

Методика прогнозирования зон скопления сероводорода в сильвинитовых пластах калийных рудников и экспресс-определения газоносности пород по сероводороду

А.Н. Земсков¹, А.В. Николаев²✉, Д.Д. Жебелев²

¹АО «Гипроцветмет», г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

²Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь, Российская Федерация

✉ nikolaev0811@mail.ru

Резюме: Интенсификация выемки калийных солей, широкое применение высокопроизводительных комбайновых комплексов, вовлечение в отработку газоносных пластов сопровождаются выделением в атмосферу выработок природных ядовитых газов, что вызывает необходимость обеспечения безопасных условий труда для горнорабочих. В статье представлены исследования, позволившие разработать методику прогнозирования зон скопления одного из самых опасных ядовитых газов – сероводорода. Установлена корреляция между концентрацией сероводорода, наличием органических веществ и содержанием хлористого магния в породах. На основании данных бороздowego опробования и лабораторных анализов в статье изложены методы определения мест скопления опасных серосодержащих газов, что позволяет своевременно предпринимать защитные меры для обеспечения безопасности горняков. Разработанный метод базируется на создании корреляционных полей для различных геохимических признаков, таких как содержание NaCl, KCl, MgCl₂ и других. Тесная корреляционная связь между содержанием органического углерода в породах и хлористого магния указывает на степень перекристаллизации солей, о чем свидетельствует увеличение содержания сероводорода. В дополнение к этому в статье описан экспресс-метод определения газоносности пород, который позволяет быстро и точно оценить концентрацию сероводорода непосредственно в горных выработках, обеспечивая тем самым возможность оперативного реагирования на угрозы. Таким образом, предложенная авторами методология служит не только для идентификации потенциально опасных зон, но и для профилактики опасных ситуаций, связанных с выделением ядовитых газов в калийных рудниках. Описанные в статье научно-практические подходы и разработанные рекомендации способствуют повышению эффективности работы службы вентиляции, что, в свою очередь, ведет к минимизации рисков для здоровья и жизни горнорабочих.

Ключевые слова: газоносность пород, сероводород, органическое вещество, бороздowego опробование, хлористый магний, газозащитные респираторы

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края в рамках научного проекта №20-45-596025.

Для цитирования: Земсков А.Н., Николаев А.В., Жебелев Д.Д. Методика прогнозирования зон скопления сероводорода в сильвинитовых пластах калийных рудников и экспресс определения газоносности пород по сероводороду. *Горная промышленность*. 2024;(1):60–64. <https://doi.org/10.30686/1609-9192-2024-1-60-64>

A method of predicting hydrogen sulfide accumulation zones in sylvinite layers of potash mines and rapid determination of rock gas content by hydrogen sulfide

A.N. Zemskov¹, A.V. Nikolaev²✉, D.D. Zhebelev²

¹Giprotsvetmet JSC, St. Petersburg, Russian Federation

²Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

✉ nikolaev0811@mail.ru

Abstract: Intensification of potash salt mining, widespread use of high-performance continuous miners, involvement of gas-bearing formations in mining are accompanied by release of natural poisonous gases into the atmosphere of mine workings, which explains the need to ensure safe working conditions for the miners. The article presents the research results that helped to develop a methodology for predicting accumulation zones of one of the most hazardous poisonous gases, i.e. hydrogen sulfide.

A correlation was established between the hydrogen sulfide concentration, presence of organic substances and the content of magnesium chloride in the rocks. The article describes methods to determine the accumulation areas of hazardous sulfur-containing gases based on the trench sampling and laboratory test data, which makes it possible to take timely protective measures to ensure safety of the miners. The developed method is based on creation of the correlation fields for various geochemical attributes such as the NaCl, KCl, MgCl₂ content and others. A close correlation between the content of organic carbon in the rocks and magnesium chloride indicates the degree of salt recrystallization, as evidenced by an increase in the hydrogen sulfide content. In addition, the article describes an express method to determine the gas content in rocks, which enables a quick and accurate assessment of hydrogen sulfide concentration directly in the mine workings, thus providing the possibility of prompt response to the hazards. Thus, the methodology proposed by the authors serves not only to identify the potentially hazardous areas, but also to prevent dangerous situations associated with the release of poisonous gases in potash mines. The research and practical approaches described in the article as well as the developed recommendations contribute to enhancing the efficiency of mine ventilation, which in turn leads to minimization of the risks to health and life of the miners.

