

УДК 552.576.1+550.428:550.4.02

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МИОЦЕНОВЫХ БУРЫХ УГЛЯХ СЕРГЕЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ПРИАМУРЬЕ, ДАЛЬНИЙ ВОСТОК)

© 2023 г. В. И. Радомская^{1,*}, Л. П. Шумилова^{1,*}, Л. П. Носкова^{1,*}, А. П. Сорокин^{1,*},
Л. М. Павлова^{1,*}, С. В. Дугин^{1,*}, Б. Р. Соктоев^{2,**}, А. В. Поселюжная^{3,***}, В. В. Иванов^{3,***}

¹ ФГБУН Институт геологии и природопользования ДВО РАН, 675000 Благовещенск, Россия

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050 Томск, Россия

³ ФГБУН Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, 690000 Владивосток, Россия

*e-mail: radomskaya@ascnet.ru

**e-mail: bulat2670@mail.ru

***e-mail: d159327@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.08.2022 г.

После доработки 12.09.2022 г.

Принята к публикации 05.10.2022 г.

Исследованы концентрации, формы нахождения и особенности локализации редкоземельных элементов в миоценовых бурых углях Сергеевского месторождения (Амурская область). Суммарное содержание редкоземельных элементов в исследуемых углях (97.43 мг/кг) превышает кларк в полтора раза; количество легких лантаноидов (74.57 мг/кг) преобладает над тяжелыми (7.68 мг/кг). Главными концентраторами лантаноидов в миоценовых бурых углях являются гуминовые кислоты. В водорастворимой, ионообменной, силикатной и дисульфидной формах количество редкоземельных элементов не превышает 5% от валового содержания, за исключением скандия, 22% которого связано с силикатными минералами, такими как глины.

Ключевые слова: *бурые угли, экстракция, формы нахождения редкоземельных элементов*

DOI: 10.31857/S0023117723010061, EDN: IVPNCL

Одной из важных задач геологии является выявление условий накопления редкоземельных элементов (РЗЭ) в углях, в том числе в промышленных концентрациях. К редкоземельным относятся элементы от лантана до лютеция (лантаноиды), скандий и иттрий. Все эти элементы имеют схожие химические и физические свойства. Лантаноиды подразделяются на две группы: легкие редкоземельные элементы (ЛРЗЭ) – от лантана до европия, и тяжелые редкоземельные элементы (ТРЗЭ) – от гадолиния до лютеция. Иттрий обычно группируют вместе с ТРЗЭ, а скандий – с ЛРЗЭ.

По физико-химическим свойствам (кислая среда, восстановительная обстановка) угли сильно контрастируют с окружающими породами и часто выступают в качестве геохимических барьеров для мигрирующих в растворах металлов [1]. Согласно [2] накопление РЗЭ в углях может происходить на всех стадиях их формирования. Формы локализации РЗЭ в углях до настоящего времени изучены недостаточно. К слабо исследованным в отношении РЗЭ относятся угольные

залежи Дальнего Востока, в частности буроугольное Сергеевское месторождение.

Целью исследования было определение концентрации, форм нахождения и особенностей локализации РЗЭ в миоценовых бурых углях (на примере Сергеевского месторождения).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сергеевское буроугольное месторождение расположено в 60 км от Благовещенска в северо-западном направлении. В геологическом отношении месторождение находится в юго-западной части Зейско-Буреинского осадочного бассейна и приурочено к северо-западному борту одноименного прогиба. Для исследования была использована объединенная проба бурого угля, отобранная из восьми бороздовых проб, отобранных равномерно из угольного пласта мощностью 4.5 м на глубине 2 м от кровли. Уголь светло-коричневого цвета с матовым блеском; однородной структуры, с редкими включениями отпечатков

Таблица 1. Выход продуктов экстракции и их зольность

Продукт	Выход, % на сухой уголь	Зольность A^d , %
Исходный уголь	100	17.5
Битум (бензольный), в том числе:	13.63	<0.5
воск	5.59	
смола	8.04	—
Гуминовые кислоты	64.5	7.8
Неорганический остаток угля	21.87	56.6

плоских стеблевых тканей; текстура трещиноватая, отдельность неясно-грубоплитчатая.

