

УДК 553.94:550.41(477.83)

**ГЕОХІМІЯ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ У ПОРОДАХ ТЕРИКОНА ШАХТИ
ВІЗЕЙСЬКА ЛЬВІВСЬКО-ВОЛИНСЬКОГО
КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОГО БАСЕЙНУ**

І.Б. Книш

*Львівський національний університет імені Івана Франка
79005, м. Львів, вул. Грушевського, 4
E-mail: olando@ukr.net admingeo@franko.lviv.ua*

Досліджено геохімію мікроелементів у породах терикона шахти Візейська Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну. Породи представлені аргілітами (59 %), алевролітами (25 %), пісковиками (16 %) та вугіллям (1–2 %). Зольність суміші порід терикона – 72 %, середній вміст сірки – 2,5 %. Вугілля шахти Візейська гумусового типу та збіднене мікроелементами, окрім молібдену, плюмбуму, берилію, ітербію, стануму, стронцію.

Породи терикона концентрують манган, галій, плюмбум, станум, ітербій, купрум, вміст яких вищий порівняно з кларком у земній корі. З'ясовано асоціації хімічних елементів та інші показники щодо порід терикона. Обґрунтовано ймовірність надходження мікроелементів у суміжні з териконом породи зони аерації та води р. Рати у понадфонових кількостях. Запропоновано відповідні запобіжні заходи щодо зменшення екологічних ризиків.

Ключові слова: терикон, вугілля, мікроелементи, асоціація.

Розробка вугільних родовищ пов'язана з вийманням на поверхню великих об'ємів порід, води та газу. Під час видобування тонни вугілля шахтним способом на поверхню надходить близько 100 м³ породи, 3 м³ шахтної води, 13 м³ метану, 8 м³ діоксиду вуглецю [1]. Речовини, які виймають з надр у процесі вуглевидобування, часто є токсичними. Це призводить до формування у верхніх горизонтах літосфери і на її поверхні специфічних техногенних геохімічних систем – терикон–грунт–підземна вода, або шахтна вода–поверхнева вода–грунт.

В Україні видобування зосереджене в трьох басейнах: Донецькому та Львівсько-Волинському кам'яновугільних і Дніпровському буровугільному. Львівсько-Волинський кам'яновугільний басейн (ЛВБ) розміщений у західній частині України поблизу кордону з Польщею. Вугілля басейну видобувають в десяти шахтах. Породи терикона однієї з них, а саме – Візейської, є об'єктом наших досліджень.

Територією вугільного басейну в північному напрямі протікає р. Західний Буг з численними притоками, з яких головні – Рата і Солокія. В Україні та Польщі воду з Бугу використовують для господарсько-питних потреб. Ріка Рата

– ліва притока Бугу – протікає через шахтні поля чотирьох шахт і впадає в Буг біля с. Межиріччя і м. Червоноград.

Відомо [4], що відходи вуглевидобування часто містять небезпечні для довкілля концентрації хімічних елементів, зокрема, важких металів. Розташування таких потенційних джерел забруднення в басейні транснаціональної ріки, води якої використовують для господарсько-побутових цілей, підвищує актуальність цієї праці.

Наша мета – дослідити геохімію мікроелементів у породах терикона шахти Візейська. Головні завдання такі:

- вивчити склад і морфометричні характеристики терикона;
- визначити літологічний і хімічний склад порід терикона;
- з'ясувати асоціації мікроелементів у породах терикона;
- оцінити ризик забруднення мікроелементами прилеглих територій та запропонувати заходи щодо зменшення цього ризику.

У 2001 і 2006 рр. ми спільно з працівниками Великомоствівської геологорозвідувальної партії дочірнього підприємства Західукргеологія провели еколого-геологічні дослідження терикона шахти Візейська.

Опробування виконано рівномірною мережею 100×100 м. Відібрано 45 взірців суміші порід терикона. Досліджено літологічний і мінеральний склад порід та вміст у них хімічних елементів. Літологічний опис порід, окрім стандартного, передбачав з'ясування відсоткового вмісту в суміші порід аргілітів, алевролітів, пісковиків, вугілля. Методом візуальної мікроскопії виявлено низку мінералів, однак у підсумкову таблицю, сформовану для математичного опрацювання, уведено вміст лише тих, які найчастіше траплялися, а саме – піриту, халькопіриту та сидериту. З'ясовано ступінь горілості (у відсотках), звітрілості порід (у балах) та товщину насипного шару (у метрах). Визначено зольність кожного зразка породи. Вміст P, Sr, Mn, Ni, Ba, Pb, V, Cu, Zr, Sn, Ga, Cr, Mo, Ti, Y, Yb, Zn, Ge, Co у суміші порід (аргіліти, алевроліти, зрідка пісковики) терикона з'ясовано спектральним аналізом. Усі аналітичні дослідження проведено в лабораторії Львівської геологорозвідувальної експедиції ДП Західукргеологія (аналітик О.І. Мех). Усі досліджені показники відібраних проб згруповані й опрацьовані математичними методами.

Шахта Візейська працює з 1960 р. Більшість запасів вугілля вичерпана. Виробнича потужність шахти становить 0,25 млн т вугілля в рік. Видобуток вугілля супроводжується нагромадженням на поверхні значної кількості вуглевмісних порід. Їх складують у терикон на відстані 250 м північно-східніше від шахти на алювіальних відкладах р. Рати та водно-льодовикових відкладах на позначці 195 м. Атмосферні опади з терикона потрапляють безпосередньо в р. Рату.