Keywords: gas content of rocks, hydrogen sulfide, organic matter, trench sampling, magnesium chloride, gas protective breathing masks

Acknowledgements: The reported study was funded by RFBR and Perm Territory, project number 20-45-596025.

For citation: Zemskov A.N., Nikolaev A.V., Zhebelev D.D. A method of predicting hydrogen sulfide accumulation zones in sylvinitic layers of potash mines and rapid determination of rock gas content by hydrogen sulfide. *Russian Mining Industry*. 2024;(1):60–64. (In Russ.) <https://doi.org/10.30686/1609-9192-2024-1-60-64>

Введение

Согласно современной модели формирования газовой составляющей соляных пород калийных месторождений до 70–80% газов имеют биохимическое происхождение, т.е. газы сформировались за счет разложения органического вещества, являясь аутигенными по своей природе [1–3]. Поэтому определен главный поисковый признак зон повышенного газосодержания – наличие органического вещества. Однако данный показатель, требующий проведения лабораторных исследований, не позволяет оперативно выявить наличие и местонахождение газонасыщенных зон в калийных пластах. Установление же взаимосвязи содержания органического вещества (органического углерода) с содержанием в породах хлористого магния, регулярно определяемого в рамках обязательного геологического бороздового опробования, позволило найти ключевой признак наличия серосодержащих газов.

Методика

Различают два основных способа определения газонасыщенности пород: прямой, разработанный сотрудниками Пермского политехнического института [4–6], и косвенный, разработанный специалистами института «ВНИИ Галургии» [7].

Прямой способ включает в себя отбор проб свободного газа из специально пробуренных шпуров и отбор керн для определения содержания связанных (микровключенных) газов. Этот метод позволяет получить достоверные результаты, но занимает продолжительное время ввиду необходимости определения газонасыщенности пород по микровключенным газам только в лабораторных условиях. Кроме того, учитывая, что сероводород и другие серосодержащие газы находятся в породах преимущественно в виде микровключений, эти обстоятельства предопределяют новые подходы к определению газонасыщенности по сероводороду.

Приведение всех серосодержащих газов к обобщающему показателю «сероводород» обусловлено тем, что, во-первых, это наиболее распространенный газ, а во-вторых, имеющий близкие с другими серосодержащими газами показатели химической активности и оказывающий

однонаправленное отравляющее воздействие на человека. В этой связи замена термина «серосодержащие газы» на «сероводород» вполне допустима.

Ещё 30–40 лет назад при разработке калийных пластов буровзрывным способом время проветривания выработка составляло в среднем от 30 мин до нескольких часов. За это время химически активные серосодержащие газы: сероводород, сернистый газ, меркаптаны – поглощались разрушенной породой, адсорбировались на стенках выработок и практически не обнаруживались после разгазования рабочих пространств. Кроме того, возможно, серосодержащие газы, контактируя с влагонасыщенным воздухом и адсорбируясь на обнаженных поверхностях выработок, превращались в другие газообразные соединения (диметилсульфиды, метилэтилсульфиды и т.д.).

Косвенный метод определения газонасыщенности заключается в проведении трудоёмкой газовой съёмки и методически несовершенен, так как включает в себя фактически определение содержания только газов свободной фазы. Кроме того, для получения результатов по этому методу в одном месте требуется 3–4 дня.

Отметим, что выделения сероводорода в атмосферу рабочих выработок калийных рудников представляют серьёзную опасность для жизни горнорабочих, что предопределяет жесткие требования к используемым техническим решениям и к соответствующим методикам [3; 8].

