта 16а, г/т.

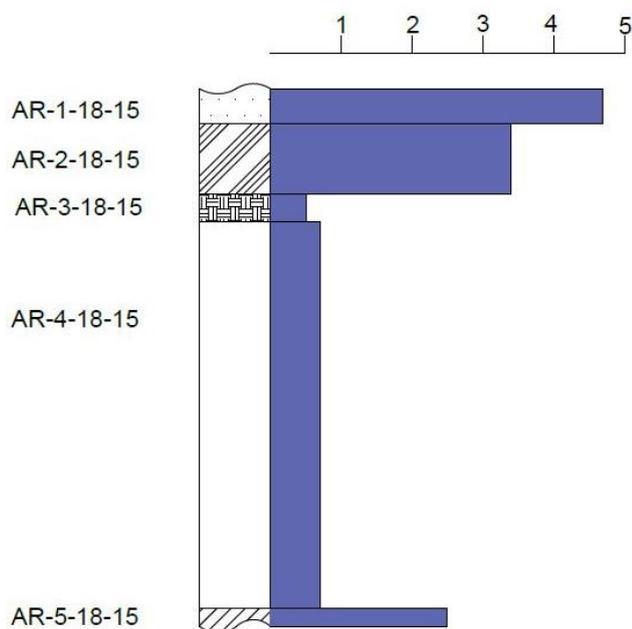


Рисунок - 23 Распределение U в вертикальном профиле пласта 18, г/т.

Уран часто формирует повышенные концентрации в приконтактовых участках пластов: в прикровельных и припочвенных зонах (Рис 23,24,25).

Источником радиоактивных элементов при формировании угленосных отложений на Аршановском участке, вероятно, был не только пепловый материал, но и вулканногенно-пирокластические породы нижнего карбона, подстилающие угленосные толщи и, конечно, насыщенные кислыми интрузивными и эффузивными образованиями складчатого обрамления бассейна.

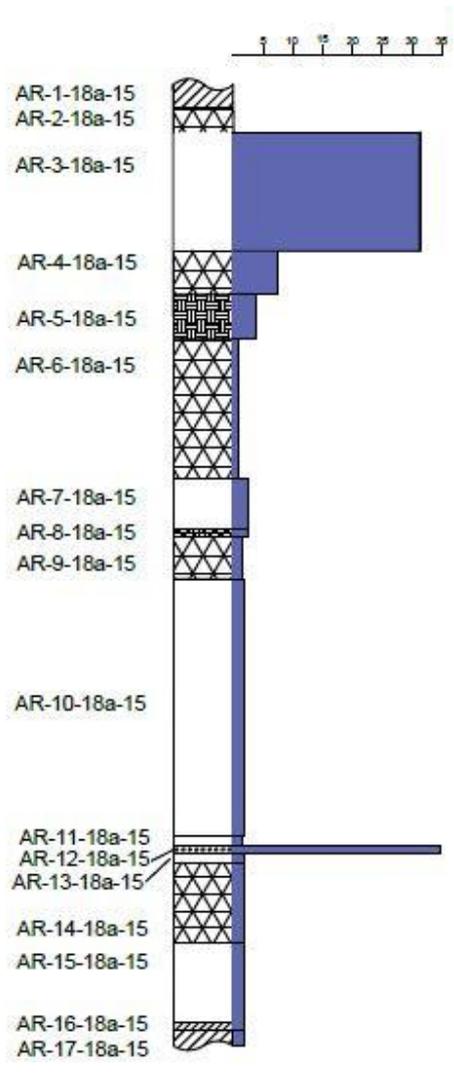


Рисунок - 24 Распределение U в вертикальном профиле пласта 18а, г/т.

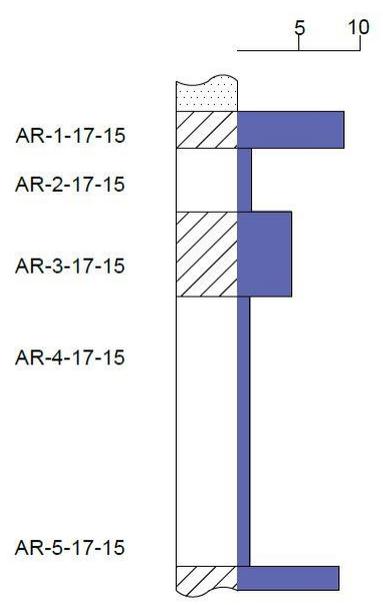


Рисунок - 25 Распределение U в вертикальном профиле пласта 17, г/т.

Необходимость изучения ртути в углях обусловлена ее высокой токсичностью и способностью легко возгоняться в результате термического воздействия. Распределение ртути в разрезе угленосных отложений в среднем по пластам относительно выдержанное (Рис 26). Часто на разрезе отмечаются локальные всплески аномальных концентраций(Рис).

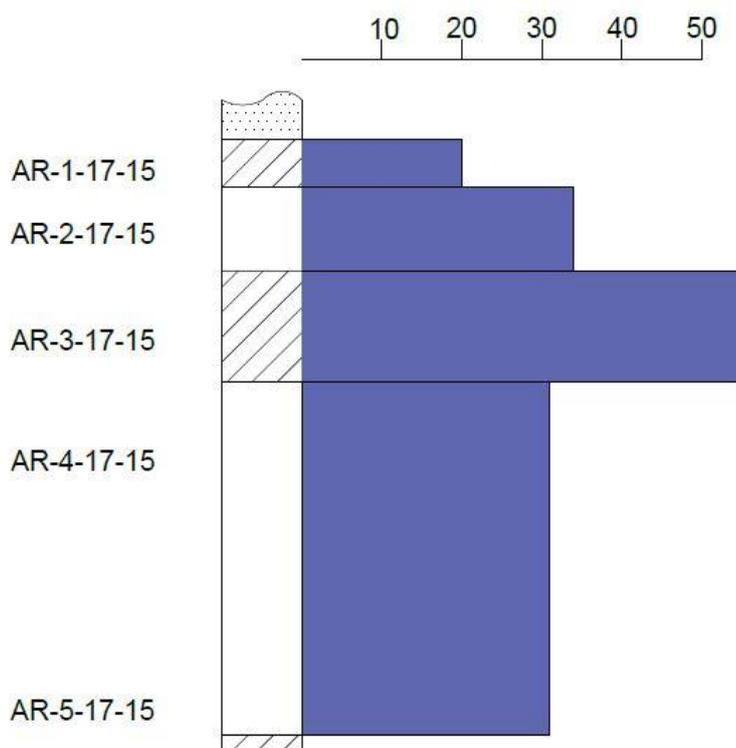


Рисунок - 26 Распределение Hg в вертикальном профиле пласта 17, мг/кг.

Наличие повышенных содержаний ртути часто связывают с присутствием сульфидов либо прослоями глинистых пород и туффитов.

Источником ртути в углях служат грунтовые воды или содержание туффового материала, предполагает возможность привноса ртути в результате пеплопадов (Рисунок - 27).

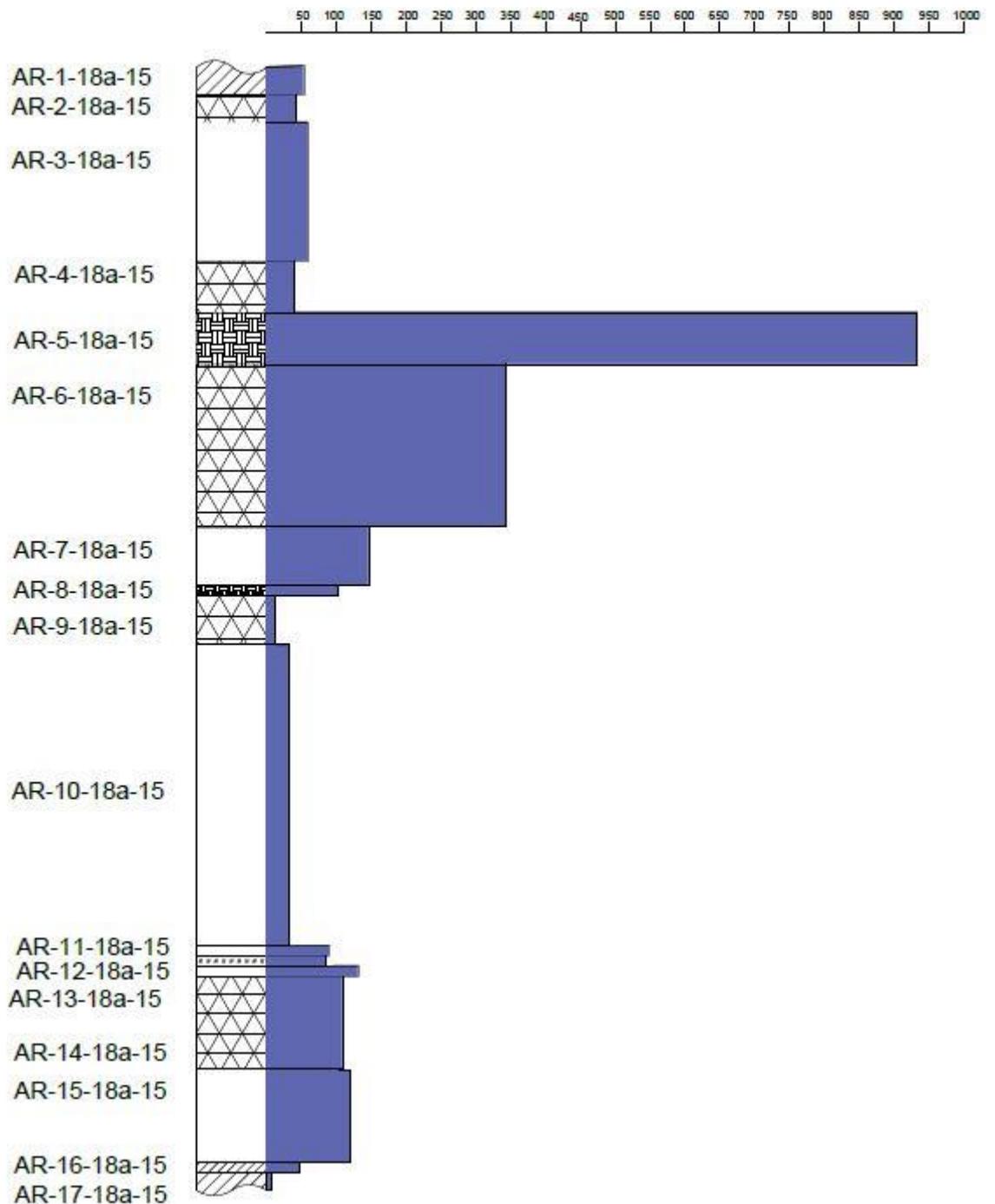


Рисунок - 27 Распределение Hg в вертикальном профиле пласта 18а,
г/т

Распределение Cr в конкретном угольном пласте контролируется зольностью, а также положением пробы в колонке пласта. Менее сильным фактором является петрографический состав угля (его влияние часто маскируется более сильным влиянием зольности). Основным носителем Cr служит аллогенная кластогенная зола (глинистое вещество и акцессорные

хромшпинелиды), а основным концентратом — аутигенная сорбционная зола.

Отличается в целом для верхних пластов резко повышенными содержаниями, превышающими «порог токсичности». Учитывая, что в углях отмечено высокое содержание железа и кобальта, можно предположить, что источником его накопления были гипербазитовые интрузии из обрамления бассейна, распространенные в Западном Саяне.

В пластах нижней пачке содержание минимально по сравнению с верхней пачкой пластов. (Рисунок - 28)

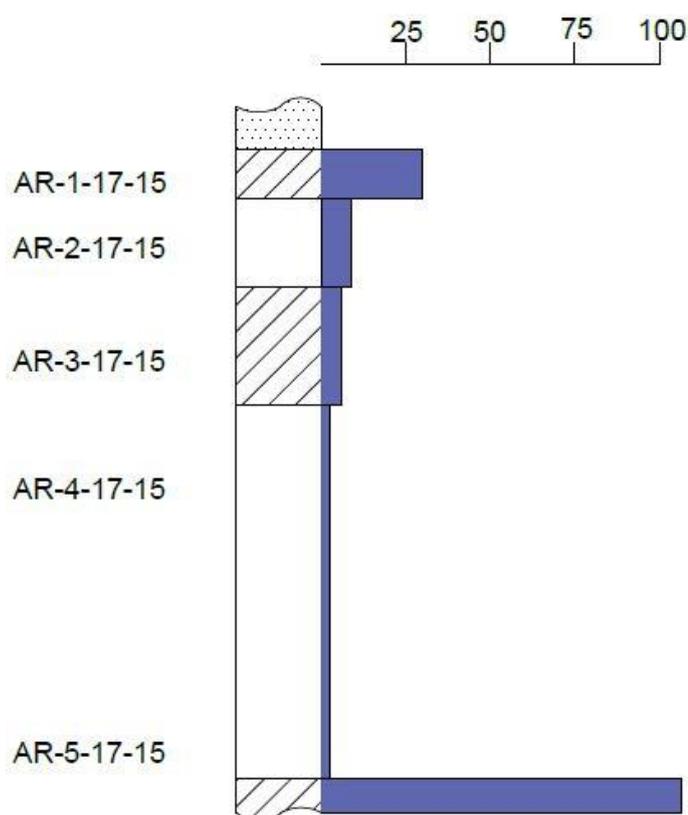


Рис.28 Распределение Cr в вертикальном профиле пласта 17, г/т.

Хром часто формирует повышенные концентрации в приконтактных участках пластов: в прикоровельных и припочвенных зонах (Рисунок - 29).

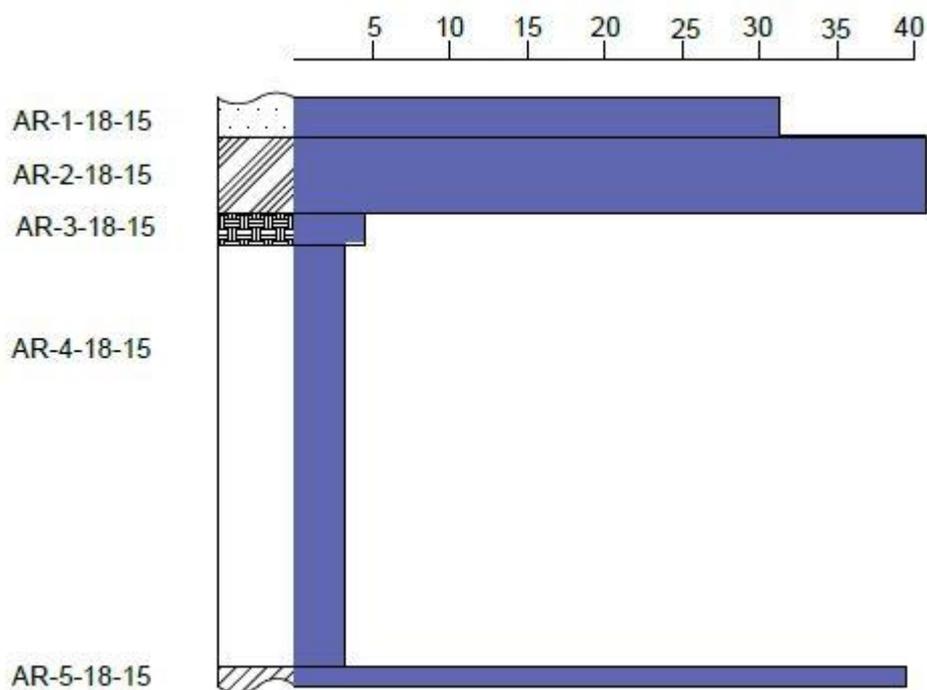


Рис.29 Распределение Gg в вертикальном профиле пласта 17, г/т.