Терикон є штучним нагромадженням порід ізометрично-втягнутої форми у плані й призматичної у вертикальному перерізі. Площа основи терикона шахти Візейська становить 225 000 м². Висота терикона сягає 10–40 м. Кут відкосу порід – 25–47°. Наявні практично вертикальні відкоси складені горілими породами. В териконі нагромаджено 5,1 млн м³ породи. Щорічно терикон поповнюють свіжою породою об'ємом близько 40 тис. м³. Терикон неоднорідний за будовою, складається з двох взаємопов'язаних частин – західної і східної. Західна частина терикона складена переважно горілими породами у формі усіченого конуса, східна – негорілими, сформованими у плоский відвал. Окремі фрагменти

складені різними за складом, зв'язністю і ступенем горілості породами. На схилах терикон частково рекультивованим шляхом насипання шару піску та суглинків товщиною 0,5–0,7 м, який заріс травою.

Літологічний та мінеральний склад порід. З'ясовано, що породи терикона шахти Візейська представлені, головню аргілітами (59 %) і менше алевролітами (25 %), пісковиками (16 %) та вугіллям (1–2 %). Вуглистім матеріал, окрім цього, наявний як включення вугілля в аргілітах та інколи в алевролітах.

Аргіліти мають сірий до чорного колір залежно від кількості вугілля, що їх насичує. Структура аргілітів пелітова. Переважають зерна 0,01 мм. Основна маса аргілітів представлена глинистими мінералами: гідролітою, каолінітом і частково хлоритом.

Алевроліти мають сірий і темно-сірий кольори, в окремих випадках набувають зеленкуватого або буруватого відтінку. Шаруватість аргілітів виражена слабо. Їхня структура часто неоднорідна з розміром зерен > 0,07 мм. У складі алевролітів переважає кварц (до 70 %) у вигляді кутуватих зерен, часто порушених та заміщених карбонатами. Алевроліт містить пірит (до 150 зерен на 0,01 г породи фракції 0,1–0,01 мм), гідрогетит-лімоніт (180 зерен на 0,01 г породи). Кількість польових шпатів не перевищує 8–10 %, слюди (біотит, мусковіт) – 3–6, вугілля – 2 %. В третині зразків трапляється хлорит у кількості одне зерно на 0,03 г породи фракції 0,1–0,01 мм. Зрідка виявлено лейкоксен. В одному з досліджених зразків відшукано гранат (одне зерно на 0,005 г породи) та циркон.

Пісковики ясно-сірі, сірі з зеленкуватим або бурим відтінком. Здебільшого це міцні, масивні, різнозернисті породи зі структурою псамітового типу. Розмір зерен – до 1 мм. Головними породотвірними мінералами є кварц (50–60 %), польові шпати (1–10 %), слюди (до 10 %). Кварц наявний у вигляді уламків зерен, що часто порушені та заміщені карбонатами. Польові шпати переважно змінені процесами пелітизації або заміщені карбонатами і кременістими речовинами. Слюди представлені головню мусковітом, зрідка біотитом у вигляді лусочок розміром 0,05–0,35 мм.

Пісковик містить пірит (до 360 зерен на 0,01 г породи фракції 0,25–0,1 мм), гідрогетит-лімоніт (220 зерен на 0,01 г породи), вугілля (24 уламки на 0,01 г породи). У третині зразків трапляється хлорит та лейкоксен у кількості одне зерно на 0,02 г породи. В одному з досліджених зразків знайдено турмалін, гранат, ільменіт, ставроліт, вулканічне скло.

Вугілля шахти Візейська є гумусовим за походженням. Головні мінеральні включення у вугіллі – глинистім матеріал, пірит і кальцит. Загалом у суміші порід кількість піриту не перевищує 2,6 %.

Зольність суміші порід терикона, відібраних нами, коливається від 41 до 98 % (дисперсія 187) і в середньому становить 72 %, що дещо нижче, ніж на інших териконах басейну (75–79 %). Зольність суміші порід збільшується з підвищенням ступеня горілості порід терикона, кількості алевролітів та частково аргілітів.

Хімічний склад порід. Результати хімічного аналізу порід терикона наведено в табл. 1.

Середній вміст сірки у породах терикона становить 2,5 %. Вміст вуглецю у вугіллі шахти Візейська коливається від 78,0 до 85,8 %, вміст сірки у вугіллі –

Таблиця 1
Результати хімічного аналізу порід терикона шахти Візейська

Порода	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	FeO**	CaO	MgO	K ₂ O+ Na ₂ O	H ₂ O*	SO ₃	P ₂ O ₅
Пісковик	75– 83,2	5,7– 9,8	0,2–0,6	2,7–4,1	0,1– 0,4	0,4–1,2	0,95– 1,5	1,8– 3,9	0,1– 0,25	0– 0,1
Аргіліт	48,7– 58,3	9,6– 22,7	0,4–1,0	8,8–9,8	0,7– 3,4	1,2–2,0	1,2–3,1	1,9– 4,6	0,2– 6,5	0,2– 2,1
Алевроліт	49,8– 70,5	16,2– 23,2	0,8–1,1	1,2–1,5	0,7– 1,2	0,8–1,2	1,5–3,8	0,5– 1,5	0– 0,3	0,1– 0,4
Горіла	59,9	22,7	1,0	8,0	0,8	1,4	2,6	2,4	0,93	0,1
Звітріла	38,1	16,3	0,7	10,6	0,8	1,9	2,2	27,7	0,53	0,6
Свіжа	38,4	17,1	0,7	11,9	0,8	1,4	2,3	25,8	0,35	0,2

Примітки: * втрата під час прожарювання.

** Fe₂O₃+FeO.

від 0,9 до 8,3 %. З'ясовано, що від 55 до 73 % сірки вугілля міститься у піриті. Однак наявна сірка і в сульфатних та органічних сполуках. Вміст сульфатної сірки – від 0,01 до 0,18 %.