Результаты

Предлагаемая методика прогнозирования зон скопления сероводорода в калийных рудниках и определения газонасыщенности по этому газу включает два этапа: первый – определение области распространения газонасыщенных участков, второй – оперативный способ получения данных по газонасыщенности.

Рассматривая пространственно-временные взаимоотношения в системе «порода–газ», можно выделить три основных типа газов в соляных породах: 1 – реликтовые газы, захваченные породой атмосферы солеродного бассейна при кристаллизации; 2 – аутигенные газы, образовавшиеся «in-situ» за время существования породы; 3 – эпигенетические, проникающие в соляные породы извне (вероятнее всего, из

нижележащих нефтесодержащих толщ) после их формирования [1–3].

Результаты многочисленных исследований, прежде всего по изученным характеристикам газов и по β - и j -излучениям, свидетельствуют о доминировании аутигенного происхождения газов за счет разложения органического вещества внутри практически непроницаемого соляного массива [3; 9].

Исходя из биохимической теории основным источником происхождения газов в породах осадочной толщи является органическое вещество (ОВ), при разложении которого и образуется сероводород. Органическое вещество является составным элементом нерастворимого остатка. По данным работы [10], нерастворимый остаток составляет до 10% веса соляных пород, например, Второго Березниковского калийного рудника. В нерастворимый остаток входят гидрослюда, кварц, лейкопсен, карбонаты, ангидрит, минералы железа и марганца, пирит, фосфаты. Чаще всего большому содержанию нерастворимого остатка соответствует и большое содержание органического вещества и газов.

Общепринятой мерой количества органики в соляных горных породах является органический углерод $C_{орг}$ [11], по величине которого с применением соответствующего коэффициента (для условий Верхнекамского региона – 1,33) подсчитывается количество ОВ:

$$ОВ = C_{орг} \times 1,33. \quad (1)$$

Однако, как отмечалось выше, определение содержания органического углерода требует достаточно сложных лабораторных анализов, поэтому исследовались все возможные подходы к упрощению поставленной задачи.

Поставленная практическая задача решается тем, что используются данные бороздового опробования вещественного состава горных пород, систематически проводящегося геологическими службами рудников.

Изучение взаимосвязи между компонентами вещественного (химического) состава пород и сероводорода проводилось путем построения корреляционных полей целого ряда исходных данных. С этой целью на графиках в прямоугольных координатах двух признаков наносились парные значения по каждому замеру и отмечались точки.

Корреляционные поля строились для всех комбинаций пар геохимических признаков, таких как NaCl, KCl, $MgCl_2$, нерастворимый остаток, H_2O , $CaSO_4$, m/m_{max} (где m – мощность пласта в месте отбора проб, m_{max} – наибольшая мощность пласта на горном участке) и $C_{орг}$ [3].

Был получен ряд интересных взаимосвязей: обработка данных по Верхнекамскому месторождению, по $C_{орг}$ и нерастворимому остатку (Н.О.) позволила получить следующие зависимости [3]:

$$C_{орг} = 0,055Н.О. + 0,038 \%. \quad (2)$$

Кроме того, установлена тесная корреляционная связь между содержаниями $C_{орг}$ и хлористого магния $MgCl_2$ ($r = 0,75 \pm 0,12$):

$$C_{орг} = 0,012 + 0,26MgCl_2, \%. \quad (3)$$

Физический смысл этой зависимости в том, что с появлением в составе сильвинита вторичных минералов: молочного-белого сильвина, кристаллического зернистого галита, лимонно-желтого карналлита, т.е. с увеличением степени перекристаллизации солей (на что указывает высокое содержание хлористого магния) растет и содержание органического

углерода в солях, а значит, растет и содержание сероводорода.

На Верхнекамском месторождении калийных солей проводились многочисленные отборы проб для анализа содержания органического вещества, а также измерялось количество сероводорода в породах. Эти исследования показали, что существует связь между концентрацией сероводорода (X_{H_2S}) и содержанием органического вещества ($C_{орг}$) в породах.