Галлий в углях Аршановского месторождения представляют собой сырьевой источник. В разрезе пласта галлий распределен неравномерно. Максимальные концентрации приурочены к участкам приконтактовым зонам; (Рис.30).

1. Туффиты (пепловый материал);
2. Прикровельная часть.

Так же повышенная концентрация приуроченна к зольности. Накопление элемента, в этом случае, происходит с привносом терригенного вещества.

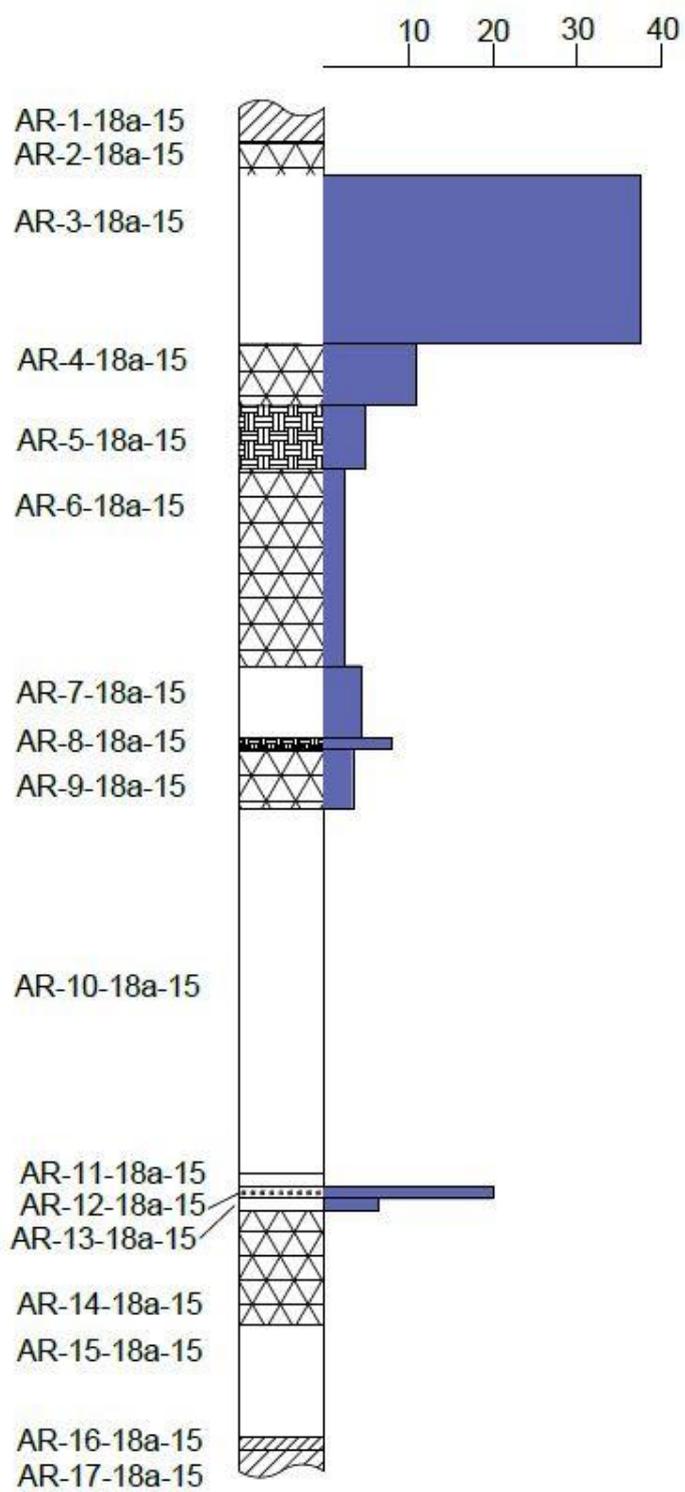


Рис.30 Распределение U в вертикальном профиле пласта 18а, г/т.

Таблица 11 . Среднее содержание урана и тория в углях обрабатываемых месторождений[1].

Месторождение	U	Th	Th/u,г/г
Бейское	2,8	2,4	0,9
Изыхское	4,0	3,5	0,9
Черногорское	1,4	2,6	1,9
Участок Аршановский	2,06	1,6	0,8

Из таблицы 11 можно заметить, что содержание урана в Бейском месторождении больше чем в Изыхском, Черногорском и Аршановском из этого следует что, привнесом урана служили грунтовые воды в зону окисления.

Таким образом, проведенный анализ показал, что угли разреза Аршановский характеризуются в целом низкими содержаниями элементов-примесей. Содержания, превышающие «порог токсичности» установлены только для хрома в верхней пачки угольных пластов. Требуется изучение распределение Сг по разрезу и уточнение результатов с проверкой их другим аналитическим методом. Содержание ценных элементов-примесей в углях также мало значимо. Во многом это обусловлено низкой зольностью углей. Повышенные содержания отмечаются вблизи тонштейнов, но это локальные зоны мощность в несколько сантиметров. Следует обратить внимание лишь на германиеносный потенциал месторождения, на железо и молибден в пласте 16, галлий в пласте 16^a, стронций в пластах 17 и 18а, 19 и 19а марганца в 18 и 18а пласте.

6. Природа аномальных элементов-примесей в угольных отложениях

В мировой практике угольной геологии для корреляции успешно привлекаются тонштейны — каолинитовые прослои в угольных пластах, которые используются не только при идентификации угольных пластов в пределах бассейна, но и при межбассейновых сопоставлениях разрезов. В нашей стране изучением тонштейнов занимаются сравнительно недавно,

хотя их местонахождения в различных бассейнах известны давно. В работах П. В. Зарицкого, А. М. Лаптевой, В. И. Узиюка и других[41].

Методика исследования

С целью выяснения происхождения тонштейнов и их роли в накоплении ценных и токсичных элементов-примесей в углях Бейского месторождения участок Аршановский были детально опробованы и изучены как сами тонштейны, так и вмещающие их угли.

Для изучения характера распределения минерального вещества в тонштейнах и околотонштейновом пространстве, анализа их текстурно-структурных особенностей выполнено петрографическое изучение шлифов на оптическом микроскопе Axioskop-40.

Состав редких и радиоактивных элементов-примесей в тонштейнах, углях и золах углей определен методом ICP MS в химико-аналитическом центре «Плазма» НПО Геосфера (исполнитель Н.В. Федюнина).

Для изучения условий формирования тонштейнов по результатам химических анализов были рассчитаны основные литохимические модули: ГМ – гидролизатный $(\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{F}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MnO})/\text{SiO}_2$; ТМ – титановый $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; ЖМ – железный $(\text{F}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MnO})/(\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$; ФМ – фемический $(\text{F}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2$; НКМ – модуль нормированной щелочности $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$; АМ – алюмокремниевый $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$; ЩМ – щелочной $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ [55].

Результаты исследования

Тонштейны в целом обогащены Hg, As, Se, Mo, Cd, Th и U и обеднены большинством других элементов-примесей.

Тонштейны пласта 15 отличаются типичным составом, характерным для пеплов кислого состава, преобразованных в агрессивных условиях верховых болот. Пепловый материал преобразован до каолинита. Состав исходного материала тонштейнов может быть оценен только в результате специализированных исследований, но предварительный вывод можно сделать исходя из состава основных золообразующих элементов. Состав

тонштейнов близок к нормативному составу каолинита, но отличается несколько повышенным содержанием кремнезема, а также Fe. Для чистого каолинита значения гидролизатного и алюмокремниевого модулей равны между собой [55].

Исключением из довольно однородных по составу тонштейнов является проба Ar-62-14, отличающаяся уникальным фосфатным составом. Для него характерно также высокое содержание стронция (4,43 %) и бария (1,88%). Для понимания условий его формирования необходимо проведение дополнительных исследований. Согласно данным А.В. Вана[4] изучившего высокофосфористые угли Кузнецкого бассейна, высокофосфористые породы, внешне похожие на алевролиты, являются витрокластическими туфами и туффитами, сильно измененными в эпигенезе. Очевидно, что примесь фосфатсодержащей пирокластикки присутствует и в самих углях, чем обусловлено аномальное содержание фосфора в золе угля пласта 16а, отчасти – пласта 15.

Тонштейн пласта 18^а отличается высокой железистостью. Согласно диаграмме Winchester and Floyd (1977) он имеет андезибазальтовый состав исходного материала. Базальтоидный состав подчеркивается и высоким значением железного модуля. Согласно Я.Э. Юдовичу[56] его величина более 0,75 типична для платформенных базальтоидов. В нашем случае она 0,74, что говорит о более кислом составе (андезибазальты). В пласте 19 состав пеплового материала колебался от риолитов до щелочных базальтоидов и даже базанитов. При этом преобладают щелочные базальтоиды. Состав исходного материала тонштейнов может быть оценен только в результате специализированных исследований, но предварительный вывод можно сделать исходя из состава основных золообразующих элементов.

Таблица 12 - Содержание ценных и токсичных элементов в тонштейнах угольных пластов разреза Аршановский[56].

Элемент	Ар-17-14	Ар-27-14	Ар-46-14	Ар-62-14	Ар-73-14	Ар-76-14	Ар-80-14	Ар-83-14	Ар-87-14	Кларк*
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Li	51,6	67,2	Н.д	30						
Be	<0,5	<0,5	<1	1,2	<1	<1	<1	<1	<1	2,1
P,%	0,0319	0,0402	0,535	5,6	0,028	0,004	0,013	0,023	0,082	0,061
Sc	9,2	5,2	7,0	8,8	5,6	14,2	<2	4,8	15,7	15,0
Ti, %	1,12	0,80	0,181	0,047	0,543	0,223	0,075	0,697	0,169	0,34
Cr	<50	<50	505	878	929	1866	932	1851	639	150
Mn	26,5	10,1	574	2560	13	45	9	3	12	670
Fe,%	0,94	0,577	5,14	28,83	0,80	1,09	0,28	0,23	0,36	4,06
Co	0,78	0,39	2,2	9,2	<1	<1	2,4	2,2	2,5	17,0
Ni	4,3	4,1	7,5	22,6	13,0	7,8	5,2	5,2	20,7	62
Cu	6,7	5,2	5,1	<5	<5	6,3	<5	6,3	18,9	39
Zn	107	145	83,6	20,4	29,9	226	<5	4,3	108	78,0
Ga	49,5	51,0	59,9	6,0	25,3	36,9	17,3	32,5	22,6	19
Ge	<5	<5	11,87	8,56	<5	6,60	11,00	<5	8,24	1,3
As	<5	<5	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	6,5
Se	<10	<10	83,3	<50	<50	<50	<50	62,5	<50	0,16
Rb	4,77	6,64	55,3	<50	<50	<50	<50	<50	<50	110
Sr	202	415	5130	44300	<10	<10	<10	13	17	270
Y	18,4	20,2	49,2	11,4	25,6	16,6	17,9	23,7	23,4	26,0
Zr	87,2	118,7	122	38	134	184	74	76	48	160
Nb	17,2	22,6	2,2	0,9	6,6	5,6	1,5	10,7	0,6	12,0
Mo	<5	<5	<5	<5	21,2	<5	<5	8,5	6,6	1,5
Ag	0,25	0,42	<0,5	<0,5	<0,5	0,78	<0,5	<0,5	<0,5	0,13
Cd	0,78	1,88	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	0,3
In	0,22	0,10	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,80	1,80	<0,5	0,19
Sn	2,5	<1	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	3,8
Sb	0,15	0,58	<1	<1	<1	<1	2,44	<1	<1	1,2
Cs	0,26	0,61	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	4,0
Ba	209	160	1084	18800	403	179	64	150	56	510
La	43,35	48,71	89,1	13,6	28,6	44,4	43,8	50,7	59,8	32,0
Ce	91,2	98,3	176,9	26,4	0,1	121,9	121,3	126,3	116,9	63,0
Pr	9,79	12,41	19,6	3,7	<0,2	15,9	11,4	10,0	15,0	8,7
Nd	38,6	44,0	70,9	13,8	0,5	59,5	37,2	47,4	64,7	29,0
Sm	6,46	8,88	10,09	<1	10,01	6,46	6,46	7,98	10,14	5,7
Eu	1,03	1,34	1,64	<1	2,23	<1	1,80	3,28	1,31	1,3
Gd	5,69	6,75	13,5	2,3	5,3	14,0	<1	6,7	11,9	6,2
Tb	0,67	0,84	1,50	<1	<1	<1	<1	0,39	1,38	0,89
Dy	3,38	4,99	9,1	3,2	4,5	<1	4,5	5,4	5,1	4,8
Ho	0,69	0,57	1,99	<1	<1	<1	<1	1,33	<1	1,6
Er	1,96	2,51	2,78	1,76	1,80	<1	<1	<1	1,69	2,7
Tm	0,371	0,426	0,4	<1	<1	<1	<1	<1	<1	0,49
Yb	1,43	1,38	4,13	2,36	0,67	0,67	1,71	4,80	0,96	2,5
Lu	0,191	0,159	0,24	<0,2	<0,2	<0,2	0,37	<0,2	<0,2	0,51
Hf	3,79	6,51	4,9	<0,5	1,4	1,4	<0,5	<0,5	1,1	4,5
Ta	2,28	2,39	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1,4
W	2,73	1,97	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2,5
Hg	0,136	0,069	0,089	0,0046	Н.д	Н.д	Н.д	0,108	Н.д	0,072
Tl	<0,005	0,135	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	0,77
Pb	56,7	60,2	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	17,0
Bi	0,54	0,75	0,77	<0,3	<0,3	0,48	<0,3	<0,3	<0,3	0,33
Th	12,0	16,1	72,4	4,7	6,4	11,2	33,4	9,6	7,9	9,3
U	15,2	17,1	15,7	1,7	70,2	14,6	15,5	9,0	6,0	2,5

Примечание: Н.д – нет данных

Состав тонштейна Ар-8-15 близок к нормативному составу каолинита, но отличается несколько повышенным содержанием кремнезема, а также Fe.