Розподіл мікроелементів у вугіллі. Спеціалісти ДП Західукргеологія визначили геохімічний концентраційний ряд важких металів у золі вугілля бужанської світи Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну (перевищення максимальних над середніми вмістами для вугільної формації): Mo68-Ag50-V-47-Cu29-Ba-28-Co18-Be17-Sr17-Ga9,5-Ni-8,5-Yb-7,9-P7-Pb7-Zn6,8-Y5,9-U5,7-Ge5,7-Sc5,0-Mn5,0-Ti3,5 -Cr3,0-As2,9.

Вугілля шахти Візейська концентрує молібден, плюмбум, берилій, ітербій, станум, стронцій порівняно з кларком у земній корі та берилій, молібден, стронцій і ітербій порівняно з кларком для осадових пелітових порід (аргіліти, глини) (табл. 2).

Поширення мікроелементів у породах териконів. Визначення геохімічної спеціалізації відходів вуглевидобування є надзвичайно важливим завданням, оскільки дає змогу оцінити терикон шахти як промислову або агрохімічну цінність, розробити заходи щодо запобігання можливому забрудненню довкілля, оптимізувати експлуатаційні та рекультивативні роботи.

Породи терикона шахти Візейська загалом збіднені мікроелементами порівняно з кларком. Водночас низка виявлених елементів має вищі значення концентрації порівняно з кларком, зокрема манган (коефіцієнт концентрації (Кс) 2,0) галій (Кс 1,8), плюмбум (Кс 1,46), станум (Кс 1,42), ітербій (Кс 1,25), купрум (Кс 1,2). Близькі до кларку вмісти молібдену, ітрію та цинку (Кс 0,75–0,85). Вміст мікроелементів у різновидах і суміші порід наведено у табл. 3.

Оскільки ж у породах терикона домінують пелітові породи, то доцільніше

Таблиця 2

Вміст елементів у вугіллі шахти Візейська порівняно з іншими об'єктами, г/т

Індекс хімічного елемента	Вугілля шахти Візейська	Середнє у вугіллі ЛВБ [9]	Зола кам'яного вугілля світу [7]	Межі вмісту у вугіллі світу [14]	Кларк у земній корі [15]	Кларк в осадових породах [6]
Va	218,2	399	930	20–1000	425	800
Be	3,5	3,3	21	0,1–15,0	2,8	3
Co	13,1	62	34	0,5–30,0	25	18
Cr	54,6	16	86	0,5–60,0	100	100
Cu	21,8	64	80	0,5–50,0	55	57
Ga	10,5	6,7	51	1–20	15	30
Mn	163,7	164	460	5–300	950	670
Mo	2,7	4,2	25	0,1–10	1,5	2
Ni	6,9	18	90	0,5–50,0	75	95
P	349,1	597	-	10–3 000	1 050	770
Pb	12,9	9,5	170	2–80	12,5	20
Sc	6,5	11	20	1–10	22	10
Sn	2,2	0,8	7,5	0,2–4,0	2	10
Sr	487,3	248	460	15–500	375	450
Ti	872,8	939	4600	10–2 000	5 700	4 500
V	34,9	37	180	2–100	135	130
Y	21,8	24	47	-	33	30
Yb	3,5	2,9	7	-	0,3	3
Zn	8,8	24	150	5–300	70	80
Zr	21,8	50	250	5–200	165	200

порівнювати їхній мікроелементний склад з середнім значенням для глин і аргілітів [6]. За цим кларком породи терикона бідні на досліджувані мікроелементи, окрім мангану, ітербію, міді (рис. 1). Манган, ітербій, мідь, відповідно, на 62, 50 та 30 % площі терикона перевищують кларк для пелітових порід.

На окремих ділянках вміст Y, V, Sn, Ti, Ge, Ga, Be, Pb, Cr, Mo значно більший від кларка в осадових породах до п'яти разів. Зокрема, вміст галію перевищує відповідні кларки на 47 % площі терикона (21 проба з 45), ітрію – на 42 (19 проб з 45), титану – на 29 (13 проб), плумбуму – на 23 (10 проб), ванадію – на 18 (8 проб), молібдену – на 16 % (7 проб). Вмісти Cr, Sn, Ge, Ni, Be, перевищують кларк на незначних площах, у межах 7–11 % площі терикона. Перевищення кларка осадових порід для Co, Sc, Zr, P виявлено в одиничних пробах.

Асоціації мікроелементів. За результатами кореляційного та кластерного аналізів матриці вихідних даних ми виділили низку асоціацій мікроелементів у суміші порід терикона:

Таблиця 3

Середній вміст хімічних елементів у породах терикона шахти Візейська
(за результатами спектрального аналізу), г/т

Хімічні елементи	Породи терикона	Аргіліт	Алевроліт	Пісковик	Вугленосні породи ЛВБ [9]
Ba	191,9	415,13	335,24	245,31	351
Be	1,48	4,0	3,65	1,12	7,2
Bi	-	5,87	3,03	3,27	0,9
Co	9,48	56,83	25,07	3,64	14
Cr	48,63	204,0	177,22	145,13	108
Cu	65,53	128,4	136,7	27,02	27
Ga	27	38,03	38,19	16,88	15,5
Mn	1910	2061,6	1088,6	1607,6	620
Mo	1,15	2,99	1,65	0	2,2
Ni	32	92,74	48,10	39,27	30
P	225,68	838,4	655,10	249,6	563
Pb	18,3	40,64	26,22	6,9	21
Sc	5,87	32,38	43,08	12,07	25
Sn	2,84	27,5	12,6	29,2	2,8
Sr	176,13	69,69	79,68	58,05	177
Ti	3667	6052,2	5638,1	10310	3777
V	69,61	308,94	301,0	40,41	85
Y	23,4	56,13	44,98	30,96	17
Yb	3,7	3,9	5,3	3,1	1,9
Zn	53,54	41,26	28,38	16,37	93
Zr	46,14	93,21	117,8	137,24	165

- 1) (Cr-[Ga-Ni-V]) на рівні коефіцієнта кореляції 0,92;
- 2) [Y-Yb-Co-Ti] на рівні коефіцієнта кореляції 0,90;
- 3) (Be-[Ga-Cr-V-Ni]-Cu, Ge) на рівні коефіцієнта кореляції в середньому 0,80.