Зависимость имеет следующий вид:

$$X_{H_2S} = (0,04 + 2,86C_{орг}) \times 10^{-4}, \text{ м}^3/\text{м}^3. \quad (4)$$

Коэффициент линейной корреляции r для вышеприведенной зависимости составил $0,67 \pm 0,14$, что свидетельствует о надежности установленной связи [3].

Подставив уравнение (3) в зависимость (4), получим:

$$X_{H_2S} = (0,074 + 0,743 MgCl_2) \times 10^{-4}, \text{ м}^3/\text{м}^3. \quad (5)$$

На основании этой установленной зависимости при проведении бороздового опробования неоднократно определялись опасные по выделению сероводорода участки горных пород на Втором Соликамском калийном руднике ПАО «Уралкалий» и одновременно проводились профилактические мероприятия. Во-первых, был ужесточен контроль за отбором газовых проб работниками службы вентиляции; во-вторых, увеличивалась подача свежего воздуха в призабойное пространство выработок и применялись специальные устройства для нейтрализации сероводорода; в-третьих, горнорабочие заблаговременно обеспечивались газозащитными респираторами.

Экспресс-метод определения газоносности по сероводороду включает в себя отбор размельченной руды непосредственно в забое рабочей выработки и определение газоносности с помощью газоопределятеля типа ГХ-4 (ГХ-5). Устройство (рис. 1) включает трехлитровую емкость (банку) с контрольной рисккой по наполнению ёмкости размельченной рудой 1, герметичную крышку с закрепленной в ней металлической трубкой 2, резиновое соединение 3, посредством которого ёмкость подсоединяется либо к га-

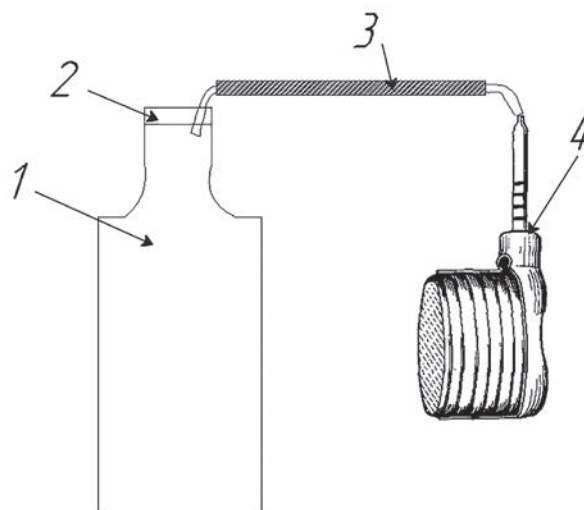


Рис. 1
Схема устройства для экспресс-метода определения газоносности по сероводороду

Fig. 1
Schematic diagram of the device for the express-method to determine the gas content based on hydrogen sulfide

зоопределителю ГХ-4, либо к предварительно отвакуумированной ёмкости (бутылки) 4 с реагентным раствором на сероводород.

Определение газоносности осуществляется следующим образом. В трехлитровую ёмкость до контрольной риски засыпается свежотбитая измельченная руда, что соответствует навеске в 2 кг, ёмкость закупоривают крышкой. Затем ёмкость с пробой кладут на бок и несколько раз интенсивно переворачивают и трясут, способствуя выделению газа из соли. С помощью резиновой трубки, имеющей соответствующий зажим, ёмкость с породой соединяют с газоопределителем ГХ-4 и производят десять прокачиваний (что соответствует одному литру воздуха), либо ёмкость с газом соединяют с заранее отвакуумированной бутылкой с реагентным раствором.

Газоносность X_{H_2S} определяется по следующей формуле:

$$X_{H_2S} = \frac{C_{H_2S} \times V}{P}, \text{ см}^3 / \text{кг}, \quad (6)$$

где C_{H_2S} – содержание сероводорода в ёмкости, % об.;
 V – объём ёмкости за вычетом объёма, занятого рудой, см³;
 P – вес пробы ($P = 2$ кг), кг.