Для чистого каолинита значения гидролизатного и алюмокремниевого модулей равны между собой[55]. При этом величина ГМ равна 0,85. Для тонштейнов пласта 15 величина ГМ составляет 0,71, а АМ – 0,69. Это указывает на несколько повышенную кремнистость тонштейнов по сравнению с чистым каолинитом и позволяет оценить исходный состав пепла как риолитовый. Так же можно оценить пробу Ар-20-19-15, но здесь состав более основной, по-видимому, риодацитовый.

Микроэлементный состав тонштейнов специфичен и подтверждает их возможное вулканогенное происхождение из пеплов кислого, среднего или щелочно-основного состава. В большинстве из них существенно повышено по сравнению с кларком содержание U, Th, Hg, As, Se, Mo, Cd. В то же время резко понижено содержание сидерофильных и многих халькофильных металлов. В других, наоборот, велика роль сидерофильных и халькофильных элементов с подчиненной ролью литофильных.

Состав тонштейнов весьма неоднороден, что обусловлено как эволюцией магматизма в период формирования угленосных отложений, так и большой ролью эпигенетических изменений в достаточно длительный период формирования углей.

Таблица 13 - Содержание основных золообразующих элементов в золах углей разреза Аршановский[56].

Компонет	Ар-12-18 ^а	Ар-23-15-2	Ар-24-15	Ар-8-15	Ар-20-19	Ар-22-19	Ар-11-19 ^а
	18 ^а	19	19	19	19	19	19 ^а
SiO ₂	25,00	20,26	25,25	44,50	35,90	28,30	32,05
TiO ₂	0,88	0,20	0,59	0,17	0,46	0,77	2,17
Al ₂ O ₃	20,20	10,86	20,26	30,73	28,90	21,00	25,46
Fe ₂ O ₃	15,30	1,54	4,66	0,75	0,53	0,58	1,06
MnO	0,21	0,02	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01
MgO	4,83	3,85	4,42	0,12	0,16	0,24	0,29
CaO	1,74	6,69	7,88	0,18	0,19	0,29	0,46
Na ₂ O	0,10	0,13	0,09	0,17	0,05	0,07	0,07
K ₂ O	0,27	0,43	0,17	0,90	0,27	0,39	0,15
P ₂ O ₅	0,59	0,10	0,06	0,06	0,05	0,05	0,15
BaO	0,04	0,02	0,02	0,06	0,01	0,02	0,03
SO ₃	0,74	3,79	6,08	>0,03	>0,03	>0,03	0,12
V ₂ O ₅	0,01	>0,01	>0,01	>0,01	>0,01	0,01	0,01

П.п.п	30,10	52,12	30,45	22,25	33,05	48,00	37,95
Сумма	100,0	100,0	100,0	99,95	99,60	99,78	100,0
Литохимические модули							
АМ	0,81	0,54	0,81	0,69	0,80	0,74	0,79
ГМ	1,46	0,62	1,02	0,71	0,83	0,79	0,89
ФМ	0,81	0,27	0,36	0,02	0,02	0,03	0,04
ТМ	0,044	0,018	0,029	0,006	0,016	0,037	0,086
ЖМ	0,74	0,14	0,23	0,02	0,02	0,03	0,04

Примечание: п.п.п – потери при прокаливании

В отличие от нижней части разреза здесь не встречено фосфатоносных тонштейнов. Тем не менее, высокие содержания фосфора в золе угля позволяют предположить, что примесь фосфатсодержащей пирокластики присутствует в углях. Эти фосфатные аномалии сопровождаются аномалиями стронция, как и в тонштейнах пласта 15 и 16^a, а не железа, что позволяет исключить торфовивианитовую природу фосфатного вещества.

Микроэлементный состав углевмещающих пород участка Аршановский Бейского месторождения соответствует составу углевмещающих пород участка Чалпан, но отличается более высокими

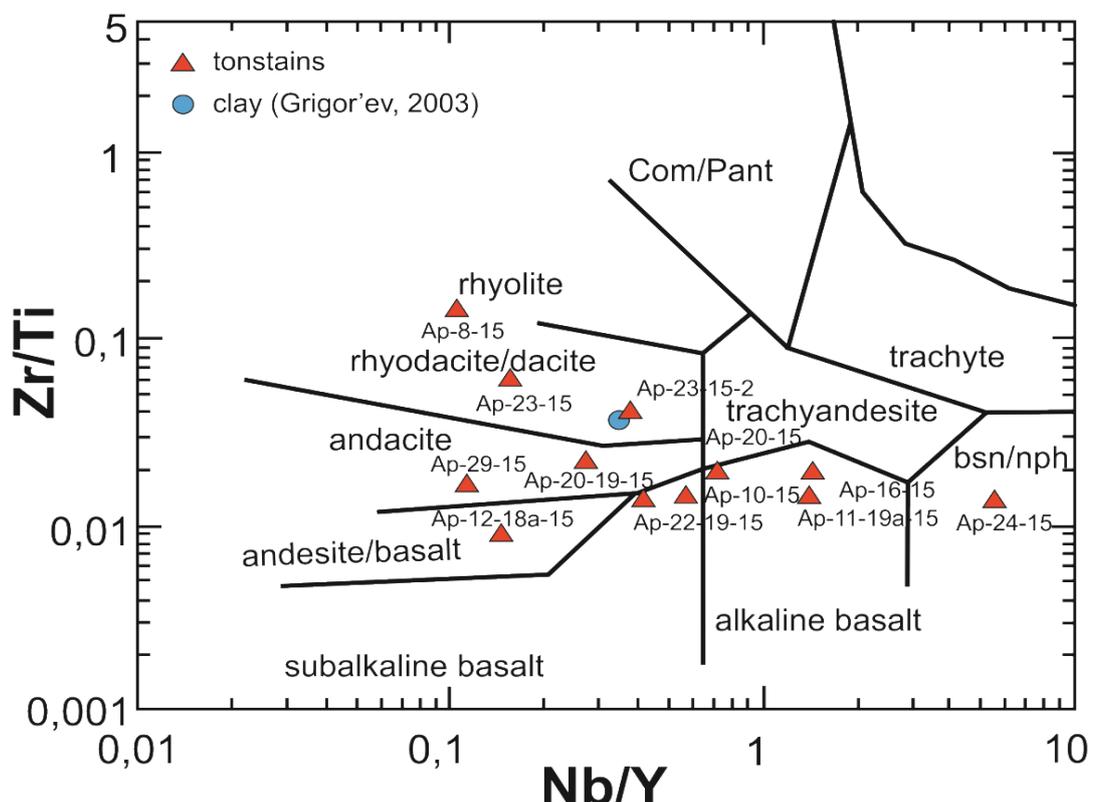


Рис. 32 . Положение тонштейнов из углей участка Аршановский I на классификационной диаграмме Winchester and Floyd (1977)

содержаниями галлия, селена, мышьяка, молибдена, серебра и сурьмы и пониженными концентрациями бериллия, железа, германия, рубидия, стронция, иттрия, ниобия олова гафния и теллура. Различия при этом не контрастны. Эти различия обусловлены, по-видимому, не только особенностями накопления данных отложений, но и процессами гипергенного изменения, интенсивно проявленными на участках выходов под наносы углей и углевмещающих пород[56].

7. Оценка токсичных элементов-примесей в углях

Современные проблемы добычи и переработки углей непосредственно связаны с охраной окружающей среды. Развивающиеся угледобывающая отрасль и топливная энергетика, работающая на угле, сталкиваются с рядом экологических проблем, основными из которых являются: механическая трансформация земной поверхности, накопление большого объема отходов в породных отвалах, шламонакопителях и в золовалах, нарушение гидрогеологического и гидрологического режимов, изменение газового режима, самовозгорание угля в естественном залегании и в отвалах, а также поступление пыли и химических соединений, образующихся не только при сжигании, но и при транспортировке и складировании угля.

В процессе добычи и эксплуатации твердого топлива на поверхность из недр извлекается огромное количество горных пород и угля. В среднем, для России, при добыче 1 т угля открытым способом образуется 5 т, а при добыче шахтным способом — 0,4 т твердых отходов [48]. Поступление такой огромной массы отходов на дневную поверхность не может не сказаться на экологической ситуации угледобывающих регионов. Однако накопление экологически опасных компонентов в окружающей среде зависит в большей степени не от количества и качества отвальных пород, а, в первую очередь, от состава топлива и технологии его сжигания на ТЭС.

К основным загрязнителям природной среды в топливно-энергетическом комплексе относят химические соединения органического (полициклические ароматические углеводороды, ПАУ и др.) и неорганического (CO₂, NO_x, SO₂, Hg, As, P, U, Cl и т. д.) типов и взвешенные частицы (пыль)[2]

В 1990 г. В США Был принят государственный акт «О чистом воздухе», в который вошли 12 элементов , накапливающиеся при сгорании угля (As, Be, Cd, Cr, Co, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, U), относящиеся к потенциально опасным воздушным поллютантам. Для этих элементов установлены предельно-допустимые концентрации (ПДК).

В нашей стране нет государственных стандартов на содержание в углях токсичных и радиоактивных элементов. При санитарно-гигиенической оценке углей и углевмещающих пород в качестве основных регламентирующих документов используются;

1. Инструкция "По изучению токсичных компонентов при разведке угольных и сланцевых месторождений" (1982);

2. Методические рекомендации "По изучению токсичных элементов в угольных месторождениях" (1984);

3. Инструкция "По изучению и оценке попутных твердых полезных ископаемых и компонентов при разведке месторождений угля и горючих сланцев" (1987);

4. "Ценные и токсичные элементы в товарных углях России" (1996).

В этих изданиях приведена типизация элементов-примесей и определены ориентировочные содержания предельно допустимых концентраций (порог токсичности) отдельных токсичных элементов в углях и сланцах. В отдельных случаях, при оценке экологической опасности продуктов использования углей (зол и шлаков), можно использовать ПДК токсичных элементов в почвах (ГОСТ 17.4.1.02-83,1983).

Поступление токсичных элементов в окружающую среду при сжигании угля во многом зависит от технологии сжигания твердого топлива

и характера соединений, образующихся в высокотемпературной среде сжигания, а так же от технологии улавливания пылеаэрозолей и очистки газовой фазы.

Анализ средних содержаний токсичных, потенциально-токсичных и радиоактивных элементов в опробованных угольных пластах участка Аршановский, свидетельствуют о том, что представленные данные ниже ориентировочных ПДК для углей. Исключение составляют лишь для потенциально токсичного Cr, содержание которого в углях Аршановского участка Бейского месторождения превышает ПДК.

Токсичные ЭП, в отработанных пластах участка Аршановский, не превышают ПДК для углей. Однако встречаются единичные аномальные пробы имеющие повышенные концентрации. Так, например, проба 34-19-15 содержание Hg 1,2 г/т ПДК – 1,0 г/т. (Рисунок - 33)

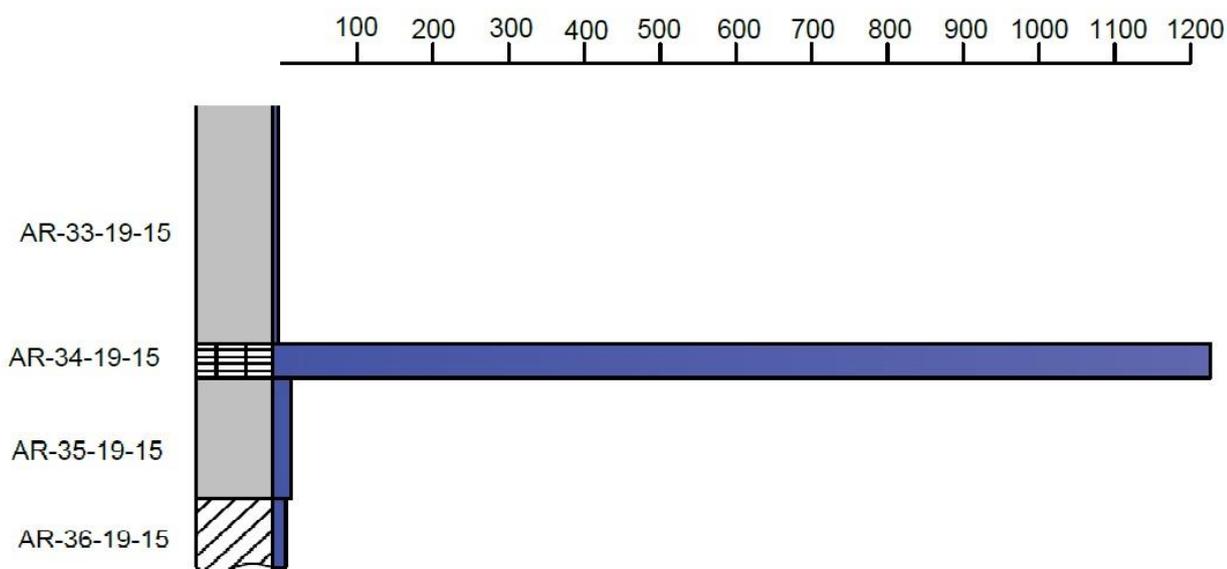


Рисунок - 33 Пласт 19 аномалия Hg (проба 34-19-15), мг/т.

Выявлены высокие локальные аномалии марганца в пласте 18 по сравнению с ПДК. ПДК для марганца составляет 1000 г/т. (Рисунок - 34).

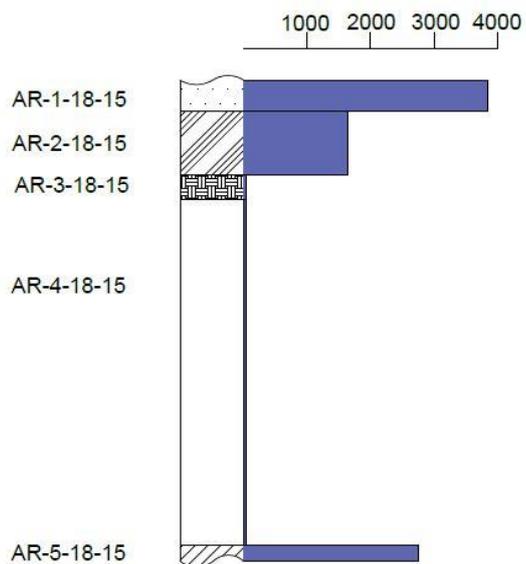


Рисунок - 34 Распределение Mn в разрезе пласта 18, г/т.

Радиоактивные элементы в углях несут экологическую опасность в связи с высокой токсичностью и радиоактивностью. Однако реальную опасность для здоровья людей может представлять лишь твердофазная эмиссия уран.

Проведенные исследования радиоактивных элементов показали, что, в целом, угли участка Аршановский Бейского месторождения характеризуются невысоким средним содержанием урана и тория. Однако на отдельных участках концентрация урана возрастает.