Головні кореляційні зв'язки між мікроелементами зображені на рис. 2.

Для хрому виявлено дуже тісні зв'язки з мікроелементами першої (Ga, Ni) та другої (Co, Yb) парагенетичних асоціації. За результатами кластерного і кореляційного аналізів ми зачисляємо Cr до елементів першої асоціації. Серед елементів, які не ввійшли у виділені групи, назвемо пари з тісним (0,7–0,8) рівнем кореляційного зв'язку: Ba–Sr (0,8); P–Mn (0,76); P–Sr (0,7); Sr–Mn (0,72). Виділені нами асоціації загалом збігаються з виділеними у породах вугільної формації ЛВБ [9].

Математичним опрацюванням даних з'ясовано, що підвищені концентрації майже всіх мікроелементів, окрім молібдену і скандію, пов'язані із зольністю порід терикона. Виявлено, що на концентрування та взаємозв'язки мікроелементів впливає одразу кілька чинників, а саме – ступінь горілості породи і літологіч-

ний склад, наявність піриту і халькопіриту, тому важливо ранжувати ці чинники, детально їх розглянувши.

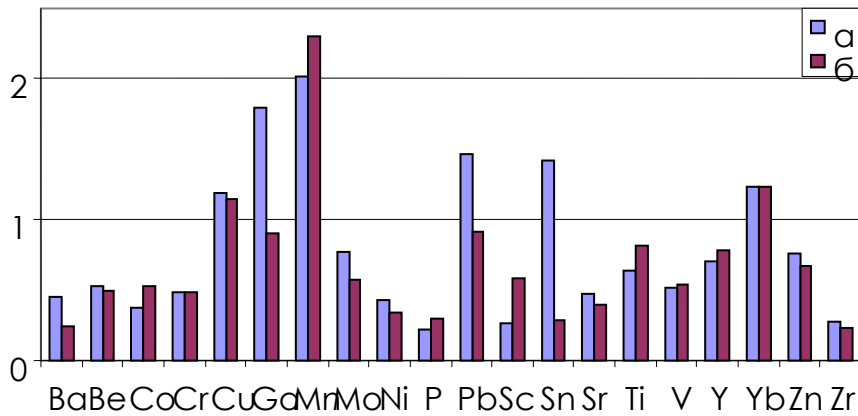


Рис. 1. Діаграма розподілу коефіцієнтів концентрації вмісту важких металів у породах терикона шахти Візейська щодо кларків: *a* – у земній корі [15]; *б* – у глинах і аргілітах [6].

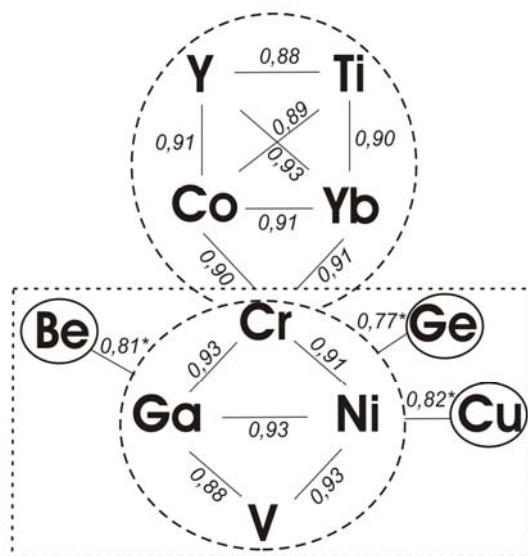


Рис. 2. Парагенетичні асоціації мікроелементів у породах терикона шахти Візейська та рівні кореляційного зв'язку між елементами (0,77* – рівень зв'язку з першою асоціацією).

На підставі дослідження окремо горілих і негорілих порід стверджуємо, що горілі породи порівняно з негорілими концентрують більші вмісти мікроелементів. Наприклад, зі 166 виявлених перевищень рівня кларків для усіх мікроелементів 99 належать горілим породам (60 % від загалу) і 67 – негорілим. Зрозуміло, що головною причиною концентрування металів у перегорілих породах є підвищення їхньої зольності внаслідок вигорання вугілля.

Ми зіставили вміст мікроелементів у горілих та негорілих породах і отримали такий ряд зміни концентрації мікроелементів у породах унаслідок їхнього горіння:

Mn (2,15) > Cu (2,1) > Be (1,8) > Ba, Sr (1,7) > Ga, Ti (1,6) > V (1,55) > Cr, Ni (1,5) > Sc (1,45) > Zr, Yb (1,4) > Zn(1,3) > Sn (1,2) > P, Co (1,1) > Y(1,0) > Pb (0,81) > Mo (0,55).

З'ясовано, що горілі *аргіліти* концентрують щодо негорілих – Zr (2,2) > Ti (2,1) > Ba (1,5) > Be (1,6) та Cr, Sr, Y, Yb, Zn, Sc, Cu, P (на рівні 1,1–1,4). Розубожування хімічних елементів у процесі термічної зміни аргілітів характерне для Co(0,6), Bi (0,6), Pb (0,2), Mo (0,1). Практично не змінюють свого вмісту Ga (1,0), Sn (0,9), V (0,85).

