

**РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО ПОТЕНЦИАЛА УГЛЕЙ
ПАВЛОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ПРИМОРЬЕ)*****А.В. Подгаецкий***

*ФГБУН Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова РАН,
Крюковский тупик 4, г. Москва, 111020; e-mail: podgan@mail.ru*

Поступила в редакцию 21 сентября 2018 г.

Методами рентгеновской дифрактометрии, рентгенофлуоресцентной и ICP-MS спектрометрии изучены фазовый и элементный составы энергетических углей Павловского бурогоугольного месторождения и их золообразующих соединений. Результаты спектральных методов анализа дополнены данными термической гравиметрии, элементного анализа ОВ и растровой электронной микроскопии. Проведена оценка металлоносного потенциала энергетических углей месторождения и перспектив попутного извлечения полезных компонентов. Предлагается комплекс аналитических методов для экспрессной оценки содержания ценных и значимых элементов в твердых горючих ископаемых с целью комплексного освоения угольных месторождений.

Ключевые слова: бурые угли, спектральные методы, микроэлементы, золообразующие элементы, комплексное освоение месторождений, Приморье, Юг Дальнего Востока России.

Современные тенденции развития промышленной переработки минеральных ресурсов делают все более актуальной задачу комплексного использования не только руд, но и органических топлив. В этой связи уголь, основную составляющую твердых горючих ископаемых (ТГИ), следует рассматривать как органоминеральное сырье, используя не только его энергетический ресурс, но и элементный потенциал. Химический состав ископаемых углей чрезвычайно разнообразен и включает в себя не только золообразующие элементы, но и широкий спектр микроэлементов (МЭ) [8, 30–32]. При этом исследования по геохимии каустобиолитов показывают, что в углях и горючих сланцах ряда месторождений, а также в продуктах их сгорания присутствуют редкие и благородные металлы в концентрациях, соизмеримых с содержанием в рудном сырье [1–5, 8, 10, 21–26, 30–32]. Такие месторождения следует рассматривать в качестве перспективной промышленной сырьевой базы для попутного извлечения потенциально ценных элементов (ПЦЭ) и благородных металлов (БМ).

Развитие угледобывающей отрасли и комплексное освоение угольных месторождений невозможно без решения проблемы переработки золошлаковых отходов (ЗШО). В настоящее время основная масса отходов, образующихся при сжигании или обогаще-

нии углей, выводятся в отвалы и в дальнейшем не используются. Вопросы утилизации ЗШО целесообразно планировать и разрабатывать, опираясь на точный анализ состава основных золообразующих элементов.

Комплексное освоение угольных месторождений сдерживается отсутствием систематического аналитического сопровождения по определению содержания МЭ в углях, без которого организация экономически эффективных работ их попутного извлечения вряд ли возможна. Оперативные и достоверные определения состава основных компонентов и концентраций элементов-примесей в ископаемых углях и сланцах являются основой для опробования потенциально металлоносных участков и выбора оптимальных технологий попутного извлечения микроэлементов из углей и золошлаковых отходов их сжигания. Следует отметить, что проблема достоверного определения содержания БМ в углях и сланцах связана с потерями летучих металлоорганических комплексов при подготовке проб к анализу, не полным их вскрытием, а также сорбцией БМ углеродистым материалом пробы [9, 22, 30].

В этой связи основными задачами выполненных научно-исследовательских работ являлись: а) создание комплекса аналитических методов для экспресс-анализа состава как органической, так и неорганиче-

ской частей ТГИ; б) адаптация имеющихся методов элементного анализа для работы с высокоуглеродистым веществом; в) выбор методик пробоподготовки, исключающих потери аналитов при разложении образцов ископаемых углей и сланцев в ходе подготовки к анализу.

МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования по определению металлоносности углей проводились на пробах Павловского месторождения (Приморье) (рис. 1). Основные разрабатываемые пласты энергетических углей сложены бурым гумусовым углем низкой степени метаморфизма, марка Б(1Б), средnezольным (20 %), с высоким выходом летучих веществ (59 %), малосернистым (0.4 %) [20, 29]. На площади месторождения известны проявления металлоносных углей (участок «Спецугли»), содержащих, по литературным данным, высокие концентрации Ge и РЗЭ, сопоставимые с концентрациями в традиционных типах рудных месторождений, а также широкий спектр минеральных форм Au-PGE оруденения [21–26]. Вследствие этого основное внимание исследователей этого месторождения ранее было сконцентрировано на изучении углей и вмещающих пород таких аномально металлоносных зон. Появилось предположение о широком распространении металлоносных углей по площади месторождения.

В наших исследованиях основное внимание было направлено на анализ распределения микро-

элементов в рядовых энергетических углях. В работе представлены результаты комплексных исследований по определению содержания МЭ в исходных пробах и гравитационных фракциях рядовых углей, отобранных на участках «Центральный» и «Северная депрессия» разреза «Павловский-2» месторождения (рис. 1, участки 5а и 9, соответственно).

В ЦКП ИПКОН РАН было проведено определение состава минеральных компонентов (МК) углей методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре XRD 7000 («SHIMADZU»), элементный состав углей, их зольных остатков изучался методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФЛС) на спектрометре ARL Advant'X. Элементный анализ органической части угольных проб выполнен на CHNS/O анализаторе Thermo Flash 2000 (Thermo Scientific Inc.) (ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева). Содержание МЭ в пробах методом ICP-MS изучалось на приборе XII ICP-MS Thermo Scientific (лаборатория анализа минеральных веществ, ИГЕМ РАН). Анализ БМ выполнен на атомно-абсорбционном спектрофотометре AA-7000 «SHIMADZU» (AAC). Определение влажности, зольности, выхода летучих угольных проб выполнено на термогравиметре TGA 701 (LECO). Электронно-микроскопические исследования проводились на микроскопе LEO 1420VP с микроанализатором OXFORD INCA ENERGY 350.