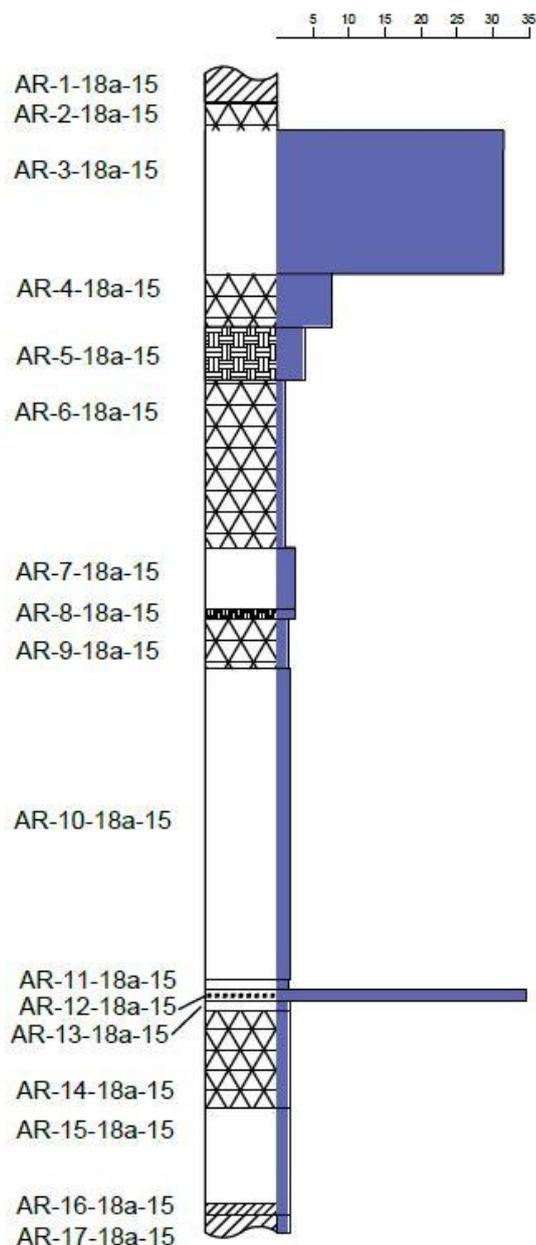


Рисунок - 35 Распределение урана в разрезе пласта 18а, г/т.

Проведенные исследования показали, что угли Аршановского участка Бейского месторождения в целом характеризуются низкими уровнями накопления токсичных, потенциально токсичных и радиоактивных элементов. В тоже время выделены локальные участки повышенных концентраций хрома, марганца и урана превышающие ПДК. Эти обстоятельства обуславливают необходимость организовать на разрезе Аршановский системный эколого-геохимический контроль над качеством

продукции с целью исключения возможного попадания на рынок товарных углей, загрязненных экологически опасными элементами-примесями.

Пласты угля, обогащенные комплексом попутных ЭП, в том числе токсичных металлов, могут рассматриваться в качестве потенциальных сырьевых источников различных металлов. Продукты сжигания таких углей нередко представляет собой концентрат ценных элементов, в том числе редких и благородных металлов. Комплексная их переработка с попутным извлечением ценных элементов позволит обеспечить их безопасную утилизацию и снизить нагрузку на окружающую среду.

Список публикаций студента

1. **Ерошин Д.В.**. Геолого-промышленные типы месторождений бериллия, методика поиска и разведки // труды XIX Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых. Изд-во ТПУ, 2015 г.

2. **Ерошин Д.В.**. :Ценные и токсичные элементы-примеси в угля Бейского месторождения (участок Аршановский).// труды XVIII Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых. Изд-во ТПУ, 2015 г.

3. **Ерошин Д.В.**. Экогеохимия углей Бейского угольного месторождения (участок Аршановский). // VIII всероссийская научная студенческая конференция с элементами научной школы имени профессора М.К. Коровина «Творчество юных – шаг в будущее». Изд-во ТПУ, 2015 г.

Список использованной литературы

1. Арбузов С.И., Ершов В.В. Геохимия редких элементов в углях Сибири. - Томск, Изд.дом «Д-Принт», 74-77 стр
2. Арбузов С.И., Волостнов А.В., Ершов В.В. и др/ под общ. Ред. С.И. Арбузова, - Томск: STT, 2008. – 300 стр.
3. Борьба с крупными лесными пожарами/ Э.Н. Валендик.- Новосибирск, 1990.-192 с.
4. Ван А.В. Роль пирокластического материала в угленосных отложениях Кузнецкого бассейна //Советская геология, 1968. - №4. – С. 129-138.
5. Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР.– М.: Недра, 1964.– Т.8.– 790 с.
6. Горький Ю.И. Основные закономерности распространения германия в ископемых углях (на примере Минусинского бассейна). Дисс на соискание ученой степени канд. геол-мин наук.– Минск, 1972.– 184 с.
7. Григорьев Н.А. Среднее содержание химических элементов в горных породах, слагающих верхнюю часть континентальной коры // Геохимия, 2003. № 7. С. 785-792.
8. Зарицкий П.В. Минеральные включения и прослои (тонштейны) в угольных пластах, методы их изучения и использования при геологоразведочных работах // Проблемы глубинной геологии Донецкого бассейна. Киев, 1976 62-67 стр.
9. Защита населенных пунктов от чрезвычайных ситуаций, связанных с природными пожарами/ А.В.Волокитина Красноярск, 2002 –55 с.
10. Иванов С. Н. Физико-химический режим фосфатов торфов и дерново-подзолистых почв. Минск: Сельхозгиз, 1962. 251 с.

11. Инструкция по изучению и оценке попутных твердых полезных ископаемых и компонентов при разведке месторождений угля и горючих сланцев. М.: Недра, 1987. 136 с.
12. Карманова Н.Г., Карманов Н.С. Универсальная методика
13. Рентгенофлуоресцентного силикатного анализа горных пород на спектрометре FRL-9900XP. // VII всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу. г. Новосибирск, 19–23 сентября 2011 г. Тезисы докладов.– Новосибирск: Изд-во СО РАН.– 2011.
14. Ковалевский А.Л. Особенности формирования рудных биогеохимических ореолов. Новосибирск: Наука, 1975 114 с
15. Майская С. М., Кодина Л. А. Геохимия лигнина. М.: Наука, 1975. С. 232с
16. Методы поисков и разведки полезных ископаемых / под ред. Г.Д. Ажгирея. – М.: Госгеолтехиздат, 1954. – 463 с.
17. Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР. Геохимия элементов / В. Р. Клер, Г. А. Волкова, Е. М. Гурвич и др. М.: Наука, 1987. 239 с.
18. Обнаружение и тушение пожаров: учебное пособие/ О. М. Курбатский; Моск. лесотехн. ин-т, 85, с. ил. 20 см, М. МЛТИ 1988
19. Пожарная тактика/ Повзик Я. С.. - М.: ЗАО «СПЕЦТЕХНИКА», 2000. - 416 с.
20. Противопожарная охрана леса / С. Анцышкин. - В.: Гослесбумиздат, 1952. - 189 с.
21. Правила технической эксплуатации электроустановок потребителей и правила техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей. - М.: Атомиздат, 1912.
22. Правила устройства электроустановок. 7-е изд., разд. 1, 6, 7. – М.: Изд-во НИЦ ЭНАС, 2002.
23. Смирнов, В.И. Подсчёт запасов минерального сырья / В.И. Смирнов. – М.: Госгеолиздат, 1950.

24. Тонштейны и их использование при изучении угленосных формаций/Мин-вогеол. СССР. Всесоюз. Науч.-исслед. геологоразвед. ин-т угольн. М-ний; Сост. М.Г.Черновьянц. – М.: Недра, 1992-3-4 стр.
25. Трухин Ю.П. Геохимия современных гидротермальных процессов и перспективные геотехнологии. М.: Наука, 2003. 96 с.
26. Ферсман А. Е . К минералогии каменноугольных отложений окрестностей г. Боровичи // Изв. Император. АН. Сер. 6. СПб.,1915. 15. С. 446— 450.
27. Хейнрих Э.У. Минералогия и геология радиоактивного минерального сырья //Ураноносные лигниты, угли и сопутствующие черные сланцы. М.,1962 518-524 стр.
28. Шпирт М. Я., Клер В. Р., Перциков И. З. Неорганические компоненты твердых топлив. М.: Химия, 1990. 240 с..
29. 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.
30. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. ISBN 5-6с.
31. Юдович Я. Э. Геохимия ископаемых углей. Л.: Наука, 1978. 70 с.
32. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Неорганическое вещество углей. Екатеринбург: Уро РАН,2002. 5-6 стр.
33. Юдович Я З., Кетрис М.П. Неорганическое вещество углей. Екатеринбург: Наука, 2002.16-17 стр.
34. Юдович Я.Э. Распределение элементов в вертикальном профиле угольных пластов I I Матер, к 9-му совещанию работников лабораторий геологических организаций. Вып. 7. Углехимическая секция. Л.: Недра, 1965. С. 134-142.
35. Юдович Я. Э. Грамм дороже тонны. М.: Наука, 1989. 69 стр.
36. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Основы литохимии. СПб.: Наука, 2000. 479 с.

37. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия).– Сыктывкар: Геопринт, 2011.– 742 с.
38. ICCSR 26000:2011 «Социальная ответственность организации».
39. Ketris M.P., Yudovich Ya.E. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals // Int. J. Coal Geol., 2009.– V.78.– P.135–148.

Нормативная литература

40. ГОСТ 12.0.003–74.ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация.
41. ГОСТ 12.1.005-88 Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
42. ГОСТ 12.1.019 -79 (с изм. №1) ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.
43. ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ. Электробезопасность. Предельно допустимые уровни напряжений прикосновения и токов.
44. ГОСТ 17.1.3.06-82 Охрана природы, Гидросфера. Общие требования к охране подземных вод.
45. ГОСТ 17.4.3.04-85. Охрана природы. Почвы. Общие требования к контролю и охране от загрязнения.
46. ГОСТ 17.2.2.01-84 Охрана природы. Атмосфера. Дизели автомобильные. Дымность отработавших газов. Нормы и методы измерений
47. ГОСТ 17.0.0.04-90 Охрана природы. Экологический паспорт промышленного предприятия. Основные положения.
48. ГОСТ 17.2.3.01-86 Охрана природы. Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов.
49. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий. – М.: Госкомсанэпиднадзор, 2003.

50. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы «Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы». – М.: Госкомсанэпиднадзор, 2003.

51. СанПиН 2.2.4.548-96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.

52. Постановления Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 03.06.2003 № 118 «О введении в действие санитарно-эпидемиологических правил и нормативов СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03»

53. ТОИ Р-45-084-01 «Типовая инструкция по охране труда при работе на персональном компьютере». - М.: Изд-во НЦ ЭНАС, 2002.

54. Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 № 197-ФЗ (ред. от 28.12.2013) // Собрание законодательства Российской Федерации. - 07.01.2002. - N 1 (Ч. 1). - Ст. 3.

55. Федеральный закон от 22.07.2008 N 123-ФЗ (ред. от 02.07.2013) "Технический регламент о требованиях пожарной безопасности".

Фондовая

Фондовая литература

56. Отчет о научно-исследовательской работе «Комплексные геохимические исследования угля, золы угля и углевмещающих пород участка Аршановский Бейского месторождения Минусинского каменноугольного бассейна на ценные и токсичные элементы-примеси»
Шифр: х/д № 1-61/14 от 01.09.2014 г.

57. Отчет о научно-исследовательской работе «Комплексные геохимические исследования угля, золы угля и углевмещающих пород участка Аршановский Бейского месторождения Минусинского каменноугольного бассейна на ценные и токсичные элементы-примеси»
Шифр: х/д № 1-61/14 от 01.09.2016 г.

The concentration, distribution and modes of occurrence of trace elements in thirty coals, four floors and two roofs from Northern China were studied. The samples were collected from the major coalfields of Shanxi Province, Shaanxi Province, Inner Mongolian Autonomous Region, and Ningxia Hui Autonomous Region. The concentrations of seventeen potential hazardous trace elements, including Hg, As, Se, Pb, Cd, Br, Ni, Cr, Co, Mo, Mn, Be, Sb, Th, V, U, Zn, and five major elements P, Na, Fe, Al, and Ca in coals were determined.

Compared with average concentration of trace elements in Chinese coal, the coals from Northern China contain a higher concentration of Hg, Se, Cd, Mn, and Zn. They may be harmful to the environment in the process of combustion and utilization. Vertical variations of trace elements in three coal seams indicated the distributions of most elements in coal seam are heterogeneous. Based on statistical analyses, trace elements including Mo, Cr, Se, Th, Pb, Sb, V, Be and major elements including Al, P shows an affinity to ash content. In contrast, Br is generally associated with organic matter. Elements As, Ni, Be, Mo, and Fe appear to be associated with pyrite. The concentrations of trace elements weakly correlate either to coal rank or to maceral compositions.

1. Introduction

China is the largest coal producer and consumer in the world, with the 2005 output up to 2.19 Gt. Trace elements in coal, such as Hg, As, Se, F, Pb, Cd, Pb, Cr and Cd can cause environmental pollution during mining, coal preparation, combustion, atmospheric deposition, leaching from wastes and reclamation [15,24,31,32,34]. Environmental impact of trace elements is generally associated with the concentration and the modes of occurrence of trace elements in coal [45]. In China, environmental problems caused by hazardous trace elements during coal combustion, such as As, Se and F occur mainly in southwest China, including Guizhou Province, Guangxi Zhuang Autonomous Region, and Sichuan Province. Many researchers [1,6,7,9,44,45,46] have investigated the concentration,

distribution, origin, and environmental effects of trace elements in coals from Guizhou Province. In addition, Ren et al [56] investigated the concentrations of forty-five elements in 137 Chinese coals collected from the main coalfields. Coal resources of China are the largest distributed in western and northern China—Shanxi, Shaanxi, Gansu

Province and Inner Mongolia, Xinjiang Uygur, Ningxia Hui, Autonomous Region, that have more than 80% of Chinese coal resources. Only a few researchers[4,21] studied geochemistry of trace elements and sulfur in the Pingshuo mining area of Shanxi Province and the Wuda coalfield of Inner Mongolia Autonomous Region.

On the basis of new data of coal geochemistry, the authors report the concentration, modes of occurrence, and the vertical variation in coal seams from Northern China.