При всей внешней простоте такого подхода достигается 90–95%-ное совпадение с данными, полученными традиционными способами [3; 8].

Заключение

Таким образом, разработана методика обнаружения зон повышенного содержания сероводорода в калийных пластах, основанная на выявленной зависимости содержания газа от концентрации органического углерода и хлористого магния. Метод определения газоносности по сероводороду позволяет, во-первых, получить достоверные сведения о зонах скопления газа в пластах и его содержании, а во-вторых, оперативно получить результаты. В итоге это обеспечит своевременное принятие мер по предотвращению вредного влияния этого опасного ядовитого газа на горнорабочих, обеспечиваемое профилактическими мерами.

Актуальность быстрого определения газоносности с возможностью принятия мер по предотвращению возникновения опасных ситуаций по газовому фактору отмечается в российских и зарубежных изданиях [3; 12–14].

Список литературы / References

1. Травникова Л.Г., Прасолов Э.М. Химический состав газов солевых отложений. *Геохимия*. 1985;(12):1766–1778.
 Travnikova L.G., Prasolov E.M. Chemical composition of gases in salt deposits. *Geokhimiya*. 1985;(12):1766–1778. (In Russ.)
2. Земсков А.Н., Травникова Л.Г. Геохимические аспекты процессов формирования газового состава атмосферы калийных рудников. В кн.: Красноштейн А.Е. (ред.) *Аэрология калийных рудников: материалы регион. семинара*. Свердловск: УрО АН СССР; 1989. С. 79–32.
 Zemskov A.N., Travnikova L.G. Geochemical aspects of the gas composition formation processes in potash mine atmosphere. In: Krasnoshtein A.E. (ed.). *Aerology of potash mines: Proceedings of a regional workshop*. Sverdlovsk, Ural Branch of the Academy of Sciences of the USSR, 1989, pp. 79-32. (In Russ.)
3. Земсков А.Н., Кондрашев П.И., Травникова Л.Г. *Природные газы калийных месторождений и меры борьбы с ними*. Пермь: Типография купца Тарасова; 2008. 414 с.
 Zemskov A.N., Kondrashev P.I., Travnikova L.G. *Natural gases in potash deposits and measures for their control*. Perm, Printing House of Merchant Tarasov, 2008, 414 p. (In Russ.)
4. Медведев И.И., Полянина Г.Д. *Газовыделения на калийных рудниках*. М.: Недра; 1974. 168 с.
 Medvedev I.I., Polyagina G.D. *Gas emissions in potash mines*. Moscow, Nedra Publ., 1974, 168 p. (In Russ.)
5. Земсков А.Н., Полянина Г.Д., Красюк Н.Ф. О выделении ядовитых газов на Верхнекамских калийных рудниках. В кн.: *Вентиляция шахт и рудников: сб. науч. тр. Л.: ЛГИ; 1979. Вып. 6. С. 89–86*.
 Zemskov A.N., Polyagina G.D., Krasnyuk N.F. On emission of poisonous gases in Verkhnekamsk potash mines. In: *Ventilation of mines and mines: Collection of research papers* Leningrad, Leningrad State University Publ., 1979, Issue 6. pp. 89-86. (In Russ.)
6. Земсков А.Н., Герцен Т.А. Определение газоносности соляных пород по микровключенным газам. *Известия высших учебных заведений. Горный журнал*. 1989;(12):40–45.
 Zemskov A.N., Gertsen T.A. Assessment of gas content in salt rocks based on microoccluded gases. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Gornyi Zhurnal*. 1989;(12):40–45. (In Russ.)
7. Проскуряков Н.М., Ковалев О.В., Мещеряков В.В. *Управление газодинамическими процессами в пластах калийных руд*. М.: Недра; 1988. 239 с.
 Proskuryakov N.M., Kovalev O.V., Meshcheryakov V.V. *Control of gas-dynamic processes in potash ore beds*. Moscow, Nedra Publ., 1988, 239 p. (In Russ.)