Для определения содержания БМ в твердых горючих ископаемых и углеродистых породах использо-

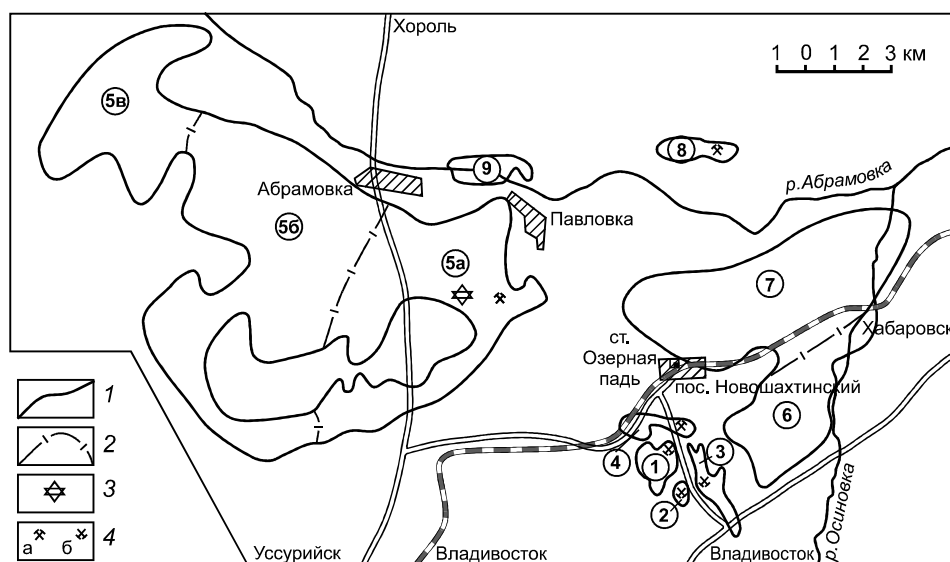


Рис. 1. Схема Павловского месторождения, по [29], с дополнениями.

1 – границы участков (угольные площади распространения павловской свиты); 2 – границы между угольными площадями; 3 – германий-угольное месторождение; 4 – эксплуатируемые (а) и отработанные (б) площади (участки)(цифры в кружках): 1 – участок «Южный», 2 – «Восточный-1», 3 – «Восточный-2», 4 – «Северный», 5 – «Павловский» (5а – Восточная падь, 5б – Западная падь, 5в – Северо-Западная), 6 – «Озёрная падь», 7 – «Поисковый», 8 – «Лузановский», 9 – «Северная депрессия».

Таблица 1. Термогравиметрическая характеристика исходных углей разреза Павловский-2.

Участок	Пласт	Влажность W^a , %	Выход летучих веществ V^{daf} , %	Зольность A^d , %
Центральный	I	34.8	55.10	11.34
Центральный	IV	33.33	54.33	15.77
Северная депрессия	III	23.38	53.52	28.42
Северная депрессия	III верх	32.03	52.80	37.89

Таблица 2. Выход тяжелых и легких фракций при гравитационной отсадке.

Участок, № пласта	легкая фракция, %		тяжелая фракция, %	
	опыт 1	опыт 2	опыт 1	опыт 2
Центральная пласт I	90.98	87.1	9.02	12.9
Центральная пласт IV	90.87	85.2	9.13	14.8
Северная депрессия пласт III	85.77	84.0	14.23	16.0
Северная депрессия пласт III верх	93.08	89.4	6.92	10.6

Примечание. Опыт 1 – отсадка проводилась в смеси бромформа с уайт-спиритом плотностью 1.8 г/см³, опыт 2 – смеси бромформа с CCl₄ той же плотности.

вана методика определения золота, платины, палладия атомно-спектрометрическими методами путем концентрирования благородных металлов соосаждением на теллуре. Методика включает в себя химическую подготовку проб: разложение обработкой смесью кислот в автоклавах и перевод концентрата в раствор.

Специфической особенностью пробоподготовки органических объектов к определению благородных и редких элементов спектральными методами является необходимость учитывать летучесть их комплексных соединений (гуматы, карбонилы и хелаты) даже при относительно низких температурах (300–400 °С). Поскольку органическая матрица исследуемых углей составляла в среднем 90 %, то при подготовке к анализу методом ААС применена система микроволнового разложения MarsXpress, в которой используются специальные закрытые сосуды с выбором оптимального режима разложения для каждого типа органических ископаемых (угли, сланцы, торфы, лигниты) [9, 17, 28].

При проведении исследований методом РФЛС анализ примесных элементов в углях и зольных остатках проводился по отдельным программам. При под-

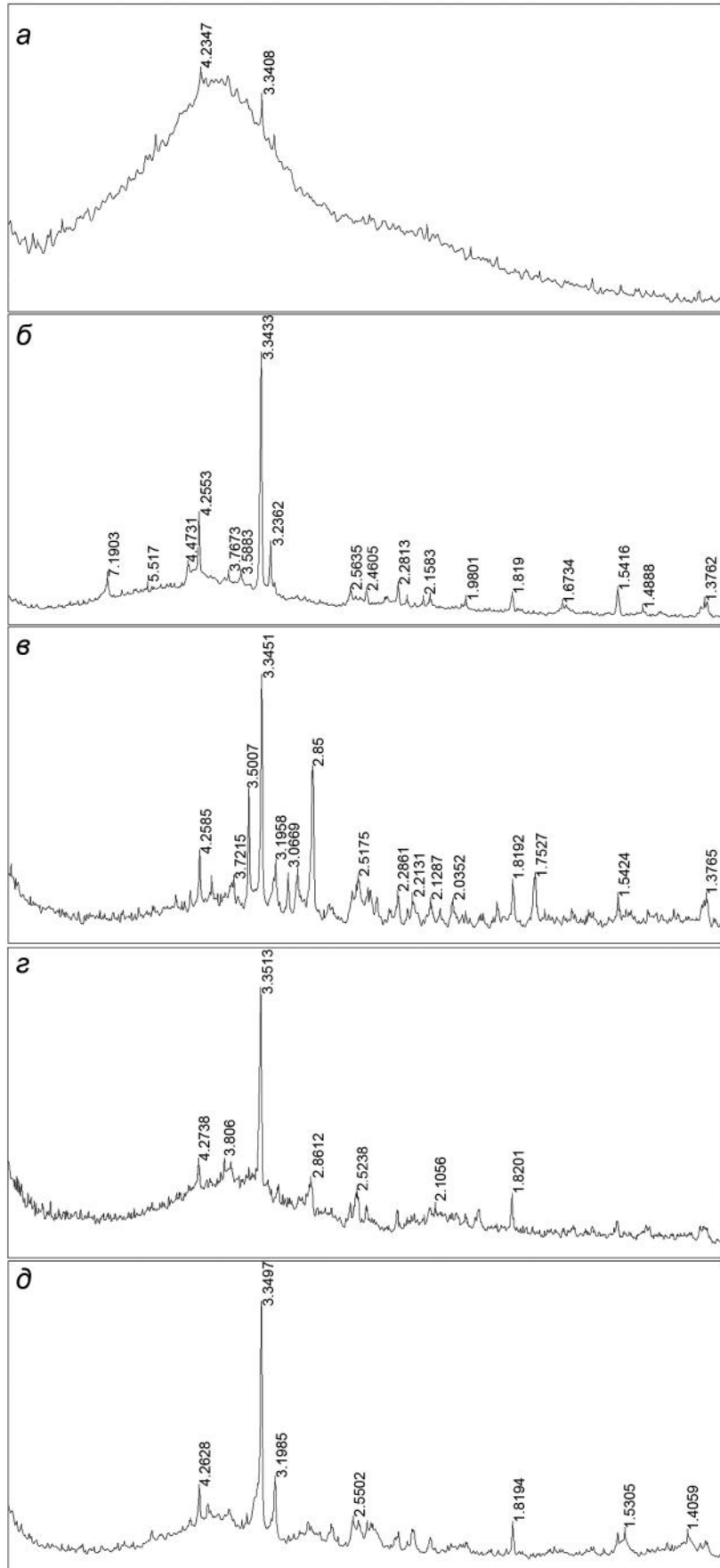
готовке угольных проб наиболее оптимальным с точки зрения качества таблеток-излучателей (прочность и однородность образца) выбран способ прессования без использования подложки и связующего с усилием не менее 35 тонн, время удержания нагрузки 60 с.