2. Geology setting

The study areas, including the Datong, Pingshou, Shenfu-Dongsheng, Shizuishan, Shitanjing, and Rujigou mining areas, are located in Northern China (Fig. 1). Although its area is restricted, the coal resources in study area are so abundant that it accounts for 40% of the total

Chinese coal production. The coal-bearing strata in the study area include the Pennsylvanian Taiyuan Formation (C2t), the Lower Permian Shanxi Formation (P2sh) and the Lower–Middle Jurassic Yan'an Formation or Datong Formation (J1 – 2y). The Pennsylvanian–Permian coals are the main coals used for power generation in China, accounting for nearly 58% of Chinese coals. Jurassic coal accounts for about 37% of Chinese coals and the other coals (mainly Triassic, Cretaceous and Tertiary coals) account for about 5%[2]. The paleogeography of Late Paleozoic in the study area ranged successively from upland through alluvial and fluvial plain, paralic delta and tidal flat (sometimes tidal flat-barrier complex) to shallow marine. Channel samples were collected from the Datong, Pingshuo and Shenfu-Dongsheng mining area.

The depositional environment of the Datong and Yan'an Formation

Table 1

Proximate analysis and maceral compositions (%)

Sample no.	Sample location]	Sample type	Thickness in section/m	Vitrinite reflectance	Proximate analysis			Sulfur content				Maceral composition			
					Moisture	Ash content	Volatile matter	Total sulfur	Organic sulfur	Sulphate sulfur	Pyritic sulfur	Vitrinite	Inertinite	Exinite	Mineral matter
DX1	Datong Xinzhouyao coal mine	Durain–duroclarain	0.71	0.69	4.02	15.74	32.46	6.17	1.09	0.69	4.39	76.7	14.4	2.4	6.5
DX2	Datong Xinzhouyao coal mine	Clarain – vitrain	0.54	0.69	2.68	4.61	38.79	0.70	0.43	0.04	0.23	91.8	5.8	1.6	0.8
DX3	Datong Xinzhouyao coal mine	Durain	0.10	0.70	2.05	25.76	47.74	0.82	0.21	0.05	0.55	78	17.7	0.7	3.6
DX4	Datong Xinzhouyao coal mine	Clarain	0.10	0.70	2.88	5.42	35.42	0.47	0.40	0.01	0.06	82.3	13.7	2.9	1.1
DX5	Datong Xinzhouyao coal mine	Floor, mudstone		nd	1.34	nd	nd	nd	nd	0.01	0.05	nd	nd	nd	nd
PA0	Pingshou Antaibao surface mine	Roof, mudstone		nd	1.84	nd	nd	5.34	0.58	0.11	4.65	nd	nd	nd	nd
PA1	Pingshou Antaibao surface mine	Clarain	0.14	0.56	3.45	11.29	45.62	3.27	1.77	0.07	1.43	88	3.4	4.6	4
PA2	Pingshou Antaibao surface mine	Durain	1.46	0.71	2.64	44.47	38.34	1.80	0.7	0.06	1.05	52.7	38.3	3.6	5.4
PA3	Pingshou Antaibao surface mine	Clarain	0.48	0.62	3.05	21.50	42.48	2.25	1.39	0.06	0.80	81.2	12.1	4.4	2.3
PA4	Pingshou Antaibao surface mine	Durain	1.95	0.69	2.96	30.88	38.66	1.15	0.9	0.03	0.23	67.5	23	7.4	2.1
PA5	Pingshou Antaibao surface mine	Durain – clarain	0.61	0.66	2.75	34.38	42.44	1.79	1.2	0.02	0.58	78.6	15.8	3.1	2.5
PA6	Pingshou Antaibao surface mine	Clarain	0.35	0.68	3.30	19.58	39.78	1.87	1.44	0.03	0.40	75.6	17.4	5.8	1.2
PA7	Pingshou Antaibao surface mine	Floor, mudstone		nd	1.84	nd	nd	0.42	0.07	0.02	0.33	nd	nd	nd	nd
SM0	Shendong Majata surface mine	Roof, mudstone		nd	1.05	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
SM1	Shendong Majata surface mine	Durain	1.17	0.51	9.43	4.93	30.85	0.28	0.04	0.02	0.22	65.7	31.6	2.1	0.6
SM2	Shendong Majata surface mine	Clarain	1.43	0.48	8.98	4.55	39.51	0.16	0.01	0.02	0.13	80.6	18	1.2	0.2
SM3	Shendong Majata surface mine	Durain – clarain	1.17	0.51	8.45	6.86	36.44	0.22	0.03	0.01	0.17	70.7	26.5	2.3	0.4
SM4	Shendong Majata surface mine	Clarain	2.22	0.56	10.04	4.06	39.72	0.29	0.08	0.02	0.19	75.9	18.4	3.6	2.1
SM5	Shendong Majata surface mine	Floor, carbargilite		0.44	3.59	82.24	53.27	0.23	0.01	0.03	0.19	89.8	2.6	3.4	4.2
SZS2	Shizuishan mine	Clarain	0.55	0.65	1.03	5.30	36.21	2.22	2.09	0.01	0.12	87.3	9.5	1.1	2.1
SZS3	Shizuishan mine	Duroclarain	0.60	0.69	1.19	7.84	38.72	4.04	1.99	0.1	1.95	84.2	9.8	2.1	3.9
SZS4	Shizuishan mine	Floor, mudstone		nd	1.26	nd	nd	41.12	1.6	0.87	38.65	nd	nd	nd	nd
STJ1	Shitanjing mine	Fine coal		1.58	0.75	50.08	29.00	3.64	0.73	0.04	2.88	78.2	10.8	3.2	7.8
STJ2	Shitanjing mine	Fine coal		1.47	1.51	22.04	21.16	2.02	1.21	0.23	0.59	85.5	9.4	1.3	3.8
BJG1	Baiji gou mine	Anthracite		2.51	1.03	2.72	6.96	0.10	0.05	0.02	0.03	84.2	13.4	1.5	0.9
BJG2	Baiji gou mine	Anthracite		2.41	1.02	5.09	7.62	0.18	0.13	0.01	0.04	85.2	12.8	1.0	1.0
RJG	Rujigou mine	Anthracite		2.63	1.15	3.73	6.52	0.08	0.04	0.00	0.04	84.2	13.4	1.5	0.9
STD	Shentou power plant	Raw coal		0.75	3.01	43.81	43.00	1.32	1.03	0.10	0.20	43.5	47.8	6.3	2.4
SWD	Shangwan power plant	Raw coal		0.60	4.48	13.05	34.61	1.48	0.03	0.03	1.42	52.0	42.4	3.1	2.5
DLTD	Daliuta power plant	Raw coal		0.60	4.16	13.36	31.36	0.37	0.02	0.02	0.33	53.7	41.2	3.2	1.9
HBWD	Haibowan power plant	Raw coal		1.08	0.94	39.41	19.88	1.52	0.65	0.08	0.79	55.4	36.8	2.3	5.5
SZSD	Shizuishan power plant	Raw coal		1.11	1.14	39.32	30.62	1.50	0.52	0.23	0.75	60.7	34.0	1.1	4.2
ATBX	Pingshou Antaibao coal preparation plant	Raw coal		0.70	1.94	23.24	28.51	1.57	0.24	0.04	0.72	58.9	28.6	7.6	4.9
DWKX	Dawukou coal preparation plant	Raw coal		1.20	0.57	24.68	19.74	1.91	0.39	0.03	1.49	65.5	24.4	1.7	8.4
WDX	Wuda coal preparation plant	Raw coal		1.01	0.86	31.32	21.63	1.08	0.48	0.01	0.59	66.7	25.1	4.1	4.1
TXX	Taixi coal preparation plant	Raw coal		2.54	1.05	17.88	9.83	0.07	nd	nd	nd	69.1	27.1	1.8	2.0

nd, not detected.



Fig. 1. Study area and sample locations.

Table 2

Concentration of hazardous trace elements and some major elements in the study area (unit in $\mu\text{g/g}$ unless noted as %)

Sample no.	Hg	As	Se	Pb	Cd	Br	Ni	Cr	Co	Mo	Mn	Be	Sb	Th	V	U	Zn	P	Na	Fe,%	Al,%	Ca,%
DX1	1.10	84.60	1.10	19.28	0.24	2.3	89.36	2.0	28.3	1.71	62.1	10.40	0.64	0.26	3.60	0.29	31.11	31.8	43.0	6.40	0.07	0.39
DX2	1.16	5.70	0.52	5.55	0.29	4.9	23.94	2.7	6.8	1.12	311.2	1.43	0.19	0.60	3.18	0.29	19.63	98.1	48.0	1.29	0.12	0.12
DX3	1.06	11.50	bdl	19.88	0.30	3.2	39.09	4.8	11.3	2.04	1624.0	3.34	0.14	0.12	10.60	0.12	60.34	46.5	61.0	9.95	0.04	0.46
DX4	0.76	2.00	bdl	9.00	2.19	6.1	36.21	6.9	8.6	1.95	95.0	10.06	0.36	0.33	13.22	0.22	17.25	26.8	32.0	0.56	0.05	0.18
DX5	0.04	2.00	bdl	13.62	1.47	3.2	21.58	72.7	3.1	11.46	62.5	3.00	0.17	10.40	114.50	3.30	57.10	255.0	612.0	0.78	4.56	0.07
PA0	0.97	54.20	11.20	52.03	1.72	2.6	58.33	66.0	12.3	20.66	389.5	2.83	0.22	23.30	79.76	18.70	61.43	181.8	769.0	5.34	2.85	0.10
PA1	0.86	3.20	3.60	26.01	2.44	18.3	4.90	13.3	1.9	6.10	77.7	2.49	0.45	1.40	18.93	27.50	43.97	617.4	59.0	1.52	0.56	0.77
PA2	0.73	1.80	8.40	24.48	1.61	5.7	4.09	15.7	0.7	11.68	22.3	3.40	0.44	12.90	66.59	4.50	27.67	134.4	94.0	1.10	3.78	0.27
PA3	1.65	1.20	7.30	13.94	1.40	9.3	3.46	5.6	0.9	4.56	37.9	0.94	0.27	6.90	20.27	2.60	29.48	69.0	50.0	0.85	1.09	0.64
PA4	1.35	0.43	4.00	15.07	1.26	7.9	4.25	12.1	0.7	8.78	20.1	1.71	0.21	16.30	47.92	2.90	34.14	104.2	104.0	0.28	2.56	0.35
PA5	0.95	0.97	4.20	21.94	1.02	7.6	11.18	5.2	2.7	9.90	11.5	1.96	0.22	8.50	49.85	2.00	27.65	155.6	58.0	0.67	3.14	0.23
PA6	2.02	0.87	4.80	21.46	1.41	7.6	26.10	19.0	3.2	6.51	13.7	2.87	0.33	9.00	37.83	2.30	33.50	93.5	63.0	0.48	1.67	0.25
PA7	0.35	2.00	7.30	22.48	2.40	4.1	38.43	56.8	6.4	23.51	39.2	3.12	0.30	12.80	133.60	3.40	60.73	346.9	273.0	1.01	7.33	0.13
SM0	0.52	2.40	4.00	19.46	0.40	3.6	17.00	49.5	3.4	10.59	1205.0	1.32	0.56	6.80	70.62	3.00	88.20	219.3	1340.0	4.25	3.19	0.20
SM1	1.66	1.20	0.60	8.28	0.07	5.9	8.65	15.9	12.6	1.78	244.7	0.87	0.24	2.30	7.74	0.42	12.35	30.0	2010.0	1.26	0.10	0.25
SM2	2.06	0.37	0.85	7.07	0.07	8.6	6.54	1.9	3.8	1.85	107.7	0.16	0.08	0.49	2.69	0.19	7.95	24.6	959.0	0.52	0.10	0.48
SM3	1.21	0.51	bdl	6.25	0.07	5.3	5.10	3.8	0.7	1.87	272.2	0.17	0.50	0.54	3.11	0.17	16.74	25.5	938.0	0.81	0.10	0.92
SM4	1.58	0.35	bdl	8.28	0.11	4.4	5.63	2.8	1.7	1.78	139.0	0.32	0.13	0.49	4.42	0.19	9.80	21.4	921.0	0.48	0.21	0.58
SM5	2.06	2.10	bdl	14.56	0.07	2.5	13.58	55.6	4.1	9.43	69.3	1.72	0.84	9.00	96.96	3.10	34.45	192.9	1600.0	0.94	3.46	0.19
SZS2	0.55	0.41	0.76	8.34	1.37	8.2	3.38	3.3	1.0	2.62	30.9	0.42	0.06	1.40	9.69	0.53	13.76	55.5	344.0	0.17	0.43	0.28
SZS3	0.04	1.40	2.90	10.11	1.61	6.4	5.34	2.2	1.5	2.71	26.5	7.34	0.13	0.92	11.96	0.51	15.86	46.9	2660.0	2.68	0.48	0.07
SZS4	1.21	5.60	4.30	58.66	1.98	2.3	13.16	12.0	2.0	7.12	24.1	0.57	0.37	2.40	15.70	0.75	73.96	65.9	179.0	3.84	0.61	0.04
STJ1	0.22	13.60	5.00	28.49	1.91	2.3	16.83	18.2	5.2	12.88	209.5	2.97	0.70	10.90	86.81	4.50	26.24	348.0	417.0	4.59	4.23	0.22
STJ2	1.17	4.50	5.10	21.59	2.30	6.5	7.54	16.4	3.4	7.60	38.1	2.37	0.76	11.10	43.41	4.40	17.24	179.2	268.0	1.19	2.16	0.13
BJG1	0.24	0.41	bdl	3.76	2.20	7.3	9.06	2.5	13.4	0.58	26.1	0.23	bdl	0.56	4.34	0.21	13.21	45.3	446.0	0.46	0.12	0.35
BJG2	0.01	0.70	bdl	9.09	0.25	3.7	13.08	7.1	15.4	1.68	28.0	1.00	0.07	2.00	8.90	0.59	11.15	369.9	663.0	0.48	0.30	0.33
RJG	0.05	0.57	bdl	6.55	0.75	8.3	10.27	2.4	9.5	1.32	85.2	0.35	0.06	0.83	5.61	0.23	15.70	41.1	910.0	0.95	0.15	0.45
STD	0.18	1.90	7.30	28.95	1.95	17.8	7.13	20.4	3.0	9.32	62.2	1.77	0.66	12.60	55.21	3.70	35.14	175.4	305.0	0.67	2.75	0.56
SWD	0.01	8.30	0.80	31.23	0.01	0.9	10.99	8.7	14.5	bdl	620.0	0.48	0.23	0.78	0.61	0.28	160.00	bdl	6.2	0.23	0.54	2.39
DLTD	0.01	0.64	0.47	22.54	0.01	0.7	8.43	11.3	4.9	bdl	547.0	0.74	2.30	1.10	0.95	0.38	489.00	bdl	8.9	0.53	0.50	3.04
HBWD	0.02	0.32	6.90	25.66	0.03	1.1	10.77	15.7	2.9	bdl	84.0	4.21	0.70	21.40	9.00	9.50	177.00	bdl	bdl	4.00	9.80	bdl
SZSD	0.05	3.60	5.10	30.37	0.75	7.0	9.56	20.1	3.9	11.43	102.3	3.05	0.70	13.60	72.07	4.50	25.28	262.5	360.0	1.40	3.62	0.28
ATBX	0.19	1.20	5.00	18.98	0.05	6.8	5.27	15.1	2.9	4.80	53.0	1.50	0.30	9.70	5.00	2.40	269.00	bdl	17.1	1.00	5.24	bdl
WDX	0.09	1.20	4.30	14.55	0.04	7.1	7.21	14.2	3.5	6.20	150.0	3.34	0.61	15.00	7.40	5.00	214.00	bdl	22.0	1.40	8.84	bdl
DWKX	0.17	7.00	4.10	17.31	0.06	1.5	7.79	21.0	3.1	8.00	22.0	2.38	0.81	11.40	7.00	4.50	119.00	bdl	12.0	1.30	5.13	bdl
TXX	0.04	3.20	0.77	15.45	1.37	4.3	10.99	14.8	5.2	3.85	116.6	0.59	0.34	3.30	22.42	0.91	48.06	108.6	984.0	1.48	0.78	0.47
MIN	0.01	0.32	0.47	3.76	0.01	0.7	3.38	1.9	0.69	0.58	11.5	0.16	0.06	0.12	0.61	0.12	7.95	21.4	6.2	0.17	0.04	0.07
MAX	2.06	13.60	8.40	31.23	2.44	18.3	89.36	21.0	28.3	12.88	1624.0	10.40	0.81	21.40	86.81	27.50	489.00	617.4	2660.0	9.95	9.80	3.04
SDV	0.67	15.32	2.51	8.37	0.85	4.05	16.85	6.66	6.09	3.76	311.0	2.63	0.43	6.2	24.14	5.16	103.5	143.1	630.3	2.09	2.58	0.67
AM	0.71	2.73	3.65	16.65	0.90	6.2	11.13	10.2	5.1	4.99	174.7	1.87	0.44	5.36	21.34	2.01	52.84	108.4	364.4	1.34	1.96	0.38
GM	0.28	1.46	2.53	14.34	0.36	4.9	8.85	7.6	3.5	3.63	79.2	1.22	0.30	2.48	10.87	0.93	31.32	74.7	131.1	0.92	0.67	0.32
Clark value ^a	0.08	1.8	0.05	12.5	0.2	2.5	75.0	100.0	25.0	1.5	100.0	2.8	0.2	9.6	135.0	2.7	70.0	105.0	23600	5.60	8.230	4.15
EF	8.83	1.51	72.93	1.33	4.52	2.49	0.18	0.10	0.24	3.32	1.75	0.87	2.18	0.61	0.16	1.06	0.96	0.29	0.24	0.13	1.23	0.02
Chinese coal ^b	0.15	5.0	2.0	13.0	0.2	9.0	14.0	12.0	7.0	4.0	77.0	2.0	2.0	6.0	21.0	3.0	35.0	206.0				
Chinese soil ^c	0.065	11.2	0.29	26.0	0.097	5.4	26.9	61.0	12.7	2.0	583	1.95	1.21	13.75	82.4	3.03	74.2	bdl	1.02	2.94	6.62	1.54