В *алевролітах* унаслідок термічних процесів зростає вміст Cu(6,6)>Ga(3,5)>Sc(3,1)>Sn(2,2)>Be(1,6)>Ti(1,5)>Sr(1,4)>Ba(1,3)>Cr(1,25). Водночас частини мікроелементів у горілих алевролітах шахти Візейська не виявлено (Bi, Zn, Mo, Pb), а деякі зазнають розубожування (Y, Yb, Mn, Co). Характерне зменшення вмісту в горілих породах виявлено лише для P (0,3). На вміст Ni та Y ступінь горілості не впливає.

Змінені під впливом температури *пісковики* збагачені Ga(3,3)>Sn(2,6)>Pb(1,8) та Cu, Sc, Zn, Ge, Ba (1,2–1,6). У процесі термічних змін пісковики зазнають збіднення P (0,8), Mn (0,5), Ni, Co, V. Вмісти Be, Ti, Sr та частково Y, Cr, Yb, Zr у пісковиках не змінюються.

З дослідження літологічних різновидів порід терикона на вміст у них мікроелементів та порівняння їх з кларковим вмістом у земній корі можна стверджувати, що породи терикона концентрують переважну більшість хімічних елементів.

Таблиця 4

Ряди перевищення вмісту мікроелементів у породах терикона над кларком у земній корі

<i>Аргіліт</i>	Sn(13,8) > Yb(13,0) > Pb(3,25) > Ga(2,5) > Cu (2,3) > V, Co (2,25) > Mn(2,2) > Cr, Mo (2,0) > Y(1,7) > Sc(1,50) > Be(1,4) > Ni (1,25) > Ti(1,05) > Ba(1,0) > P(0,8) > Zn(0,6) > Zr(0,5) > Sr(0,2)
<i>Алевроліт</i>	Yb(17,5) > Sn(6,3) > Ga(2,55) > Cu (2,5) > V (2,25) > Pb(2,1) > Sc(1,95) > Cr(1,8) > Y(1,35) > Be(1,3) > Mn(1,15) > Mo(1,1) > Co, Ti (1,0) > Ba(0,8) > Zr(0,7) > Ni, P (0,65) > Zn(0,4) > Sr(0,2)
<i>Пісковик</i>	Sn(14,6) > Yb(10,3) > Ti(1,8) > Mn(1,7) > Cr (1,45) > Ga(1,15) > Y(0,95) > Zr(0,8) > Ba(0,6) > Pb, Sc, Ni (0,55) > Cu (0,5) > Be(0,4) > V (0,3) > P, Zn(0,25) > Sr, Co(0,15)

Як впливає з табл. 4, найліпшими накопичувачами серед порід терикона елементів є аргіліти. Геохімічний фон алевролітів непостійний. У геохімічному ряді вони займають перехідний ступінь між пісковиками й аргілітами. Пісковики мають загалом геохімічний фон.

Мікроелементний склад вугілля. Відомо, що вугілля та породи, які його вміщують, вибірково можуть концентрувати окремі хімічні елементи.

Я.Е. Юдович [12] уважає, що важливим чинником нагромадження мікроелементів у твердих горючих копалинах є їхня концентрація в термальних та інших водах, які надходили в давні торфовища чи вугільний поклад. Оскільки в різних геологічних умовах води збагачені різними мікроелементами, то в різних вугільних провінціях у вугіллі концентрувалися різні групи мікроелементів. Зокрема, у Кавказькій провінції ряд концентрування мікроелементів у вугіллі має такий вигляд: Pb–Zn–Cu–Co–Mo–Ag, у Забайкальській – W–Sn–Mo–Ag, у Приморській – Sn–W–Pb–Ag, в Уральській –Cr–Ni–Co–Cu–Au, у Середньоазіатській – Pb–Zn–W–Sn–Mo–Au–Ag, у Балтійській – Cu–Ni–Nd–Sc–Zr, в Українській (автор, очевидно, мав на увазі Донецьку) – Ni–Co.

У золі вугілля болгарських та українських відвалів ТЕЦ зафіксовано концентрування Ag, Ba, Bi, Cs, Cu, Rb, Sb, у золі іспанських і турецьких відвалів ТЕЦ – Ba, Cr, P, Sc, Cs, Li, Nb, V [4].

Вугілля Львівсько-Волинського басейну, за даними [13], збіднене мікроелементами, окрім Ge, Mo і Cu. У всіх вивчених вугільних пластах Львівсько-Волинського басейну виразно простежено головну асоціацію хімічних елементів Co–Mo–Cr–Ni–(Pb, Ga, Be – частково) [2].

Мікроелементний склад порід вугільних териконів. Здебільшого породи териконів – це породи, які перебували у природному розташуванні на контакті з вугільним пластом, тобто це породи покрівлі, підшви або внутрішньопластові прошарки, які є зонами найсприятливішої сорбції мікроелементів, де їхнє збагачення досягає двох–трьох і більше фонових рівнів. За результатами геохімічних досліджень, проведених у ЛВБ, можна зробити висновок, що ці породи мали підвищений вміст таких рідкісних і розсіяних елементів, як Ga, Pb, Cu, Mo, Sc, Y, Yb та ін. [9].

Важливою обставиною є також те, що в териконі переважають аргіліти, глиниста складова яких концентрувала на собі такі елементи, як V, B, P, Zn, Pb, Bi, Co та ін. Оскільки терикон формують породи покрівлі, підшви вугільних пластів, вугілля, породи, не пов'язані з вугільними пластами (вийняті у процесі прокладання виробок), то породи терикона мають геохімічну спеціалізацію, відмінну від вугілля й осадових порід.