В табл. 1 приведены результаты термогравиметрического определения влажности, зольности и количества летучих изученных углей.

Рентгенограммы ископаемых углей представляют собой сочетание диффузных максимумов отражения органической матрицы и узких рефлексов от кристаллических фаз минеральных включений (МВ). При малом содержании МВ на рентгенограмме исходных проб преобладают диффузные отражения (рис. 2, а), что затрудняет диагностику минерального состава включений. Концентрация неорганической компоненты углей для фазового анализа проводилась гравиметрической сепарацией в среде плотностью 1,8 г/см³, состоящей из смеси бромформа с уайт-спиритом (опыт 1) или четыреххлористым углеродом (опыт 2). Выход низкозольных и высокозольных фракций приведен в табл. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ тяжелой фракции > 1.8 г/см³ показал, что основными минералами неорганической части исходных углей являются кварц и каолинит с примесью полевых шпатов (рис. 2, б). В то же время после сжигания в золе обнаружены ангидрит, гипс и оксиды Fe (гематит и магнетит), отсутствующие в составе исходных углей (рис. 2, в). Следовательно, преобладающая часть перешедших в золу Ca и Fe изначально присутствовала в углях в виде соответствующих гуматов, а не минеральных фаз [1, 10, 22, 30]. Сделанный вывод подтверждается данными по химическому составу зольных остатков (табл. 3): отрицательная корреляция общей зольности с содержанием Ca и Fe указывает на локализацию последних в органическом веществе бурых углей, а прямая зависимость между зольностью и содержанием Si и Al является следствием того, что их накопление связано



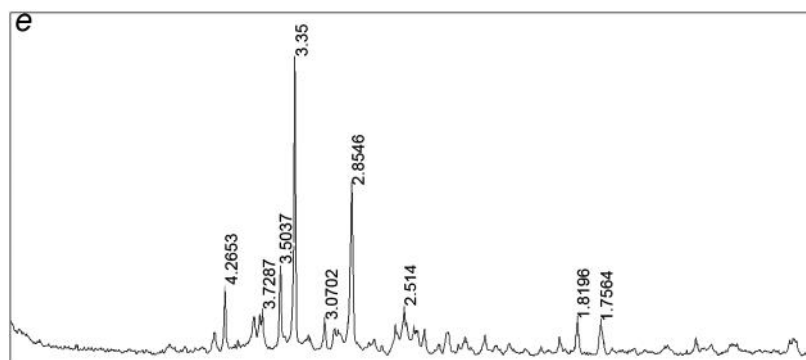


Рис. 2. Рентгенограммы угля и зольных остатков.

a – низкозольная фракция плотностью $<1.8 \text{ г/см}^3$ и *б* – высокозольная фракция плотностью $>1.8 \text{ г/см}^3$; *в* – зола при сжигании в окислительной атмосфере; *г* – то же без доступа кислорода; *д* – гидратированный зольный остаток; *е* – дегидратированный зольный остаток.

с поступлением терригенных минеральных примесей, состоящих преимущественно из кварца и алюмосиликатных глинистых минералов.

Результаты определения элементного состава органического вещества (ОВ) (табл. 3) полностью соответствуют среднему составу пластовых проб по данным ОАО «Приморскуголь» [19], что подтвердило идентичность анализируемых проб углям изучаемых пластов месторождения.

Для изучения технологических свойств углей при пиролизе проведены термогравиметрические исследования, предусматривающие нагрев навески массой 1 г до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $10 \text{ }^\circ\text{/мин}$ в двух режимах: свободного аналитического объема в окислительной (воздушной) среде и изолированного объема без доступа кислорода (тигель с крышкой). Рентгенограммы соответствующих зольных остатков приведены на рис. 2, *в* и *г*. В последнем случае на спектре наблюдается широкое аморфное галло отражения от коксового остатка, образующегося при нагревании угля в условиях дефицита кислорода.

Термограммы углей имеют три температурных интервала с соответствующими пиками потери массы (табл. 4): первый (P_1) – в интервале $80\text{--}105 \text{ }^\circ\text{C}$, соответствует дегидратации и началу термического разложения, второй (P_2) – в интервале $170\text{--}300 \text{ }^\circ\text{C}$, связан с первичной деструкцией группы алифатических соединений в составе органического вещества угля, появление третьего (P_3) – в интервале $350\text{--}550 \text{ }^\circ\text{C}$ обусловлено последующим разрушением ароматических форм в составе образовавшегося коксового остатка. Для каждого интервала определялась потеря массы Δm в % от начального значения и температура T_{max} в максимуме. Появление пика P_3 зависит от условий пиролиза и зольности пробы. Так, в менее зольных углях разреза Центральный ($A^d = 11.34$ и $15.77 \text{ } \%$), при сжигании

в условиях свободного аналитического объема и окислительной атмосфере, максимум P_3 отсутствует, а при тех же условиях, в пробах разреза Северная депрессия ($A^d = 28.42$ и $37.89 \text{ } \%$) он наблюдается. В условиях изолированного аналитического объема наличие пика P_3 фиксируется во всех пробах. Очевидно, что свободный доступ кислорода ускоряет деструкцию ОВ малозольных углей, что приводит к полному окислению органической массы без стадии коксообразования и при более низких температурах. Минеральные включения, частично сорбируя продукты термического разложения, способствуют образованию более термостойчивых органоминеральных соединений и кокса, что замедляет скорость пиролиза. В результате наблюдается тенденция снижения интенсивности потери массы Δm с ростом общей зольности пробы. Кроме того, повышение зольности сопровождается снижением величины сорбционной емкости углей (табл. 3, рис. 3, *а*). По-видимому, увеличение количества минеральных включений сопровождается уменьшением объема органической части и, как следствие, порового пространства и сорбционной способности угля. Связь с химизмом углей (рис. 3, *б*, *в*) проявляется в наблюдаемом росте сорбционной емкости при увеличении количества CaO в составе зольных остатков. Термическая активность органической составляющей бурых углей Павловского месторождения также связана с содержанием соединений щелочных металлов – отмечен рост скорости протекания термолиза с увеличением содержания Ca , Fe и Mg . В то же время кремний и алюминий в составе дискретных минералов мало влияют на свойства органической массы. Известно, что нахождение соединений щелочных и щелочноземельных металлов в составе органической массы бурых углей приводит к тому, что последние способны влиять не только на кинетику пиролитических ре-

Таблица 3. Состав и физические свойства углей и их зольных остатков, мас. %.