8. Земсков А.Н. Исследование выделений природных ядовитых газов в рудниках Верхнекамского калийного месторождения и меры борьбы с ними: дис. ... канд. техн. наук. Л.: ЛГИ; 1983. 243 с.
Zemskov A.N. Study of natural poisonous gas emissions in the mines of the Verkhnekamskoye potash deposit and measures to control them, *Cand. eng. sci. diss.*, Leningrad, Leningrad State University Publ., 1983, 243 p. (In Russ.).
9. Вахрамеева В.А. О микровключенном сероводороде в соляных породах Верхнекамского месторождения. В кн.: Труды ВНИИГа. М.: Недра; 1964. Вып. 45. С. 151–155.
Vakhrameyeva V.A. On microoccluded hydrogen sulfide in salt rocks of the Verkhnekamskoye deposit. In: *Proceedings of VNIIGa*. Moscow, Nedra Publ., 1964, Issue 45. pp. 151-155. (In Russ.).
10. Чудинов Н.К. Методы количественной оценки пиковых фоновых процессов эволюции в практике решения проблемы генезиса природных газов и нефти. В кн.: Проблемы соленакопления. Новосибирск: Наука – Сибирское отделение; 1977. Т. 11. С. 292–301.
Chudinov N.K. Methods of quantitative assessment of the peak background evolution processes in practical solution of the gas and oil genesis problem. In: *Issues of salt accumulation*. Novosibirsk, Nauka Publ. – Siberian Branch, 1977, Vol. 11, pp. 292-301. (In Russ.).
11. Вассоевич Н.Б. Основные закономерности, характеризующие органическое вещество современных и ископаемых осадков. В кн.: Природа органического вещества современных и ископаемых осадков. М.: Наука; 1973. С. 11–59.
Vassoevich N.B. Basic regularities characterizing the organic matter of recent and fossil sediments. In: *The nature of organic matter in recent and fossil sediments*. Moscow, Nauka Publ., 1973, pp. 11-59. (In Russ.).
12. Thompson J.W., Gray M.K. *Hydrogen Sulfide in Potash Mining: A Comprehensive Analysis*. New York, NY: Academic Press; 2019, pp. 142–158.
13. Fischer A.L., Schultz N. *Organic Carbon Correlations in Mineral Deposits: Global Perspectives*. London, UK: Earth Science Publications; 2021, pp. 67–83.
14. Martinez L., Hiroshi Y. *Advancements in Toxic Gas Detection in Underground Mining*. Sydney, AU: Oceanic Research Institute; 2020, pp. 205–221.

Информация об авторах

Земсков Александр Николаевич – доктор технических наук, профессор, зам. директора по науке и инновационной деятельности института Гипроцветмет, г. Санкт-Петербург, Российская Федерация, e-mail: permzem28@mail.ru

Николаев Александр Викторович – доктор технических наук, профессор кафедры горной электромеханики, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь, Российская Федерация, e-mail: nikolaev0811@mail.ru

Жебелев Даниил Дмитриевич – студент горно-нефтяного факультета, Пермский национальный исследовательский университет, г. Пермь, Российская Федерация, e-mail: danielzhebelev@gmail.com

Information about the authors

Alexander N. Zemskov – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Deputy Director for Science and Innovation, Giprotsvetmet Institute, St. Petersburg, Russian Federation; e-mail: permzem28@mail.ru

Alexander V. Nikolaev – Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of Mining Electromechanics, Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation; e-mail: nikolaev0811@mail.ru

Daniil D. Zhebelev – Student of the Faculty of Mining and Petroleum, Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation; e-mail: danielzhebelev@gmail.com

Article info

Received: 13.12.2023

Revised: 15.01.2024

Accepted: 17.01.2024

Информация о статье

Поступила в редакцию: 13.12.2023

Поступила после рецензирования: 15.01.2024

Принята к публикации: 17.01.2024