Для определения роли органического и минерального вещества в концентрировании РЗЭ из воздушно-сухой навески пробы исходного угля (У) последовательно выделяли следующие компоненты: битумы (Б), гуминовые кислоты (ГК) и неорганический остаток (НОС). Извлечение битумов осуществляли бензолом по методу Грефе до прекращения окрашивания свежей порции растворителя. Средняя продолжительность экстракции каждого образца составляла 24 ч. Полученные после отгона растворителя битумы разделяли экстракцией диэтиловым эфиром на восковую и смоляную фракции при температуре -5°C . Полученный воск (В) и смолу (С) выдерживали в вакуумном сушильном шкафу при температуре 35°C для удаления остатков диэтилового эфира.

Гуминовые кислоты выделяли по ГОСТ 9517-94 (ИСО 5073-85), согласно которому освобожденный от битумов уголь заливали щелочным раствором пиродифосфорнокислого натрия и выдерживали в течение 1 ч при постоянном встряхивании. Полученную смесь разделяли на твердую и жидкую фазы. Твердую часть угля обрабатывали 1%-ным раствором едкого натра в течение 2 ч при нагревании на водяной бане. Процесс повторяли многократно, центрифугируя образующуюся суспензию и объединяя основной раствор и промывные воды. Гуминовые кислоты осаждали из раствора 5%-ной соляной кислотой. Полученный осадок гуминовых кислот отфильтровывали, отмывали на фильтре до нейтрального уровня рН и высушивали. При этом фульвокислоты (ФК) остались в кислом фильтрате, полученном при осаждении ГК. Фильтрат имел светло-желтую окраску, что свидетельствовало о низкой концентрации ФК. В данном исследовании ФК не выделяли и в расчет не принимали, так как согласно [3] при содержании ГК в окисленной пробе угля Сергеевского месторождения, равном 74.5%, суммарный выход фракции ФК составил всего 5.2%. Использовали пробы неокисленного угля,

что обуславливает незначительный вклад ФК в концентрацию РЗЭ по сравнению с другими компонентами.

Неорганический остаток угля (НОС), не содержащий битумов и гуминовых кислот, отмывали дистиллированной водой от щелочи до нейтральной реакции и высушивали в сушильном шкафу при температуре 105°C . Выход продуктов экстракции и их зольность приведены в табл. 1.

РЗЭ в углях встречаются в форме карбонатов, фосфатов, силикатов, сульфатов, могут быть адсорбированы на поверхности минералов или образовывать соединения с органическим веществом углей. Для определения фракционного состава соединений РЗЭ был применен метод последовательной химической экстракции. Этот метод широко используется для определения форм элементов в твердых веществах, в частности, в почвах, донных отложениях и т.д. [4–6]. Методика химической деминерализации угля была предложена В. Радмахером [7] и усовершенствована Р.Б. Финкельманом [8, 9].

На вещество последовательно воздействуют различными реагентами, имеющими специфическое сродство к определенным минеральным формам. Формы элементов по-разному реагируют на растворители и экстрагенты, которые могут выщелачивать не одну фазу. Несмотря на это, метод последовательной химической экстракции дает надежную количественную информацию о формах нахождения элементов в субстрате.

Ионообменные формы элементов обычно определяют с помощью катионов с низкой энергией гидратации, таких как ион аммония. Также используют разбавленные соляную и уксусную кислоты, ацетат натрия. Применение 0.04 М хлорида гидроксилламмония в 25%-ной уксусной кислоте позволяет количественно определить долю РЗЭ, связанную с аморфными и кристаллическими оксидами железа, марганца и церия. Сульфиды из угля обычно выщелачивают с помощью азотной кислоты, в частности 2 М при 25°C , а элементы, связанные с силикатами, извлекают с помощью плавиковой кислоты. Для высвобождения элементов, связанных с органической матрицей, применяют такие окислители, как смесь концентрированных растворов азотной кислоты и перекиси водорода.