Элементы	Участок Центральный, пласт I	Участок Центральный, пласт IV	Участок Северная депрессия, пласт III	Участок Северная депрессия, пласт III верх
Элементный состав органической массы исходных углей, %				
S ^d	0.76	0.44	0.84	0.44
C ^{daf}	68.6	67.9	64.7	67.5
H ^{daf}	6.5	6.7	6.4	6.3
N ^{daf}	1.11	0.90	0.81	0.85
Сорбционные свойства углей, м ² /г				
S	6.11	5.62	3.4	4.11
Химический состав золообразующих элементов в пересчете на оксиды, %				
SiO ₂	43.34	50.38	52.71	54.52
Al ₂ O ₃	22.37	22.50	29.55	30.29
CaO	17.70	9.03	4.25	3.28
Fe ₂ O ₃	8.33	10.56	7.35	6.43
SO ₃	3.48	1.70	0.43	0.55
MgO	2.80	2.05	1.22	1.09
TiO ₂	0.94	0.87	0.92	1.15
K ₂ O	0.52	1.23	1.22	1.16
Na ₂ O	0.47	0.47	0.37	0.31
MnO	0.14	0.31	0.18	0.12
Коэффициенты гидратации золы				
K _{гидр} × 100 %	1.594	0.789	0.859	0.863
M ₄	0.24	0.11	0.05	0.04

Таблица 4. Параметры процессов пиролиза бурых углей.

Участок, № пласта	Температурный интервал, °C					
	80–105 (P ₁)		170–300 (P ₂)		350–550 (P ₃)	
	T _{max} , °	Δm ₁ , %	T _{max} , °	Δm ₂ , %	T _{max} , °	Δm ₃ , %
Центральный, I	104	20.4	249	26.4	–	–
Центральный, IV	84	15.6	231	29.4	–	–
Северная депрессия, III	100	12.0	254	26.2	505	22.2
Северная депрессия, III верх	83	17.1	271	27.4	519	20.5

акций, но и оказывать структурирующее действие на формирование углеродистого продукта [11–16, 18]. Таким образом, полученные результаты не только дают сведения о фазовом и элементном составе, но и связывают их с технологическими свойствами углей в процессах термической переработки.

Использование отходов сжигания углей в строительной отрасли в качестве добавки в цементах является перспективным направлением утилизации и определяется вяжущими свойствами получаемого зольного остатка, то есть его способностью к гидратации. Гидравлическая активность золы углей разреза «Павловский-2» определялась по двум параметрам (табл. 3): экспериментально определяемому коэффициенту гидратации K_{гидр} [19] и расчетному гидравлическому модулю M₄. Модуль M₄ рассчитывается на

основании элементного состава золы как соотношение CaO/SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ [8].

Рентгенограммы гидратированного и дегидратированного зольных остатков (рис. 2, д, е) показывают, что различия в фазовом составе между ними заключаются в растворении и повторной кристаллизации сульфатов кальция: ангидрида и гипса.

Очевидно, что степень гидратации тесно связана с химическим составом золы и определяется содержанием оксидов щелочно-земельных металлов, в первую очередь суммы CaO. По данным [31], четко выраженными вяжущими свойствами обладают золы с суммарным содержанием (CaO + MgO) > 20 % по массе. Такими свойствами среди изученных обладает зола угля пласта I участка Центральный, что подтвердили полученные нами расчетные и экспе-

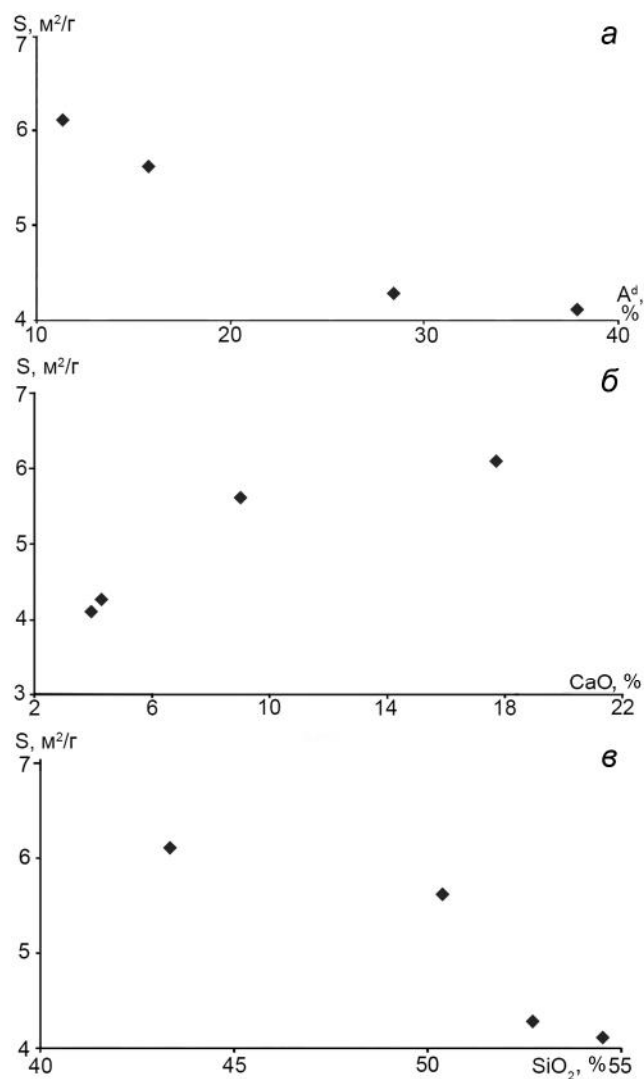


Рис. 3. Связь сорбционной емкости углей с химическим составом золы.

риментальные результаты – M_4 и $K_{гидр}$ этой пробы вдвое превосходят показатели для зол углей остальных пластов. В целом, вяжущие вещества, получаемые из буро-угольной золы, подходят для производства широкого спектра бетонов [31]. Изучение зольных остатков, полученных при сжигании углей Павловского месторождения, показало наличие в них таких специфических продуктов горения ТГИ, как микросферы. Золой и особенно микросферами, получаемыми из бурых углей, имеют очень большую перспективу использования в строительной отрасли, и области их применения постоянно растут [6, 31]. Таким образом, на основании полученных данных, отходы сжигания углей Павловского месторождения можно рассматривать как сырье для промышленного использования.