У породах терикона шахти Візейська ми виділили асоціації мікроелементів: 1) (Be–[Ga–Cr–V–Ni]–Cu,Ge) та 2) [Y–Yb–Co–Ti]. Ці асоціації загалом аналогічні до асоціацій елементів у верхній вугільній підформації ЛВБ, де розташовані головні промислові вугільні пласти [9]:

1) Ni, V, Be, Co (Cu, Zn, Ga, Ge); 2) Y, Yb (Ti, Cr, Zr, Nb, Li, B); 3) Mn, Ba (Sr, P).

Ми вже зазначали про тяжіння Cr до елементів другої асоціації в породах терикона. Аналогічно Co має тісні кореляційні зв'язки з Ga (0,88) та Ni (0,89) – елементами першої асоціації в породах терикона. На підставі порівняння виділених нами асоціацій у териконі та вугільній формації можемо стверджувати, що

Со і Сг під час формування терикона частково втрачають зв'язок з первинними асоціаціями і взаємодіють з мікроелементами сусідньої асоціації.

Виділені тісні пари мікроелементів Mn, Ba, Sr, P у непорушних умовах вугільної формації формують свою парагенетичну асоціацію, яка містить переважно набір елементів, характерних для морських утворень. Під час видобування вугілля та завдяки фізико-хімічним процесам у териконі виділена асоціація частково зазнає руйнування, залишаючи лише виявлені нами взаємозв'язки мікроелементів у породах терикона.

За результатами наших досліджень у породах терикона шахти Візейська концентруються Mn, Cu, Yb, Ga, Pb, Sn. Наведемо їхню коротку геохімічну характеристику для вугільних родовищ.

Манган. У природі манган представлений одним стабільним ізотопом ^{55}Mn . Його середній вміст у земній корі й осадових породах наведений в табл. 2. У природних з'єднаннях Mn може виявляти валентність від +3 до +7, причому найзвичніші – Mn^{3+} і Mn^{4+} . Найбільшу рухливість Mn має за умов відновного кислого середовища, де наявний у вигляді йона Mn^{2+} у формі закисних солей хлоридів, сульфатів, бікарбонатів. Відомо близько 250 мінералів, у яких Mn є головним компонентом. Підвищені вмісти Mn токсичні. Манган є однією з потенційно шкідливих домішок у разі використання вугілля.

Вміст Mn у рослинах змінюється від 0,0001 до 0,02 %, у ґрунтах досягає 0,002–10,0 %, середнє – $n \cdot 10^{-2}$ % [5]. У вугіллі Mn є в кількості 10–3 000 г/т за середнього 150 г/т. Максимальні вмісти Mn у вугільних формаціях колишнього СРСР виявлено в бужанській світі нижнього карбону ЛВБ [3], де у вугільних пластах напівкількісним аналізом визначено близько 3 % Mn.

У вугіллі Mn може бути пов'язаний з органічною (накопичений рослинами-торфоутворювачами) та мінеральною (накопичений уламковими, глинистими частинками і утвореними з розчинів аутигенними і епігенетичними, частіше – карбонатними мінералами) складовими. Під час вивчення зв'язків Mn у вугіллі ЛВБ з'ясовано (О.Р. Куліненко, 1983), що вміст Mn тісно пов'язаний із зольністю (мінеральною складовою). У вугіллі та вмісних породах вугленосних формацій Mn у помітних кількостях є в складі сидеритових, зрідка – кальцитових і складних Ca–Mn–Mg–Fe–вмісних карбонатних конкрецій. У конкреціях Львівсько-Волинського басейну є 1,8–3,5 % MnO (за даними Ф. Лісник, 1961 р.).

Здебільшого породи покрівлі вугільних пластів збагачені Mn порівняно з вугіллям і породами підшоши вугільного пласта [13], що пов'язано з накопиченням Mn у водах вуглеформування басейнів і осадженням його в більш окиснювальних (а часто й більш лужних) умовах під час формування відкладів, які утворюють покрівлю. Можлива міграція Mn під час діагенезу з торф'яних покладів у перекривні шари осадових порід.

Купрум складається з двох стабільних ізотопів – ^{63}Cu і ^{65}Cu (вміст – 69,09 і 30,91 %). Переважна частина природних мінералів купруму належить до двовалентної форми. Іони Cu^{2+} мають високу міграційну здатність. Головні мінерали осадових родовищ міді – халькопірит, борніт, халькозин, ковелін та ін. Середні вмісти Cu в живій речовині становлять 0,0002 %, у ґрунтах – 0,002, в золі рослин – 0,02 % [5].

Висока міграційна здатність Cu^{2+} в кислих розчинах (рН до 5,4), що не містять H_2S в безкарбонатних породах, здатність зазнавати відновлення сульфідами

заліза й органічними сполуками зумовлює високу контрастність міграції в зоні гіпергенезу і накопичення на відновних, сірководневих і вуглекислих бар'єрах. Давно відомий зв'язок Cu з органічною речовиною.

Середній вміст Cu у вугіллі колишнього СРСР [13] для кам'яного вугілля – 7 г/т вугілля і 93 г/т золи, для бурого вугілля – 3 г/т вугілля і 383 г/т золи, у товарній продукції – 11 г/т, у вугіллі основних басейнів США – 11–15 г/т.

Незважаючи на властивість утворювати тісні зв'язки з органічною речовиною у вугіллі й породах, Cu головно пов'язаний з мінеральними компонентами і в разі фракціонування за густиною концентрується в породній фракції. Визначено підвищені порівняно з вугіллям вмісти Cu у піритах. Унаслідок активного осадження завдяки відновному середовищу Cu, зазвичай, не доходить до вугільних пластів і осаджується під час формування порід підошви і покрівлі вугільних пластів.