bdl, below detection limit; MIN, the minimum of concentrations; MAX, the maximum of concentrations; SDV, standard deviation of the arithmetic mean; AM, arithmetic mean; GM, geometric mean; EF, enrichment factor = arithmetic mean/Clarke value; the calculated statistics are based on the concentration in coals, not including roof, floor and outliers.

^a From Taylor (1964).

^b From Zhao et al. (2002).

in the Datong and Shenfu-Dongsheng mining area is lake-delta peat swamp[3]. The coal-bearing strata of Taiyuan Formation in Pingshuo mining area were accumulated in tidal flat, lagoon and delta environments [21]. The rank of most coals in the study area is bituminous, and only a small proportion of anthracite is distributed in Rujigou and Baijigou mining area of Ningxia Hui Autonomous Region.

3. Methods of study

3.1. Sampling

A sampling program was designed to reflect the distribution of coal resources and coal rank. The study area and sample locations are presented in Fig. 1. A total of 22 whole-seam channel samples, roof and floor samples were taken from the Xinzhouyao mine of Datong mining area, the Antaibao surface mine of Pingshuo mining area, the Majiata surface mine of Shenfu-Dongsheng mining area and the Shizuishan No. 1 mine of Shizuishan mining area. The collection of samples was in accordance with the Chinese Standard for Collecting Channel Samples GB482-79[20]. The other 14 coal samples were collected from 3 mines, 4 coal preparation plants, and 5 power plants, respectively. Detailed information was shown in Table 1. All samples were collected and stored in plastic bags to ensure as little contamination and weathering as possible.

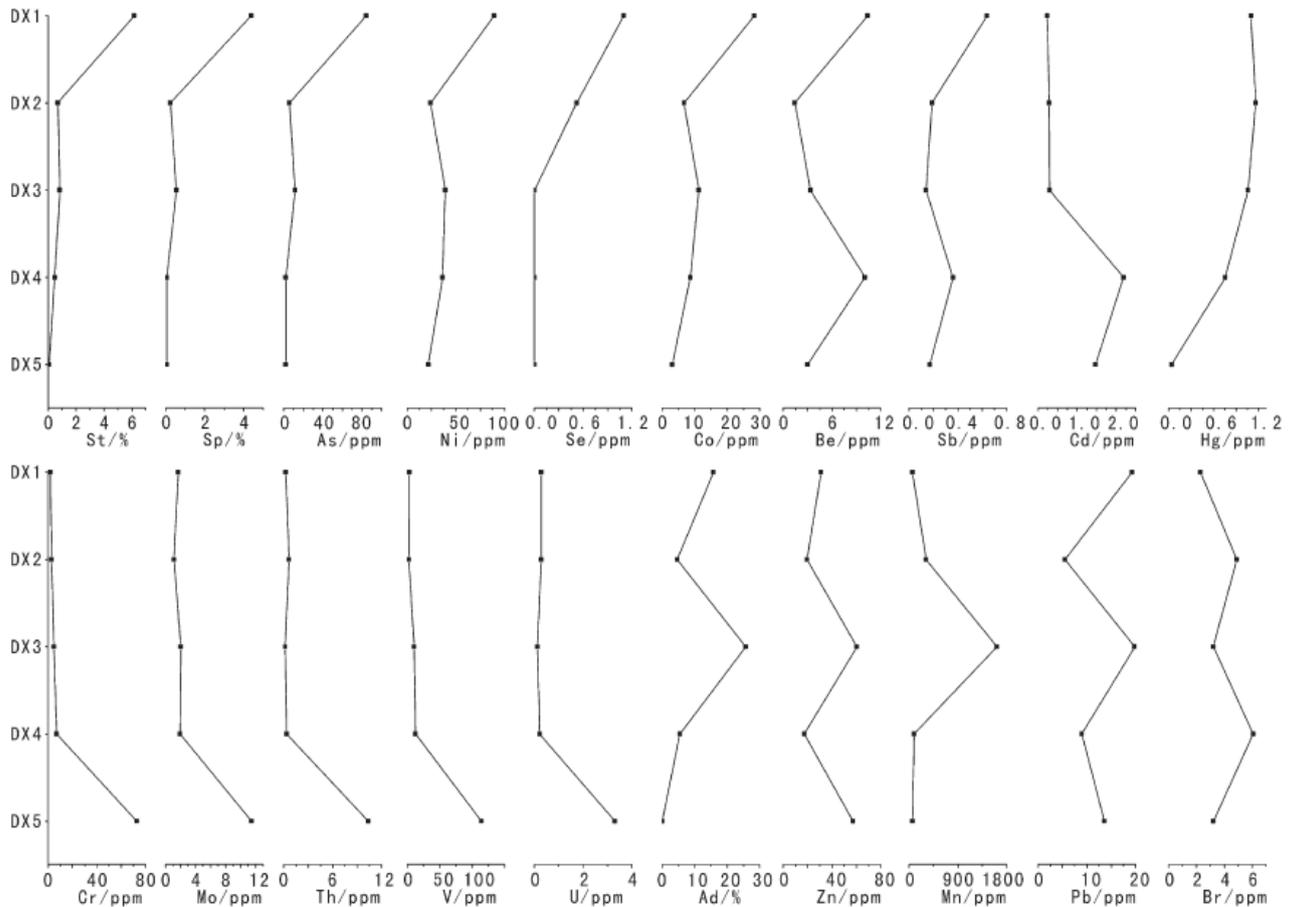


Fig. 2. Vertical variations of sulfur and trace elements concentration in No. 9 seam of the Xinzhouyao mine.

3.2. Analyses

The samples were ground to pass a 100-mesh sieve for elemental analysis. The crushed samples were stored in the laboratory in sealed containers to avoid oxidation. The proximate analysis, vitrinite reflectance, sulfur content and maceral composition are given in Table 1. The total sulfur and forms of sulfur were determined using chemical method according to Chinese Standard GB/T214-1996 and GB/215-2003, respectively, at Coal Mine Institute of Jiangsu Province. The proximate analyses and vitrinite reflectance were conducted according to Chinese Standard GB 213 and GB 6949-1986 at China University of Mining and Technology [53]. The coal maceral and minerals were identified using polished coal blocks and counted using coal pellets with an epoxy resin binder under the reflecting microscope in accordance with the Chinese National Standard Method for Determining Maceral and Minerals in Coal (GB8899-88, see Han et al., 1996).

Elements including As, Se, Cr, Br, Co, Mo, Mn, Sb, Th, V, U, Zn, Na, Fe, and Al were determined using instrumental neutron activation analysis (INAA) at the Institute of High Energy Physics (IHEP), Chinese Academy of Science (CAS). Pb, Be, Ni, P, and Ca were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) at the College of Geoscience of Nanjing University. Hg and Cd were determined using cold-vapor atomic absorption spectrometry (CV-AAS) and graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS), respectively, in Chinese Center for Disease Control and Prevention. Results are reported as ppm by weight in air-dried coal.

4. Results and discussion

4.1. Concentration of trace elements in coal

The concentrations of elements in coal, roof, and floor from Northern China are listed in Table2.

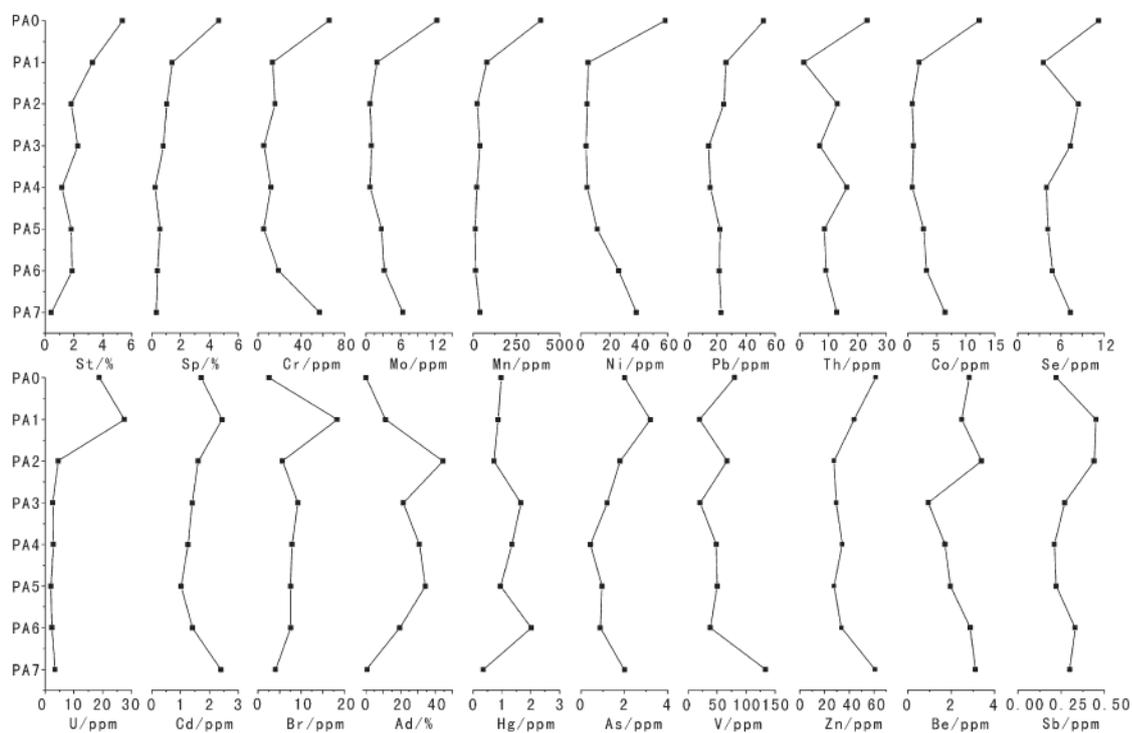


Fig. 3. Vertical variations of sulfur and trace elements concentration in No. 11 seam of the Antaibao surface mine.

Table 2 also contains the concentrations of trace elements in Chinese coal and soil, the Clarke value and enrichment factor (EF) of some elements. The arithmetic mean, geometric mean and standard deviation of arithmetic mean were calculated. The outliers were removed using lognormal distribution, and the calculated results didn't include the proof and the floor. In comparison with the Earth's crust [33], the contents of Hg, Se, and Cd are much higher. The value of EF (enrichment factor: the ratio of element content in coal to the Clarke value) for each of these elements in the study area is greater than or equal to 4. As compared with the common coals of China [55], the arithmetic means of concentrations for Hg, Se, Cd, Mn, and Zn in study area are higher, while Sb is lower, and the concentrations of other elements are equal. But the concentrations of Mn and Zn are lower than that in Chinese soil. Although the arithmetic mean of Hg is high, the samples with high Hg concentration are mainly collected from the Xinzhouyao mine of Datong, the Antaibao surface mine of

Pingshuo and the Majiata surface mine of Shenfu-Dongsheng. Because of the high toxicity and volatility of Hg and its compounds, it is desirable to reduce the Hg content of coals in the study area prior to utilization and combustion. 4.2. Vertical variation of trace elements in section In this section, nineteen samples of coal, floor and roof were analysed; five from seam No. 9 of the Xinzhouyao mine, eight from seam No. 11 of the Antaibao surface mine, six from seam No. 2–2 of the Majiata surface mine. All samples were collected as full channels from freshly exposed seam profiles, their type and thickness are given in Table 1. The samples were numbered in an increasing order from roof to floor of the succession. Their content variation in vertical section and association among different elements in different sections vary greatly.