Выбор технологий попутного извлечения ценных микроэлементов во многом определяется формой локализации последних в твердых топливах. С целью определения областей концентрации микроэлементов проводилось изучение гравитационных фракций углей. В табл. 5 приведены данные по пластам разреза Павловский-2. Для сравнения в той же таблице приведены кларковые концентрации в углях [33, 34] и содержание в металлоносных углях участка «Спецугли» Павловского месторождения по литературным данным [3, 10, 21–23, 30].

Анализ содержания значимых элементов указывает на накопление Pb в тяжелых гравитационных фракциях исследованных углей, что особенно характерно для проб пласта III участка Северная депрессия. На это указывают как абсолютные содержания указанного элемента, так и значения приведенной концентрации ($Y_i = C_{фр} / C_{исх}$; где $C_{фр}$ и $C_{исх}$ – концентрации элемента во фракции и исходной пробе, соответственно), достигающие 12–16. (табл. 5). По данным РЭМ, Pb присутствует преимущественно в виде сульфида (галенита) (рис. 4). Технологический прогноз позволяет предположить, что при гравитационном обогащении такого угля возможно превышение «порога токсичности», равного, по данным [20], содержанию Pb 50 г/т, и, соответственно, нарушение санитарных норм производства работ. В свою очередь для меди Y_i по всем пластам имеет значения, близкие к 1. Следовательно, в угольных пластах Cu примерно одинаково распределяется среди минеральных и органических соединений. Это подтверждают данные [30] о соотношении органических и неорганических форм Cu в павловских углях как 50:50.

Для РЗЭ характерно равномерное распределение среди гравитационных фракций. Анализ полученных результатов однозначно указывает на отсутствие высоких содержаний микроэлементов, в том числе наиболее ценных для попутного извлечения германия и РЗЭ, в составе энергетических углей разреза Павловский-2. Так, суммарное содержание РЗЭ+У в пробах пласта I и III верх находится на уровне кларкового, то есть около 57 г/т [33, 34]. Содержания в пробах пластов IV и III оказались несколько выше и составили 127 и 111 г/т, соответственно, но и эти значения существенно уступают металлоносным углям, в которых обнаружено 912–4714 г/т РЗЭ. Содержание Ge в исследованных углях по всем пластам не превысило кларковых значений.

Причину существенных различий в содержании микроэлементов в энергетических углях и углях металлоносных участков объясняют результаты аналитического изучения характера РЗЭ-оруденения. Для

Таблица 5. МЭ в рядовых углях Павловского месторождения и их гравитационных фракциях, г/т.

МЭ	Разрез Центральный, пласт I			Разрез Центральный, пласт IV			Разрез Северная депрессия, пласт III			Разрез Северная депрессия, пласт III верх			Кларк, г/т	Металлоносные угли, участок «Спецугли», г/т
	исх.	фракции, плотность, г/см ³		исх.	фракции, плотность, г/см ³		исх.	фракции, плотность, г/см ³		исх.	фракции, плотность, г/см ³			
		>1.8	<1.8		>1.8	<1.8		>1.8	<1.8		>1.8	<1.8		
La	10	5.0	7.0	25	24	14	20	18	20	20	17	22	10	136
Ce	21	11	16	53	49	31	40	37	43	40	33	41	22	153
Pr	2.5	1.4	2.0	5.6	5.3	3.3	4.6	4.0	4.4	4.6	4.0	4.9	3.5	26
Nd	9.5	5.7	8.5	22	20	13	17	15	17	17	15	19	11	123
Sm	2.0	1.0	2.0	3.8	3.0	3.0	2.9	2.90	2.9	3.20	4.00	4.20	1.9	3.9
Eu	0.20	0.09	0.22	0.6	0.5	0.3	0.46	0.31	0.32	0.33	0.37	0.44	0.5	1.8
Gd	1.7	1.0	1.7	3.8	3.0	3.4	3.4	3.4	3.4	3.3	3.0	3.0	2.6	70
Tb	0.27	0.18	0.31	0.60	0.56	0.42	0.49	0.38	0.46	0.42	0.44	0.56	0.32	12
Dy	1.4	1.2	1.4	4.1	3.1	2.3	2.7	2.0	2.5	2.4	2.4	3.2	2.0	85
Ho	0.29	0.19	0.34	0.89	0.67	0.51	0.56	0.41	0.48	0.63	0.50	0.63	0.5	18
Er	0.90	0.51	0.71	2.8	2.1	1.6	1.7	1.2	1.5	1.6	1.5	1.9	0.85	34
Tm	0.13	0.07	0.10	0.36	0.29	0.21	0.24	0.16	0.20	0.23	0.21	0.26	0.31	7.7
Yb	0.84	0.43	0.59	2.4	1.8	1.3	1.6	1.1	1.3	1.6	1.3	1.6	1.0	47
Lu	0.10	0.06	0.10	0.3	0.3	0.2	0.2	0.16	0.2	0.2	0.2	0.2	0.19	6.6
Th	4.1	2.4	3.3	5.8	5.5	3.0	9.9	7.5	9.8	9.0	8.0	10.1	3.3	7.6
Ge	<0.05	<0.05	<0.05	0.1	0.1	<0.05	0.80	0.75	0.14	0.5	0.3	0.4	2	до 2000
Sr	141	75	118	94	82	61	57	62	73	60	67	73	120	336
Y	9.6	5.4	7.9	31	25	20	16	12	16	12	15	21	8.6	336
Nb	2.4	1.3	1.6	4.3	3.6	2.4	10.4	8.3	7.9	10	11	9.1	3.3	8.2
Cs	0.84	0.74	0.70	0.90	1.3	0.47	2.9	4.5	3.4	3.0	5.0	4.5	0.98	30
Ta	0.24	0.12	0.14	0.40	0.32	0.19	1.0	0.9	0.9	1.0	1.0	0.81	0.26	до 1.0
Pb	5.8	19.5	5.2	8.0	99	5.9	22	345	18	20	23	18	6.6	200
Cu	220	185	251	206	246	180	243	210	270	219	260	273	15	30
La/Yb	16	12	12	13	13	11	21	16	15	20	13	13	—	0.8–1.1