Первоначально была применена трехступенчатая процедура последовательной экстракции с использованием воды, ацетатно-аммонийного буфера и 10%-ной соляной кислоты. После каждой стадии экстракции твердый остаток отделяли фильтрованием, промывали дистиллированной водой, высушивали до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре и использовали на следующем этапе экстракции. В результате чего из одной навески извлекали водорастворимые,

ионообменные, растворимые в соляной кислоте фракции РЗЭ, а также получали остаточную инертную фракцию.

Водорастворимая фракция представляет собой в основном элементы поровой воды. Для ее выделения суспензию угля в дистиллированной воде в соотношении Т:Ж = 1:10 периодически встряхивали в течение 18 ч. Ионообменную фракцию экстрагировали ацетатно-аммонийным буфером (рН 4.8) в течение 18 ч при комнатной температуре. В эту фракцию входят элементы, связанные с углем в виде ионообменных катионов. Твердый остаток, полученный после экстракции ацетатно-аммонийным буфером, обрабатывали 10%-ной соляной кислотой при соотношении Т:Ж = 1:40, нагревали до 70°C в течение 1 ч при периодическом перемешивании. При такой обработке экстрагируются соединения РЗЭ, находящиеся в виде хелатных комплексов в органической структуре угля, а также входящие в состав кислоторастворимых минералов, таких как карбонаты, оксиды и сульфаты. Элементы в остаточной инертной фракции угля присутствуют в виде силикатов, алюмосиликатов, сульфидов, нерастворимых оксидов, труднорастворимых фосфатов. Кроме того, по данным [10], остаточные РЗЭ могут быть прочно связаны с углеродной матрицей угля. Поэтому, для более полного определения форм нахождения РЗЭ в угле дополнительно была проведена четырехступенчатая экстракция 1 М ацетатом аммония, 3 М соляной кислотой, концентрированной плавиковой кислотой и 2 М азотной кислотой [10], каждый из этапов которой осуществляли при комнатной температуре в течение 18 ч.

Для идентификации пиков поглощения неорганической составляющей в ИК-спектрах проводили одностадийную обработку 1 М соляной кислотой исходного угля и полученной из него золы (У-1), для чего уголь прокалывали в муфельной печи, повышая температуру через каждые 0.5 ч на 50°C до 600°C. По достижении заданной температуры образец выдерживали 2 ч, после чего температуру в муфельной печи снижали до комнатной путем естественного охлаждения в течение 12 ч. Кроме того, для определения связи РЗЭ с типом растительности, формирующей уголь, полученную золу (У-1) обрабатывали 10%-ной уксусной кислотой при соотношении Т : Ж = 1 : 30 в течение 15 мин при комнатной температуре согласно [11–14].

Элементный состав твердых проб и фильтратов определяли в сертификационном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН (г. Черноголовка) масс-спектральным (*X-7, Thermo Elemental*, США) и атомно-эмиссионным (*ICAP-61, Thermo Jarrell Ash*, США) с индуктивно

связанной плазмой методами анализа с использованием стандартных образцов. Если концентрации элементов были меньше предела обнаружения, при расчетах использовали значения, равные половине предела обнаружения [15].

Минеральный состав угля, золы и твердых продуктов после обработки соляной кислотой определяли на рентгеновском дифрактометре *Bruker D2 Phaser* с *Cu-K α* излучением при токе 10 мА и напряжении 30 кВ. Порошкообразные образцы сканировали в диапазоне 2 θ : от 8° до 70° с шагом 0.02°, при времени счета 1.5 с/шаг, шель расхождения (*DS*) составляла 1.0 мм. Нижний предел определения фаз – 1 мас. % (Учебно-научная лаборатория оптической и электронной микроскопии МИНОЦ “Урановая геология” НИ ТПУ, г. Томск).