Ітербій. У природі ітербій утворює сім стабільних ізотопів: ^{168}Yb , ^{170}Yb , ^{171}Yb , ^{172}Yb , ^{173}Yb , ^{174}Yb , ^{176}Yb (0,14, 3,034, 14,34, 21,88, 16,018, 3,177, 12,65 %, відповідно). Середній вміст у рослинах-торфоутворювачах колишнього СРСР – 0,3 г/т. Середній вміст Yb у торфах – 0,2 г/т, у вугіллі колишнього СРСР – 0,9; середній вміст по басейнах і родовищах 0,3–6,9 г/т.

Форми виявлення, закономірності концентрації та умови накопичення Yb у вугіллі й супутніх породах вивчені слабо. Сприятливим чинником може бути парагенезис вугільних і строкатоколірних формацій, коли в басейн вугленакопичення надходять розчинені та завислі продукти з кір звітрування кислих і лужних порід, збагачених Yb.

Плюмбум. У природі свинець складається з чотирьох стабільних ізотопів: ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb (1,4, 25,2, 21,7, 51,7 %, відповідно). В осадовому процесі Pb діє як катіон Pb^{2+} і має халькофільні властивості.

Середній вміст Pb в рослинах-торфоутворювачах – 11 г/т. Середній вміст Pb у вугіллі колишнього СРСР [13] такий: для кам'яного вугілля – 59 г/т у вугіллі (199 в золі), для бурого – 17 г/т у вугіллі (25 в золі). Для вугілля США вмісти Pb визначені на такому рівні: в золі антрациту Пенсільванії – 10–100 г/т, у вугіллі Західної Вірджинії – 190–1 300, Техасу, Колорадо, Дакоти – 100–1 000 г/т.

У твердих паливах Pb не є в складі органічних компонентів і практично повністю пов'язаний з мінеральною частиною. Головно він міститься у складі сульфідів. Можливі джерела надходження у вугленосні формації – розмивання вивержених кислих (середній вміст – 0,003 %) і глинистих (0,002 %) порід у зонах живлення басейнів вугленагромадження, розподіл Pb у вугленосних формаціях свідчить також про сингенетичну та переважно епігенетичну природу його високих концентрацій. На окремих вугільних родовищах зафіксовано вторинні накопичення Pb на межах зон окиснення. Відомі також підвищені концентрації Pb гідротермального походження, а також вторинні концентрації на сірководневих бар'єрах.

Галій у природі складається зі стабільних ізотопів: ^{69}Ga і ^{70}Ga (60,16 і 39,84 %). Здебільшого це Ga^{3+} . Металеві властивості в галію виражені слабкіше, ніж в алюмінію, тому його солі у водяних розчинах більше схильні гідролізу, ніж аналогічні сполуки Al. Галій – значно поширений елемент земної кори, проте міститься в розсіяному стані й самостійних родовищ не утворює. Завдяки близькості хімічних і кристалохімічних властивостей Ga і Al в більшості геохімічних

процесів вони тісно пов'язані один з одним. Відоме також ізоморфне заміщення галієм Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} , Cr^{3+} .

Середній зміст Ga в рослинах становить 1,0 г/т, в торфі – 2,8 г/т, межі вмісту у вугіллі – 0,1–300 г/т. Найвірогідніше середнє значення вмісту Ga, за Я.С. Юдовичем [13]: у кам'яному вугіллі – 2,3 г/т (25,2 г/т золи); у бурому – 5,8 г/т (23,4 г/т золи). Дослідження вугільних формацій колишнього СРСР підтверджує зв'язок вмісту Ga із зольністю, що частково відповідає кількості мінеральної складової. З огляду на це високозольні вуглисті породи (вміст золи > 60 %) більшості родовищ мають переважно вищий і сталий вміст Ga, ніж вугілля – 20–40·10⁻⁴ % порівняно з 5–10·10⁻⁴ %.

Більшість дослідників вважає, що накопичення Ga відбувалося сингенетично з торфоутворенням на стадіях седиментогенезу і раннього діагенезу. Залежно від форми міграції елемента та фізико-хімічних умов торф'яника Ga може концентруватися в мінеральній або органічній складовій. Накопичення Ga в мінеральній частині зумовлене його надходженням у торф'яне болото в складі теригенного глинистого матеріалу. В глинистій речовині Ga маскується в кристалічних ґратках алюмосилікатів унаслідок ізоморфного заміщення ним Al.

Станум. У природі Sn складається з десяти стабільних ізотопів, головні з яких – ¹¹⁶Sn, ¹¹⁷Sn, ¹¹⁸Sn, ¹¹⁹Sn, ¹²⁰Sn (14,24, 7,57, 24,01, 8,58, 32,97 %). Його середній вміст у земній корі – 0,004 %. Станум, аналогічно до Ge, утворює дво- і чотиривалентні йони. Перші нестійкі, і в природі трапляються лише з'єднання Sn⁴⁺. Найпоширеніший мінерал – каситерит SnO₂, стійкість якого в гіпергенних умовах зумовлює можливість утворення його розсипищ, у тому числі й у вугільних формаціях.

Середня концентрація Sn в наземних рослинах становить 10 г/т, вміст у торфі – 0,6 г/т. Середній вміст Sn у кам'яному вугіллі – 1,3 г/т [13], у золі – 7,6 г/т. Для Sn не характерні сульфідні і типова схильність до утворення комплексних аніонів з органічними частинами, що зумовлює можливість міграції в гіпергенних умовах і накопичення в глинах, вугіллі та бурих залізнях. Форми Sn в каустобіолітах вивчені слабо через переважно низькі концентрації. Очевидно, цей елемент у вугіллі й породах пов'язаний як з органічною, так і з мінеральною складовими.