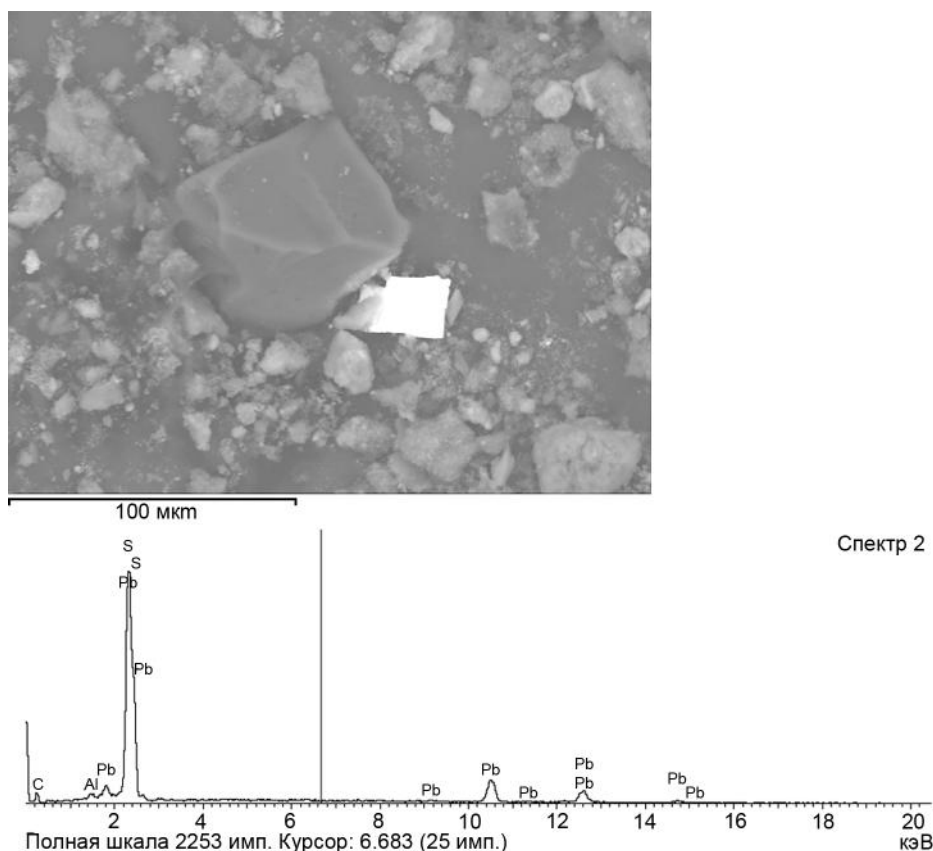


Рис. 4. Фото включения галенита и его энергодисперсионный спектр.

анализа распределения РЗЭ в пробах использовали кривые концентраций лантаноидов, нормированных на их средние содержания в верхней континентальной коре [27]. Кривые нормированных содержаний РЗЭ исходных проб характеризуются отсутствием накопления легких или тяжелых лантаноидов, то есть относятся к N-типу, что отличает их от углей участка «Спецугли» с повышенными содержаниями тяжелых редкоземельных элементов, для которых характерен H-тип распределения. Индикаторное отношение La/Yb для энергетических углей составило 10–20, что вполне характерно для обычных углей в отличие от пород гранитного фундамента и углей металлоносных участков (табл. 5), значительно обогащенных тяжелыми лантаноидами, для которых указанное соотношение имеет значения, близкие к 1 и менее [22, 23]. В настоящее время достоверно установлено [3, 4, 21–25], что образование высоких концентраций РЗЭ, Ge и ЭПГ происходило при взаимодействии минерализованных вод с органическим веществом на стадиях торфонакопления и углефикации. Таким образом, существенные различия в составе редкоземельных элементов и количестве микроэлементов в совокупности указывают на различия в условиях эпигенетической

флюидизации углепородных массивов основной площади месторождения и его металлоносных участков, а также близости последних к источнику накопления РЗЭ – подстилающим или вмещающим кислым магматическим породам. Следовательно, поиск участков металлоносных углей на территории Павловского месторождения целесообразно проводить, ориентируясь на геологические поисковые признаки, а именно – выходы гранитных пород фундамента. Таким образом, анализ состава РЗЭ позволяет не только характеризовать условия осадконакопления и указать источники поступления ценных элементов, но и сформулировать поисковые признаки металлоносных зон.

Большой объем работ выполнен для определения концентрации БМ. Отдельно исследовались как исходные пробы, так и гравитационные фракции – для определения места локализации (табл. 6). Для изучения металлоорганических соединений БМ проанализированы гуминовые и битумные фракции углей (табл. 7). Суммируя результаты проведенных анализов, можно сделать предварительный вывод о том, что содержание золота в золе энергетических углей Павловского месторождения гораздо меньше, чем у углей металлоносных участков, но близко к нижнему поро-

Таблица 6. Содержание БМ в гравитационных фракциях, г/т.

БМ	Разрез Центральный, пласт I		Разрез Центральный, пласт IV		Разрез Северная депрессия, пласт III		Разрез Северная депрессия, пласт III верх	
	Фракции, плотность, г/см ³		Фракции, плотность, г/см ³		Фракции, плотность, г/см ³		фракции, плотность, г/см ³	
	> 1.8	< 1.8	> 1.8	< 1.8	> 1.8	< 1.8	> 1.8	< 1.8
Pt	< 0.05	< 0.05	0.08	< 0.05	0.05	0.05	< 0.05	0.05
Pd	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02
Au	< 0.10	0.20	< 0.10	0.07	< 0.10	0.10	0.10	< 0.1

Таблица 7. Содержание БМ в гуминовой и битумной фракциях, г/т.

Участок	Пласт	Фракция	Выход фракции, %	Содержание БМ		
				Pt	Pd	Au
Центральный	I	гуминовая	8.5	< 0.05	< 0.02	< 0.01
		битумная	6.5	< 0.05	< 0.02	0.02
Северная депрессия	III	гуминовая	11.2	< 0.05	< 0.02	< 0.01
		битумная	4.2	< 0.05	< 0.02	0.02

гу рентабельного извлечения в 0.2 г/т [20, 22]. Однако количество выполненных определений не позволило сделать окончательный вывод о формах нахождения золота, поскольку наблюдается примерно одинаковое его распределение по гравитационным фракциям (табл. 6). Убогое содержание в гуминовых фракциях по сравнению с исходными пробами предполагает присутствие золота преимущественно в составе минералов или в виде самородных частиц. Подтверждением служат результаты единичных аналитических определений, в которых были зафиксированы концентрации до 20.3 г/т Au. Визуально частицы золота обнаружены нами при озолении в составе коксового остатка (рис. 5)

Систематическое опробование углей конкретного месторождения на присутствие потенциально ценных элементов позволяет определить ряд типоморфных ассоциаций микроэлементов. Для экспресс-анализа достаточно убедиться в наличии или отсутствии одного, наиболее легко определяемого элемента. Так, для Павловского месторождения таковым является парагенезис Ge–P3Э. Отсутствие значимых количеств Ge в энергетических углях, по нашим данным, сопровождается и отсутствием заметного содержания P3Э.