Электронно-микроскопические и микрорентгеноспектральные исследования выполняли в лаборатории микро- и наноисследований Аналитического центра ДВГИ ДВО РАН (г. Владивосток) на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) *LYRA 3 XMH* с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) *AZtec X-Max 80 Standard* и программным обеспечением *AZtecFeature* для автоматизированного поиска и анализа РЗЭ-содержащих и других минеральных микрозерен. Тонкий слой материала угольных препаратов закрепляли токопроводящим скотчем на алюминиевых столбиках (аналитических обелисках).

ИК-спектрометрию выполняли с помощью ИК-Фурье-спектрометра *Nicolet iS10 (Thermo Fisher Scientific)* в ЦКП “Амурский центр минералого-геохимических исследований” ИГиП ДВО РАН (г. Благовещенск).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика химического состава угля. Миоценовые бурые угли Сергеевского месторождения относятся к среднезольными и малосернистым [3]. В табл. 2 приведены концентрации оксидов породообразующих элементов усредненной пробы углей и золы Сергеевского месторождения, а также средние значения содержаний оксидов для углей Китая и США. В углях Сергеевского месторождения преобладают оксиды алюминия и кремния, в меньшей степени оксиды железа и кальция. Но по сравнению со средними значениями для китайских углей, содержание Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , TiO_2 , Fe_2O_3 несколько ниже, а MnO , MgO , CaO – выше, чем в углях Китая.

Зольный состав исследуемого угля (У-1) характеризуется высоким содержанием Al_2O_3 (30%) и SiO_2 (38.46%). Их соотношение ($Al_2O_3/SiO_2 < 0.8$) указывает на наличие в минеральной части кварцевых, кремнистых пород и глинистых компонентов. Повышенное содержание Са в золе сви-

Таблица 2. Содержание оксидов петрогенных элементов в углях и золе углей Сергеевского месторождения, США и Китая, %

Образец	SiO ₂	S	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
Исходный уголь (У)	7.30	0.18	0.15	4.16	1.44	0.04	0.41	2.42	0.04	0.20	0.05
Уголь после обработки соляной кислотой (Ук)	3.83	0.098	0.082	3.10	0.14	0.001	0.015	0.05	0.005	0.035	0.0068
Исходная зола (У-1)	38.46	1.20	1.10	30.0	10.6	0.27	0.94	10.9	0.069	0.31	0.068
Деминерализованная зола (У-1к)	—	0.037	0.70	2.30	0.31	0.003	0.056	0.072	0.045	0.19	0.0083
Угли США [9]	5.80	—	0.13	2.80	1.90	0.006	0.18	0.64	0.11	0.22	0.098
Угли Китая [16]	8.47	—	0.33	5.98	4.85	0.015	0.22	1.23	0.16	0.19	0.092

детельствует о наличии в углях органоминеральных комплексов в виде гуматов [17] и минералов, содержащих кальций, что согласуется с распределением кальция в продуктах экстракции – гуматах, восках, смолах, НОС (табл. 5).

В золе соотношение $CaO + MgO - Fe_2O_3 / CaO + MgO + Fe_2O_3$ имеет положительное значение (1.2). Вероятно, в данной пробе карбонатная минерализация преобладает над сульфидной. Это подтверждается также данными по содержанию серы в исходных угле (У) и золе (У-1). Согласно [18], в области температур 550–600°C завершается процесс фазовых превращений сульфидов железа до магнетита-гематита; например, окисление пирита происходит по следующей схеме: $4FeS_2 + 11O_2 = 8SO_2 \uparrow + 2Fe_2O_3$. При наличии значительного количества сульфидов железа в исходном угле содержание серы в золе должно уменьшиться. Расчеты показывают, что при отжиге угля при 600°C содержание серы в золе эквивалентно ее содержанию в угле (с учетом зольности), что свидетельствует о сульфатной форме серы.