Рекомендації та природоохоронні заходи. Ми вважаємо ймовірним надходження мангану, купрум, ітербію, галію, плюмбуму, стануму у суміжні з териконом породи зони аерації та воду р. Рата у понадфонових вмістах. Це припущення обґрунтоване низкою фактів та гіпотез. По-перше, вміст цих мікроелементів на окремих ділянках терикона до п'яти–восьми разів перевищує кларк для осадових порід. По-друге, на ділянках терикона частка рухомих форм мікроелементів може досягати 50 % від загального вмісту. По-третє, терикон частково розташований на високопроникних алювіальних відкладах р. Рати за 250 м від її русла.

Механізм поширення забруднення від терикона до ріки є складним. Забруднювачі, що надходять в іонній і колоїдній формах, завдяки процесам осадження, сорбції, можуть переходити в тверду фазу і мігрувати механічно. Продукти, що потрапляють у ріку в твердій фазі, завдяки стиранню, десорбції, хімічним перетворенням, частково переходять у рідку фазу, мігрують, осідають і зазнають механічного перенесення.

За допомогою теорії геохімічних бар'єрів, розробленої А. Перельманом [11] і розвинутої В. Алексєнко (2000), Е. Емельяновим (1998), Н. Касимовим (2000) та іншими, можна сформулювати принцип стратегічного підходу до захисту довкілля від забруднення. Для захисту найоптимальнішими є методи, що ґрунтуються на прискоренні природної трансформації забруднювальних речовин у безпечні форми або їхній цілеспрямованій концентрації на окремих обмежених за площею ділянках літосфери, тобто створення штучних геохімічних бар'єрів (лужних, сульфатних, кисневих, адсорбційних, біогеохімічних).

Для запобігання надходженню елементів у суміжні з териконом породи зони аерації та воду р. Рата, нормалізації якості ґрунтів, за прикладом робіт у Кизеловському басейні Росії [10], пропонуємо обнести терикон канавою та заповнити її сполуками барію і подрібненими карбонатними породами як сорбенту, що знизить рухливість забруднювальних компонентів.

1. *Александров А.А.* Охрана окружающей среды при подземной добыче угля. ЦНИЭИуголь. М., 1979. 48 с.
2. *Барна Т.В.* Ассоциации сопутствующих элементов и их связь с органической и минеральной составляющими углей Львовско-Волынского бассейна // Проблемы геологии и геохимии горючих ископаемых запада СССР. Тез. докл. конф. 2–6 октября 1989 г. Львов, 1989. 1 т. С. 18–19.
3. *Бартошинская Е.С., Бык С.И., Казаков С.Б.* Геохимическая характеристика углей нижнего карбона Львовско-Волынского бассейна // Геология и геохимия горючих ископаемых. 1980. № 54. С. 84–93.
4. *Василев С., Василева Х.* Минералогия и геохимия териконов и продукты техногенного горения и пиролиза. Сб. науч. ст. Центральной лаборатории по минералогии и кристаллографии. София, 2005. С. 33–40.
5. *Виноградов А.П.* Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. Издание АН СССР, 1957.
6. *Виноградов А.П.* Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7.
7. *Кроїк Г.А.* Фізико-хімічні процеси в природно-техногенних системах як основа оцінки захисних властивостей геологічного середовища. Автореф. дис. ... д-ра геол. наук. К., 2004. 33 с.
8. *Лелик Б.И.* Геологические особенности распространения редких и рассеянных элементов в угленосных отложениях Львовско-Волынского бассейна. Дисс. ... канд. геол.-мин. наук. Львов, 1990.
9. *Максимович Н.Г., Блинов С.М.* Использование геохимических барьеров для защиты подземных и поверхностных вод от загрязнения // Сергеевские чтения. Вып. 2: Материалы сесс. Науч. совета РАН по проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии. М.: ГЕОС, 2000. С. 224–231 с.
10. *Перельман А.И.* Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М.: Недра, 1972. 288 с.
11. *Саєт Ю.Я., Ревич Б.А.* и др. Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1990. 335 с.

12. Юдович Я.Э. Геохимия ископаемых углей. Л.: Наука, 1978.
13. Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Мерц А.В. Элементы-примеси в ископаемых углях. Л.: Наука, 1985. 233 с.
14. Radenovic A. Inorganic Constituents in Coal. *Chem. Ind.* 2006. 55 (2). P. 65–71
15. Taylor S.R. Trace elements abundances and the chondritic Earth model. *Geochemica et Cosmochimica Acta.* 28. 1964, 1989–1998.

GEOCHEMISTRY OF MICROELEMENTS IN THE ROCKS OF WASTE PILE OF MINE “VIZEJSKA” OF THE LVIV-VOLYN COAL BASIN

I.B. Knysh

Ivan Franko National University of Lviv, Hrushevskij Str. 4, UA – 79005 Lviv

E-mail: olando@ukr.net admingeo@franko.lviv.ua

Geochemistry of rocks of waste pile of mine “Vizejska” of the Lviv-Volyn coal basin was explored. Rocks are presented by argillites (59 %), aleurolites (25 %), sandstones (16 %) and coal (2 %). Ash content of rocks mixture of waste pile – 72 %, average content of sulphur – 2,5 %. Coal of mine of Vizejska is humus type and it is impoverished by microelements, except for a Mo, Pb, Be, Yb, Sn, Sr.

The rocks of waste pile concentrate Mn, Ga, Pb, Sn, Yb, Cu, content of which is higher comparatively with clark in the earth's crust. The paragenetic associations of chemical elements and other indexes are found in the rocks of waste pile. Grounded probability of input of chemical elements in contiguous with the waste pile rocks of aeration area and water of the river of Rata in over-background amounts. The proper measures of reduction of ecological risks are offered.

Key words: waste pile, coal, microelements, paragenic association.

Стаття надійшла до редколегії 15.09.2008

Прийнята до друку 03.12.2008