ВЫВОДЫ

Анализ органических и неорганических компонентов углей Павловского месторождения позволили предложить методику экспрессного определения состава макро- и микроэлементов твердых горючих ископаемых, включающую последовательное исследование спектральными методами РФА, РФЛС, ICP-MS с использованием микроволновой подготовки объектов

с органической матрицей к анализу. При необходимости, данные спектральных методов дополняют результатами термогравиметрического определения технологических свойств ТГИ. Предложенный аналитический комплекс предназначен для изучения ресурсов благородных, редких и других ценных металлов в угольных месторождениях. Получаемые данные при сопоставлении с рентабельным уровнем содержания элемента позволяют решить основной вопрос комплексного освоения – экономической целесообразности попутного извлечения. Так, геолого-экономическая оценка элементного потенциала бурогоугольных месторождений Приморского края показывает, что для редкометалльно обогащенных участков стоимость добычи с учетом извлечения ценных элементов оказалась на порядок выше чисто угольной составляющей [4, 10].

Установлено, что концентрации германия и редкоземельных элементов в энергетических углях Павловского месторождения не достигают уровня рентабельного попутного извлечения, а содержание золота находится на уровне его нижнего предела. Вследствие этого целесообразно провести широкое опробование рядовых углей Павловского месторождения на золото и ЭПГ. Поиск металлоносных участков с высоким содержанием P3Э следует проводить по геологическим признакам, связанным с близостью к выходам вмещающих гранитных пород.

Превышения предельно допустимых концентраций по опасным и токсичным элементам в энергетических углях месторождения не выявлено.

Использование предложенной аналитической методики позволило провести исследование состава

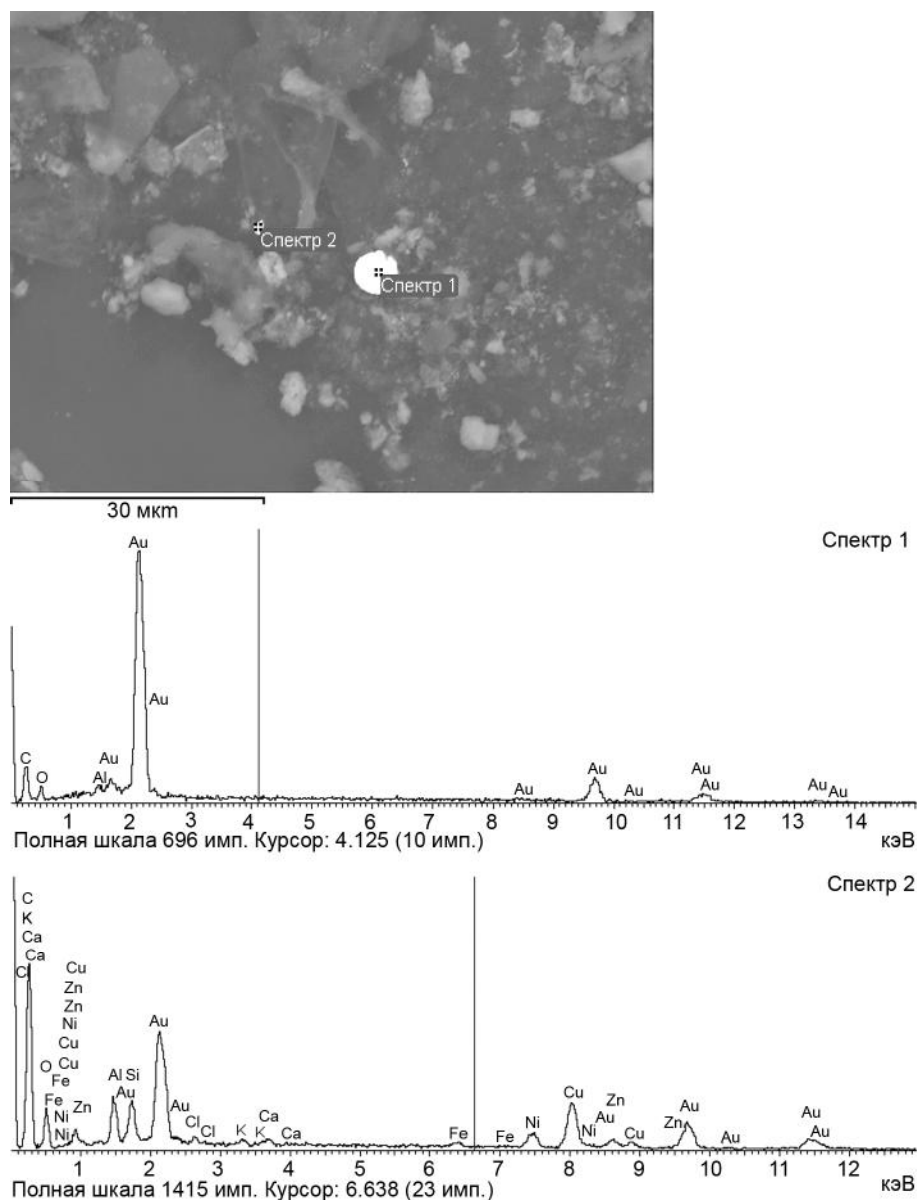


Рис. 5. Фото БМ включений в коксовом остатке углей Павловского месторождения (разрез Центральный, пласт I) и их энергодисперсионные спектры.

ЗШО углей различных пластов как сырья для производства строительных материалов. Кроме того, с ее помощью возможно оценить угли в качестве сырья для производства продуктов химической промышленности. Так, совокупность данных технического анализа и элементного состава проб (таблицы 1–3) позволяют считать изученные угли потенциальным сырьем для выработки химических продуктов, например, горного воска [7, 13].

Таким образом, показано, что систематический и целенаправленный анализ вещественного состава твердых топлив может стать основой комплекса тех-

нологической оценки ресурсов угольных месторождений с целью выбора оптимальных направлений переработки и последующей утилизации ЗШО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арбузов С.И., Рихванов Л.П., Маслов С.Г., Архипов В.С., Павлов З.И. Аномальные концентрации золота в бурых углях и торфах юго-восточной части Западно-Сибирской плиты // Изв. Томск. политехн. ун-та. 2004. Т. 307, № 7. С. 25–30
2. Арбузов С.И., Машенькин В.С., Рыбалко В.И., Судыко А.Ф. Редкометалльный потенциал углей Северной Азии (Сибирь, российский Дальний Восток, Казахстан, Монго-