4.2.1. No. 9 seam section of the Xinzhouyao mine The Xinzhouyao mine is located in the Datong mining area. In No. 9 seam section of the Xinzhouyao

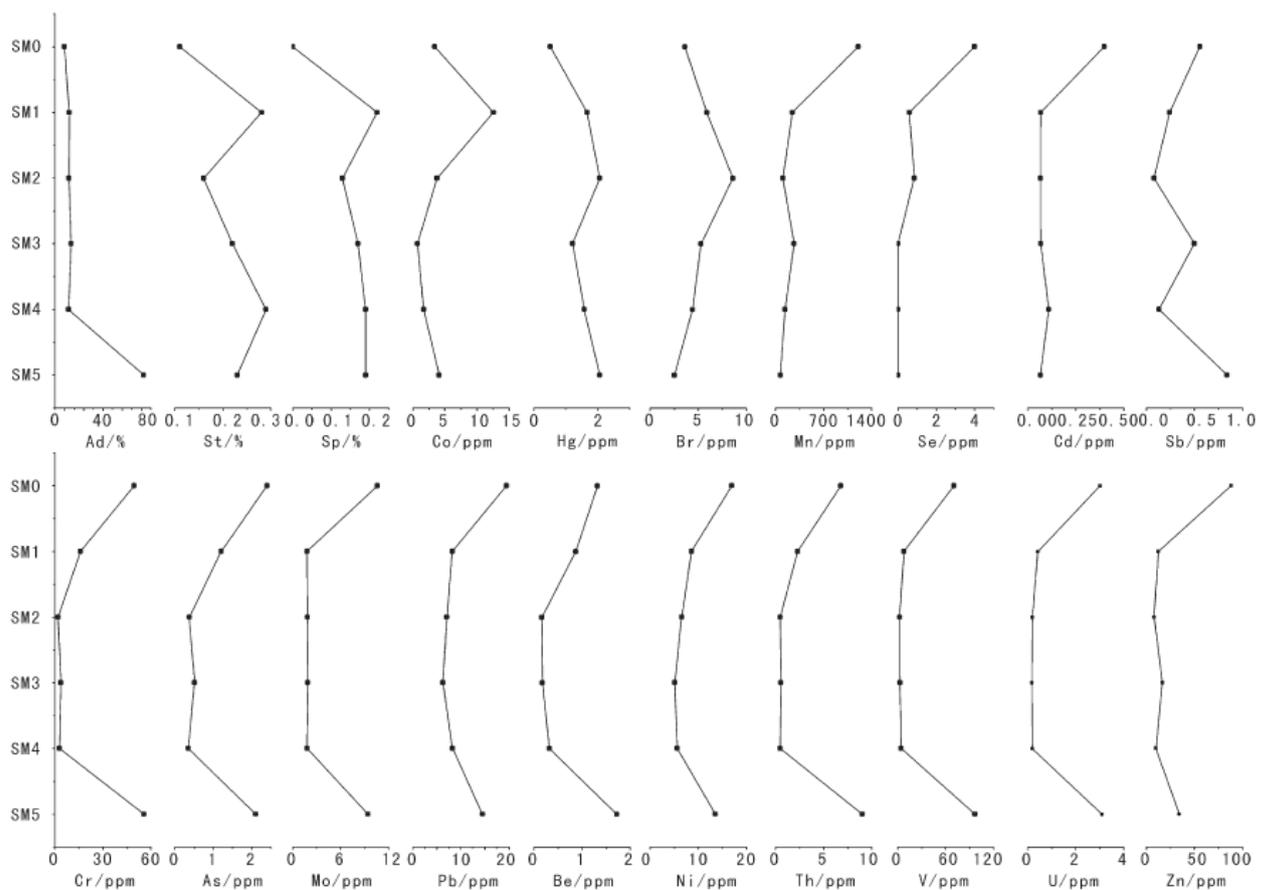


Fig. 4. Vertical variations of sulfur and trace elements concentration in No. 2–2 seam of the Majiata surface mine.

mine, elements including As, Ni, Se, Co, Be, and Sb, as well as total sulfur and pyritic sulfur, show similar variations in the column section (Table 1). The highest values of element concentration are located in roof, and decrease from roof to floor. The same variation applies to Cr, Mo, Th, V and U (Fig. 2). But their highest contents are in floor, and decrease from floor to roof. The contents of Zn, Mn and Pb vary with the ash content.

4.2.2. No. 11 seam section of the Antaibao surface mine

The Antaibao surface mine is located in the Pingshuo mining area. In No. 11 seam section of the Antaibao surface mine, the highest concentrations of As, Mn, Pb, Th, as well as total sulfur and pyritic sulfur are located in roof, and decrease from roof to floor; the concentrations of Cr, Ni, Co, Mo, V, and Zn are higher in roof and floor, and lower in coal seam; while the concentration of Br is higher in coal seam and lower in roof and floor (Fig. 3).

4.2.3. No. 2–2 seam section of the Majiata surface mine

The Majiata surface mine is located in the Shenfu-Dongsheng mining area. In No. 2–2 seam section of the Majiata surface mine, elements including Cr, As, Mo, Pb, Be, Ni, Th, V, U, Zn, and Sb have similar variation, their contents increase from coal seam to roof and floor. Other elements showing similarities in this vertical section are Cd, Se and Mn. They are more concentrated in the upper part of the section (Fig. 4).

The vertical distributions of elements among the seams show a variety of patterns. Differences in elemental distribution among seams may be relatively high, as for As in the range of 0.43–54.2 ppm, 3.46–58.33 ppm for Ni, 5.2–66.0 ppm for Cr, 0.7–12.3 ppm for Co, 11.5–389.5 ppm for Mn, 1.4–23.3 ppm for Th in No. 11 seam section of the Antaibao surface mine. Elemental distributions in the seams reflect the changes of coal-accumulating peat swamp environments and differences in floral populations of these swamps. For example, No. 11 seam section of the Antaibao surface mine formed in tidal flat to the lagoon.

The total sulfur and the ratio of organic sulfur to pyritic sulfur indicated the top of the section have been obviously influenced by seawater during coal

accumulation. Vertical variation of elements in three sections indicated: 1) the distributions of the most elements in the coal seam are heterogeneous; 2) in a different section, associations and similarities among elements vary greatly; 3) higher concentrations of most trace elements in floor or roof sediments suggested their affinity with inorganic mineral matter; 4) lower concentration of Br in floor and roof showed that Br in coal is mainly associated with the organic matter; and 5) many trace elements in coal show obvious variation similarity with pyritic sulfur, showing their associations with pyrite.

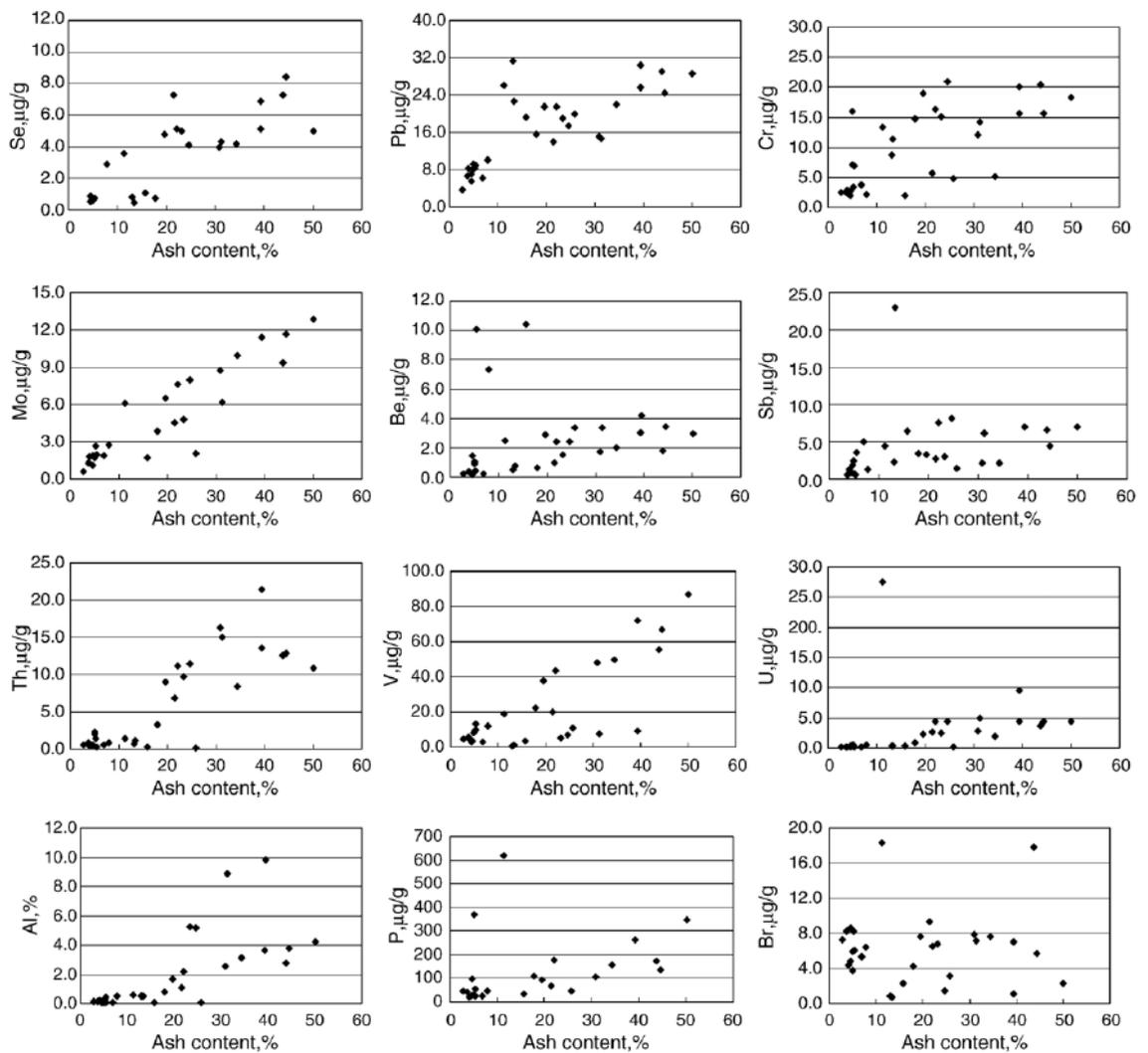


Fig. 5. Relation between element concentration and ash yield.

4.3. Trace element geochemistry

4.3.1. Association of trace elements with ash yields

The relationships between trace element concentration and ash yield have been widely reported [8,12,16,18,29]. It generally considered that most trace elements in coal are associated with the mineral matter [16]. The ash yield of coal samples in the study area ranges from 2.72% to 50.1%, with an average of 19.2% (Table 1). Elements including Mo, Cr, Se, Th, Pb, Sb, V, Be, Al, and P in study area show a positive correlation with ash yield. Only Br shows a negative correlation with ash yield (Fig. 5).

4.3.2. Association of trace elements with pyrite

The total sulfur content of coals in study area varies greatly, with a maximum value of 6.17% and a minimum value of 0.07%. Most coals have low- to medium-sulfur contents (Table 1). Many researchers have reported that some elements including As, Hg, Sb, Co, and Se are associated with pyrite [10,14,36]. But in the study area, these elements are not clearly related with pyrite, except As (Fig. 6). Elements including As, Ni, Be, Mo, and Fe have relatively high positive correlation coefficients with pyritic sulfur, ranging from 0.53 to 0.80.

Owing to the coal samples that were collected from seven mines, four coal preparation plants, and five power plants, their depositional environments, coalforming ages, and coalification process are different, so the correlations of some trace elements concentration with ash yield and pyritic sulfur are not so strong.

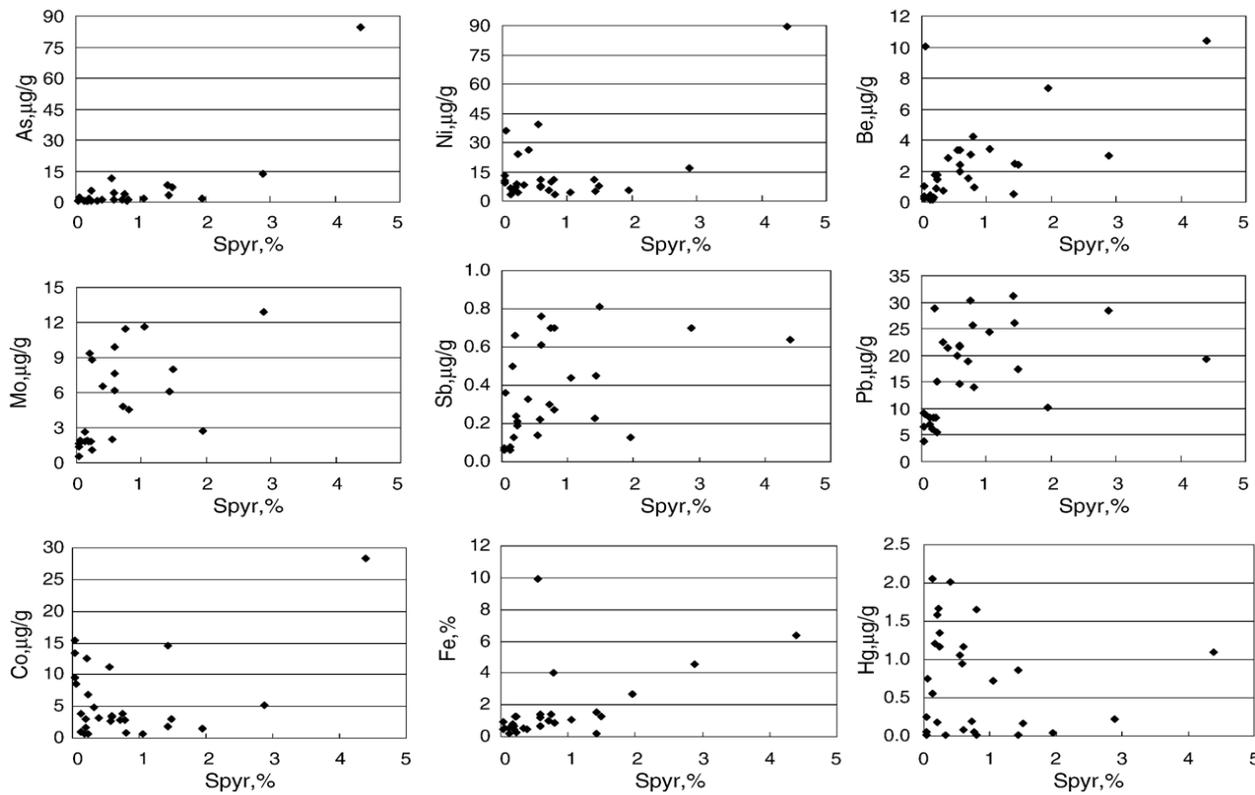


Fig. 6. Relation between element concentration and pyritic sulfur.