В табл. 3 приведены инфракрасные полосы поглощения органических и минеральной фракций компонентов угля. Для лучшей идентификации минералов в углях с помощью ИК-спектроскопии была проанализирована зола, полученная при сжигании при 600°C (У-1), а также уголь, обработанный соляной кислотой (Ук).

Анализ полученных ИК-спектров показал, что во всех образцах в области 3100–3700 см⁻¹ отмечаются валентные колебания ОН-групп, связанных водородными связями. Острый дублет при 3689 и 3619 см⁻¹ в угле и неорганическом остатке был отнесен к каолиниту. Инфракрасная спектроскопия чувствительна к структуре глинистых минералов; после термической обработки в золе угля фиксируется отсутствие полос ОН-групп каолинита (3696, 3619 и 913 см⁻¹). В области спектра от 3000 до 2700 см⁻¹ отмечается максимум при пике 2015–2021 см⁻¹, характеризующем асимметричные колебания СН₂-групп, и дополнительный

максимум при 2848–2852 см⁻¹, характерный для симметричных колебаний СН-групп [20].

Наличие карбонильных групп, которым соответствует полоса поглощения при 1695 см⁻¹, указывает на низкую стадию зрелости угля. Данная полоса присутствует в гуминовых кислотах, воске и смолах. О наличии алифатических эфиров в воске свидетельствует полоса поглощения при 1733 см⁻¹. Для угля и гуминовых кислот отмечается наличие полосы поглощения скелетных колебаний С=С-связей в области спектра 1600–1589 см⁻¹, характерных для ароматических углеводородов. В угле, воске и смоле определяются метиленовые группы (СН₂), идентифицируемые по полосам поглощения асимметричных деформационных колебаний в области 1462–1472 см⁻¹ и колебаний метильных групп (СН₃) в области 1374–1379 см⁻¹.

В ИК-спектрах угля, гуминовых кислот и смол имеется полоса поглощения валентных колебаний С–О и деформационных колебаний ОН в спиртах в области 1031–1034 см⁻¹. В составе восков преобладают предельные углеводородные группы. Смолы, по сравнению с восками, имеют гораздо более широкий набор компонентов. Уголь, содержащий как органические, так и неорганические соединения, имеет сложные инфракрасные спектры из-за перекрывающихся полос поглощения. Неорганические минералы дают обычно полосы поглощения в области 1500–400 см⁻¹ [21]. В спектрах углей и золы наблюдались сильные полосы поглощения минерального вещества. Согласно литературным данным [21], характеристические полосы поглощения для каолинита проявляются при 1101, 1032, 1009, 938, 913, 756, 696 см⁻¹; для кварца – при 1165, 1089, 799, 779, 696, 509, 465 см⁻¹; для кальцита – при 875 см⁻¹; для ангидрита – на частотах 1151, 1118, 679, 614, 595 см⁻¹.

После обработки угля и золы соляной кислотой при нагревании до 70°C в течение 1 ч в угле значительно снизилось содержание оксидов кальция, магния и железа, в золе – оксида алюминия. Соединения кремния, входящие в состав ми-

Таблица 3. Характеристические полосы поглощения в компонентах бурого угля Сергеевского месторождения по [19, 20], см⁻¹