- лия) // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. 2014. № 3. с-2, С. 41–44.
3. Вялов В.И., Кузеванова Е.В., Нелюбов П.А. Змиевский Ю.П., Ключарев Д.С. Редкометалльно-угольные месторождения Приморья // Разведка и охрана недр. 2010. № 12. С. 53–57.
 4. Вялов В.И., Ларичев А.И., Кузеванова Е.В., Богомоллов А.Х., Гамов М.И. Редкие металлы в бурогольных месторождениях Приморья и их ресурсный потенциал // Региональная геология и металлогения. 2012. № 51. С. 96–105.
 5. Голицын М.В., Вялов В.И., Богомоллов А.Х., Пронина Н.В., Макарова Е.Ю., Митронов Д.В., Кузеванова Е.В., Макаров Д.В. Перспективы развития технологического использования углей России // Георесурсы. 2015. 2 (61). С. 41–52.
 6. Зырянов В.В., Зырянов Д.В. Зола уноса – техногенное сырье. М.: ООО «ИПЦ Маска», 2009. 320 с.
 7. Кизильштейн Л.Я. Геохимия и термохимия углей. Ростов-на Дону: Изд-во Рост, ун-та, 2006. 288 с.
 8. Клер В.Р., Ненахова В.Ф. Я., Сапрыкин Ф.Я. и др. Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР. Закономерности концентрации элементов и методы их изучения. М., 1988. 256 с.
 9. Кубракова И.В., Торопченко Е.С.. Микроволновая подготовка проб в геохимических и экологических исследованиях // ЖАХ. 2013. Т. 68, № 6. С. 524–534
 10. Кузеванова Е.В. Металлоносность углей кайнозойских бурогольных месторождений Приморья: Автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. СПб.: ВСЕГЕИ, 2014.
 11. Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И. Влияние минеральных компонентов бурых углей на свойства органической массы при взаимодействии с растворителями // ХТТ. 2008. № 6. С. 57–66.
 12. Кузнецов П.Н., Колесникова С.М., Белаш М.Ю. Влияние минеральных компонентов на реакционную способность бурогольных карбонизатов при паровой газификации // ХТТ. 2011. № 2. С. 60–64.
 13. Кузнецов Б.Н., Шендрик Т.Г., Щипко М.Л., Чесноков Н.В., Шарыпов В.И., Осипов А.М. Глубокая переработка бурых углей с получением жидких топлив и углеродных материалов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. 212 с.
 14. Кузнецов П.Н. Свойства бурых углей как сырья для технологической переработки // ХТТ. 2013. № 6. С. 19–23.
 15. Кузнецов П.Н., Каменский Е.С., Колесникова С.М., Кузнецова Л.И. Исследование структурных свойств карбонизатов, полученных из бурых углей с различным содержанием минеральных веществ // ХТТ. 2014. № 1. С. 51–57.
 16. Кучеренко. В.А., Тамаркина Ю.В., Раенко Г.Ф., Чернышова М.И. Термолиз бурого угля в присутствии гидроксидов щелочных металлов // ХТТ. 2017. № 3. С. 16–24.
 17. Нехода Е.С., Банных Л.Н., Кудинова Т.Ф. и др. Микроволновая подготовка углеродсодержащих сульфидных руд и продуктов их обогащения к определению сурьмы и мышьяка // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. № 6. С. 3–5
 18. Нешин Ю.И., Сухов В.А., Краев Г.Н., Луковников А.Ф. Окисление продуктов термолиза бурого угля, содержащего в кислых группах катионы кальция // ХТТ. 1984. № 6. С. 54–58.
 19. Подгаецкий А.В., Воробьева И.М., Петренко Д.Б., Самойлова Е.К.. Состав и технологические свойства энергетических углей Павловского месторождения (Приморье) // Отеч. геология. 2016. № 3. С. 13–20.
 20. Рашевский В.В., Артемьев В.Б., Силютин С.А. Качество углей ОАО «СУЭК». М.: Кучково поле, 2011. 576 с.
 21. Середин В.В. Au-PGE-минерализация на территории Павловского бурогольного месторождения // Геология руд. месторождений. 2004. Т. 46, № 1. С. 43–73.
 22. Середин В.В. Металлоносность углей: условия формирования и перспективы освоения. // Угольная база России. Т. VI. Основные закономерности углеобразования и размещения угленосности на территории России. М: ООО “Геоинформмарк”, 2004. 453 с.
 23. Середин В.В. Редкоземельные элементы в германиеносных пластах месторождения «Спецугли», Приморье // Геология руд. месторождений. 2005. Т. 47, № 3. С. 265–283.
 24. Середин В.В. Распределение и условия формирования благороднометалльного оруденения в угленосных впадинах // Геология руд. месторождений. 2007. Т. 49, № 1. С. 3–36.
 25. Середин В.В., Добровольская М.Г., Мохов А.В. Уникальное поликомпонентное оруденение в брекчиевых телах на территории Павловского бурогольного месторождения // Докл. АН. 2007. Т. 412, № 3. С. 113–116
 26. Сорокин А.П., Чантурия В.А., Рождествина В.И., Кузьминых В.М., Закономерности выявления перспективных участков благородного и редкометалльного оруденения бурогольных бассейнов Дальнего Востока: Материалы Международ. совещ. «Плаксинские чтения 2013». Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2013. С. 58.
 27. Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М. Континентальная кора: ее состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 384 с. (Пер. с англ.)
 28. Тютюнник О.А., Гецина М.Л., Торопченко Е.С., Кубракова И. В. Микроволновая подготовка природных объектов к атомно-абсорбционному определению ртути и других токсичных элементов // ЖАХ. 2013. Т. 68, № 5. С. 420–429.
 29. Угольная база России. Т. V. Кн. 1. Угольные бассейны и месторождения Дальнего Востока. М.: ООО «Геоинформмарк», 1997. С. 175–194.
 30. Шпирт М. Я., Рашевский В.В. Микроэлементы горючих ископаемых. М.: Кучково поле, 2010. 384 с.
 31. Шпирт М.Я., Артемьев В.Б., Силютин С.А. Использование твердых отходов добычи и переработки углей. М.: Изд-во «Горное дело», 2013. 432 с.
 32. Шпирт М.Я. Физико-химические и технологические принципы производства товарных соединений микроэлементов, содержащихся в твердых горючих ископаемых // ХТТ. 2015. Т. 4. С. 172–179.
 33. Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Козырева И.В. Кларки лантаноидов в углях // Вестн. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. 2005. № 10. С. 13–16.
 34. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Экологическая геохимия углей. Сыктывкар: Геопринт, 2008. 60 с. (Отчетная серия № 5 (67)).

*Рекомендована к печати А.П. Сорокиным
после доработки 10.10.2019 г.
принята к печати 19.05.2020 г.*

A.V. Podgaetskii

Rational use of elemental potential of coals of Pavlovsky deposit (Primorye).

X-ray diffractometry, X-ray fluorescence and ICP-MS spectrometry were used to study the phase and elemental compositions of the energetic coals of the Pavlovsky brown coal deposit and their ash-forming compounds. The results of spectral analysis methods are supplemented with data of thermal gravimetry, elemental analysis of OM and scanning electron microscopy. The metal-bearing potential of the coal energy coals and the prospects for the associated extraction of useful components have been estimated. A set of analytical methods is proposed for the rapid assessment of the content of valuable and significant elements in solid fossil fuels for the purpose of integrated development of coal deposits.

Key words: brown coals, spectral methods, microelements, ash-forming elements, complex development of deposits, Primorye, Southern Far East of Russia.