4.3.3. Variation of trace elements with rank

In low-rank coals, some elements are associated with functional groups [49], some of which are destroyed as the rank increases, thus mobilizing organically associated elements. In the study area, the vitrinite reflectance ranges from 0.44% to 2.63%, with an average of 1.01%. The concentrations of As, Pb, Mo, V, Cr, and Hg greatly decrease when the vitrinite reflectance increases up to 2.0%. The samples with vitrinite reflectance >2.0% were collected from the

Rujigou mine, the Baijigou mine and the Taixi preparation plant. The coal-bearing strata in these areas were formed in an island alluvial-lake delta system of Lower–Middle Jurassic [40]. Because the concentrations of trace elements in coals formed in that age are relatively low, and the high rank of coal resulted from magma intrusion, so the main reason of lower concentration of trace elements in these coals is not the high coal rank. Vertical variation of trace elements concentration also suggested that the coal rank is not the important factor for the element enrichment. A similar conclusion was reached by Lyons et al [22].

4.3.4. Cluster analysis

The modes of occurrence of elements in coal can be determined either using direct or indirect methods [12,13]. The indirect method is statistics, which was first used by Nicholls (1968)[56] and followed by many researchers [16,17,18,19,23]. stated that the concentration of organically bounded elements in coal decreased or remained almost constant along with ash yield increase, while the concentration of inorganically bounded elements in coal increased with increasing ash yield in coal. The direct method for determining the occurrence of elements in coal is sequential leaching, which was adopted by Finkelman (1983) [46], Wang et al. (1994) [38], and Dai et al. (2003)[4,5]. The indirect method was used in this study to determine the organic/inorganic affinity of elements in coal. The major elements in coals are present in the minerals rather than the organic matter [25]. The major element geochemistry may therefore be used to document the mineralogical variation and thus to establish the trace element–mineral associations. The elements Al, pyritic sulfur and Ca are mainly associated with clay, pyrite and carbonate minerals respectively [26, 27].

From concentration variation of trace elements in vertical sections we can summarize the relationships between elements. The relationships are demonstrated in cluster analysis based on the correlation coefficients, and illustrated on a dendrogram (Fig. 7).

Cluster analyses of trace elements in three sections show that: 1) the relationships among elements in different coal sections vary greatly because of the difference in depositional environment, syngenetic process, epigenetic process, and volcanic enrichment; 2) in all three sections, the pyrite mineral fraction always controls Fe, Th, Pb and Hg group, and U always associates with clay and phosphate mineral; 3) in two sections, Co and Mo associated with clay and phosphate mineral, Br which may be associated with organic matter, falls outside the main grouping. 5. Conclusions the concentration of trace elements in coal samples collected from different places in the study area varies greatly. The arithmetic means of concentration for Hg, Se, Cd, Mn, and Zn in the study area are

higher than arithmetic means for corresponding elements in Chinese coal, whereas Sb is lower, other elements have arithmetic means that are equal. The vertical distributions of trace elements in the seam sections show a variety of patterns. The concentration of most trace elements was higher in roof or floor, and lower in coal seam, whereas Br was higher in coal seam and lower in roof and floor, which reflecting its affinity with organic matter. The variation of most trace elements in coal sections influenced by coalaccumulating environments.

The following trace elements Mo, Cr, Se, Th, Pb, Sb, V, Be, and major elements Al, P in the study area show a positive correlation with ash yield, while Br shows a negative correlation with ash yield. As, Ni, Be, Mo, and Fe have relatively high positive correlation coefficients with pyritic sulfur. Although there is a significant range in the rank of the coals studied, few trace elements vary regularly with the increase of rank. Both vertical distribution and cluster analyses show that: 1) Pb, Hg, Th are associated with pyritic sulfur, which is demonstrating the control of the pyrite; 2) U, shows significant correlation with Al and P, due to the presence of clay and phosphate minerals; 3) Br is found to be controlled by the organic matter; 4) the correlations and associations of trace elements differ among samples collected from different sedimentary basins due to different origins. Acknowledgements this research was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 90410017 and No. 40272071), the National Major Fundamental Research and Development Project (2006 CB200304). Thanks were given to Dr. Dai Shifeng and Prof. Chou Chen-Lin for reading an earlier version of the manuscript and providing thoughtful comments and constructive suggestions.

The authors are grateful to the two anonymous reviewers for their careful reviews and detailed comments. The authors wish to acknowledge Yang Shaojin, Liwen Qiu, and Liu Jianrong for their help in elements concentration determination. Special thanks also to Zhang Wang and Ma Yuelong for their supports in coal sampling.

References

1. Belkin, H.E., Warwick, P.D., Zheng, B.S., Zhou, D.X., Finkelman, R. B., 1998. High arsenic coals related to sedimentary rock hosted gold deposition in southwestern Guizhou Province, People's Republic of China. 15th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Sep. 14– 19, Pittsburgh, USA.
2. Chen, W.M., Zhang, Z.S., 1993. Coal Chemistry. Coal Industry Press, Beijing (in Chinese).
3. Chen, Z.H., Zhang, N.M., Zhang, S.L., Ma, J.X., Wu, F.D., 1989. The time and spatial evolution of sedimentary systems and coal-accumulating centre in Late Palaeozoic coal bearing measures of the Eastern margin of Ordos basin. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences* 14, 357–366 (in Chinese with English abstract).
4. Dai, S.F., Ren, D.Y., Tang, Y.G., Shao, L.Y., Li, S.S., 2002. Distribution, isotopic variation and origin of sulfur in coals in the Wuda coalfield, Inner Mongolia, China. *International Journal of Coal Geology* 51, 237–250.
5. Dai, S.F., Ren, D.Y., Hou, X.Q., Shao, L.Y., 2003. Geochemical and mineralogical anomalies of the late Permian coal in the Zhijin coalfield of southwest China and their volcanic origin. *International Journal of Coal Geology* 55, 117–138.
6. Dai, S.F., Li, D.H., Ren, D.Y., Tang, Y.G., Shao, L.Y., Song, H.B., 2004. Geochemistry of the late Permian No. 30 coal seam, Zhijin Coalfield of Southwest China: influence of a siliceous lowtemperature hydrothermal fluid. *Applied Geochemistry* 19, 1315–1330.
7. Dai, S.F., Chou, C.-L., Yue, M., Luo, K.L., Ren, D.Y., 2005a. Mineralogy and geochemistry of a late Permian coal in the Dafang coalfield, Guizhou, China: influence from siliceous and iron-richcalcic hydrothermal fluids. *International Journal of Coal Geology* 61, 241–258.

8. Dai, S.F., Ren, D.Y., Tang, Y.G., Yue, M., Hao, L.M., 2005b. Concentration and distribution of elements in Late Permian coals from western Guizhou Province, China. *International Journal of Coal Geology* 61, 119–137.
9. Dai, S.F., Zeng, R.S., Su, Y.Z., 2006. Enrichment of arsenic, antimony, mercury, and thallium in a Late Permian anthracite from Xingren, Guizhou, southwest China. *International Journal of Coal Geology* 66, 217–226.
10. Ding, Z.H., Zheng, B.S., Long, J.P., Belkin, H.E., Finkelman, R.B., Chen, C.G., Zhou, D.X., Zhou, Y.S., 2001. Geological and geochemical characteristics of high arsenic coals from endemic arsenosis areas in southwestern Guizhou Province, China. *Applied Geochemistry* 16, 1353–1360.
11. Finkelman, R.B., 1981. Modes of occurrence of trace elements in coal. U.S. Geological Survey Open-File Report 81–99, 322.
12. Finkelman, R.B., 1983. Modes of occurrence of trace elements and minerals in coal: an analytical approach. In: Filby, R.H., Carpenter, B.S., Ragaini, R.C. (Eds.), *Atomic and Nuclear Methods in Fossil Energy Research*. Chem. Div., vol. 24, pp. 236–241.
13. Finkelman, R.B., 1994. Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal: levels of confidence. *Fuel Processing Technology* 39, 21–34.
14. Finkelman, R.B., Palmer, C.A., Holub, V., 1992. Modes of occurrence of sulfide minerals and chalcophile elements in several high sulfur Czechoslovakian coals. 29th Int. Geol. Congr. Abstr., vol. 1/3, p. 216.
15. Finkelman, R.B., Orem, W., Castranova, V., Tatu, C.A., Belkin, H.E., Zheng, B., Lerch, H.E., Maharaj, S.V., Bates, A.L., 2002. Health impacts of coal and coal use: possible solutions. *International Journal of Coal Geology* 50, 425–443.
16. Gentzis, T., Goodarzi, F., 1997. Trace element geochemistry of the Obed Mountain deposit coals, Alberta, Canada. *Fuel* 76, 1491–1501.

17. Gluskoter, H.J., Ruch, R.R., Miller, W.G., Cahill, R.A., Dreher, G.B., Kuhn, J.K., 1988. Trace elements in coal: occurrence and distribution. I11. State Geol. Surv. Circ., vol. 499, p. 154.
18. Goodarzi, F., 1988. Elemental distribution in coal seams at the Fording coal mine, British Columbia, Canada. *Chemical Geology* 68, 129–154.
19. Grieve, D.A., Goodarzi, F., 1993. Trace elements in coal samples from active mines in the Foreland Belt, British Columbia, Canada. *International Journal of Coal Geology* 24, 259–280.
20. Han, D.X., Ren, D.Y., Wang, Y.B., Jin, K.L., Mao, H.L., Qin, Y. (Eds.), 1996. *Coal Petrology of China*. China University of Mining and Technology Press, Xuzhou, pp. 276–279 (in Chinese with English abstract).
21. Liu, D.M., Yang, Q., Tang, D.Z., Kang, X.D., Huang, W.H., 2001. Geochemistry of sulfur and elements in coals from the Antaibao surface mine, Pingshuo, Shanxi Province, China. *International Journal of Coal Geology* 46, 51–64.
22. Lyons, P.C., Palmer, C.A., Bostick, N.H., Fletcher, J.D., Dulong, F.T., Brown, F.W., Brown, Z.A., Krasnow, M.T., Romankin, L.S., 1989. Chemistry and origin of minor and trace elements in vitrinite concentrates from a rank series from the Eastern United States, England and Australia. *International Journal of Coal Geology* 13, 481–527.
23. Nicholls, G.D., 1968. The geochemistry of coal-bearing strata. In: Murchison, D.G., Westoll, T.S. (Eds.), *Coal and Coal Bearing Strata*. Oliver and Boyd, Edinburgh, pp. 269–307.
24. PECH (Panel on the trace element geochemistry of coal resource development related to health), 1980. *Trace-element Geochemistry of Coal Resource Development Related to Environmental Quality and Health*. National Academy Press, Washington, DC, pp. 1–8.

25. Pike, S., Dewison, M.G., Spears, D.A., 1989. Sources of error in low temperature plasma ashing processes for quantitative mineral analysis of coal ash. *Journal of the Institute of Fuel* 68, 664–669.
26. Querol, X., Cabrera, Ll., Pickel, W., López-Soler, A., Hagemann, H. W., Fernández-Turiel, J.L., 1996. Geological controls on the quality of the Mequinenza subbituminous coal deposit, northeast Spain. *International Journal of Coal Geology* 29, 67–91.
27. Querol, X., Whateley, M.K.G., Fernandez-Turiel, J.L., Tuncali, E., 1997. Geological controls on the mineralogy and geochemistry of the Beypazari lignite, central Anatolia, Turkey. *International Journal of Coal Geology* 33, 255–271.
28. Ren, D.Y., Zhao, F.H., Wang, Y.Q., Yang, S.J., 1999. Distributions of minor and trace elements in Chinese coals. *International Journal of Coal Geology* 40, 109–118.
29. Spears, D.A., Zheng, Y., 1999. Geochemistry and origin of elements in some UK coals. *International Journal of Coal Geology* 38, 161–179.
30. Spears, D.A., Manzanares-Papayanopoulos, L.I., Booth, C.A., 1999 The distribution and origin of trace elements in a UK coal; the importance of pyrite. *Fuel* 78, 1671–1677.
31. Swaine, D.J., 1990. *Trace Elements in Coals*. Butterworth, London, p. 290.
32. Swaine, D.J., Goodarzi, F., 1995. *Environmental Aspects of Trace Elements in Coal*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 1–2.
33. Taylor, S.R., 1964. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 28, 1273–1285.
34. Valkovic, V., 1983. *Trace Elements in Coal*, vol. 1. CRC Press, Boca Raton, FL, p. 210.

35. Vassilev, S.V., Kitano, K., Vassileva, C.G., 1996. Some relationships between coal rank and chemical and mineral composition. *Fuel* 75,1537–1542.
36. Ward, C.R., Spears, D.A., Booth, C.A., Staton, I., Gurba, L.W., 1999. Mineral matter and trace elements in coals of the Gunnedah Basin, New South Wales, Australia. *International Journal of Coal Geology* 40, 281–308
37. Wang, Y., Wei, F.S., 1995. Environment Elemental Chemistry of Soil. China Environmental Science press, Beijing, Beijing, pp. 28–31 (in Chinese).
38. Wang, Y.Q., Ren, D.Y., Zhao, F.H., 1994. Comparative leaching experiments for trace elements in raw coal, laboratory ash, fly ash and bottom ash. *International Journal of Coal Geology* 40, 103–108.
39. Yang, J.H., Chen, W.M., Duan, Y.L., 1998. Handbook for Coal Analyses. Coal Industry Publishing House, Beijing, pp. 275–291(in Chinese).
40. Zhang, T., 1995. Depositional environment and coal-accumulating regularities of main coal-accumulation stages of China. Geology press, Beijing, p. 69 (in Chinese).
41. Zhang, J.Y., Ren, D.Y., Zheng, C.G., Zeng, R.S., Chou, C., Liu, J., 2002. Trace element abundances in major minerals of Late Permian coals from southwestern Guizhou Province, China. *International Journal of Coal Geology* 53, 55–64.
42. Zhang, J.Y., Ren, D.Y., Zhu, Y.M., Chou, C.-L., Zeng, R.S., Zheng, B. S., 2004. Mineral matter and potentially hazardous trace elements in coals from Qianxi Fault Depression Area in southwestern Guizhou, China. *International Journal of Coal Geology* 57, 49–61.
43. Zhao, J.A., Tang, X.Y., Huang, W.H., 2002. Abundance of trace elements in coal of China. *Coal Geology of China* 14, 5–13 (Suppl., in Chinese with English abstract).
44. Zheng, B.S., Ding, Z.H., Huang, R.G., Zhu, J.M., Yu, X.Y., Wang, A. M., Zhou, D.X., Mao, D.J., Su, H.C., 1999. Issues of health and

disease relating to coal use in southwestern China. *International Journal of Coal Geology* 40, 119–132.

45. Zhou, Y.P., Ren, Y.L., 1992. Distribution of arsenic in coals of Yunnan Province, China, and its controlling factors. *International Journal of Coal Geology* 20, 85–98.

46. Zhuang, X.G., Zeng, R.S., Xu, W.D., 1998. Trace elements in 9 coal from Antaibao open pit mine, Pingshuo, Shanxi Province. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences* 23, 583–588 (in Chinese with English abstract).