Группа	У	ГК	В	С	НОС	У-1	Ук	У-1к
Валентные колебания ОН-групп, связанных межмолекулярными водородными связями, гидроксильные группы фенолов	3689							
	3648	3690		3691	3689	3367	3688	3342
	3618			3485	3619		3610	
	3367							
Асимметричные колебания СН ₃ -, СН ₂ - и СН-групп в алифатических соединениях	2918	2920	2915	2915	2921	2919	2918	2920
Симметричные колебания СН-групп в алифатических соединениях	2850	2851	2848	2848	2852	2851	2850	2851
Валентные колебания групп: NH ₂ ⁺ , C≡N			2331					
Валентные колебания С=О в СООН, частично другие С=О и сложные эфиры			1733					
	1695	1704	1712	1705			1704	1630
			1652					
Валентные колебания С=C, сопряженной с С=О или Ar	1589	1600					1615	
С–С-связи пирролов			1558		1574	1535		
Деформационные колебания метиленовой СН ₂ -группы, СО ₃ карбонатов (1415...1390 1450...1410)			1472					
	1463		463	1462	1379	1459	1373	1461
	1374		1376	1377				
О–Н и С–О			1415	1456				
Деформационные колебания атомов карбоксильной группы	1262	1215					1211	
Колебания С–О в сложных эфирах высших эфиров алифатических кислот	1173		1170	1167			1173	
Деформационные колебания ОН-групп в спиртах и карбоновых кислотах, гипс	1115		1095	1104	1115		1115	
Валентные колебания тетраэдров Si–O ₄						1065		1055
Валентные колебания С–О и деформационные колебания ОН-групп в спиртах и простых эфирах	1034	1032		1031			1031	
Каолинит, валентные колебания Si–O					1008		10014	946
Свободные карбоновые кислоты, Al–O в каолините	913	912	955		912		912	
			919					
Кальцит						872		
Кварц					795	780		796
								695
Деформационные колебания СН (аром)				791				
	748	749	729	729	750		749	
			719	719			719	
				700				
Ангидрит	668	674			673	672	676	

неральной части углей и золы, не подверглись растворению (табл. 2). При обработке соляной кислотой происходит разрушение карбонатов с выделением углекислого газа по реакции: $\text{CaCO}_3 + \text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$. После деминерализации угля в ИК-спектрах уменьшилась интенсивность полосы поглощения в области 1430–

1460 см⁻¹, она принимает вид плеча. Следует отметить, что глинистые минералы, содержащиеся в углях, являются труднорастворимыми в минеральных кислотах, но хорошо растворяются карбонатные минералы [22]. После обработки золы соляной кислотой наблюдалась аналогичная картина – пик в области 1459 см⁻¹, отнесенный к кар-

Таблица 4. Среднее содержание РЗЭ в углях различных регионов, г/т

Элемент	Угли США [9]	Угли Китая [16]	Палеогеновые бурые угли Дальневосточного региона [24]	Кларк в углях [23]	Кларк в земной коре [25]	Уголь Сергеевского месторождения
Sc	4.2	4.38	4.03	4.1	14	3.58
Y	8.5	18.2	18.19	8.6	21	11.6
La	12	22.5	17.79	10	31	17
Ce	21	46.7	37.56	22	63	36.3
Pr	2.4	6.42	3.87	3.5	7.1	3.7
Nd	9.5	22.3	14.62	11	27	14.2
Sm	1.7	4.07	2.79	1.9	4.7	2.8
Eu	0.40	0.84	0.51	0.5	1	0.57
Gd	1.8	4.65	3.08	2.6	4	2.5
Tb	0.30	0.62	0.46	0.32	0.7	0.3
Dy	1.9	3.74	2.64	2	3.9	2.1
Ho	0.35	0.96	0.54	0.5	0.83	0.33
Er	1.0	1.79	1.68	0.85	2.3	1.1
Tm	0.15	0.64	0.24	0.31	0.3	0.13
Yb	0.95	2.08	1.57	1	2	1.1
Lu	0.14	0.38	0.23	0.19	0.31	0.12
ΣРЗЭ + Sc + Y	66.29	140.27	109.8	69.37	183.14	97.43
ЛРЗЭ	47	102.83	77.14	48.9	133.8	74.57
ТРЗЭ	6.59	14.86	10.44	7.77	14.34	7.68
ЛРЗЭ/ТРЗЭ	7.13	6.92	7.39	6.29	9.33	9.71

бонатам, исчез; в ИК-спектрах более четко проявились полосы поглощения кремнийсодержащих минералов.

По данным рентгеновской дифрактометрии, основными минералами, содержащимися в углях, были каолинит ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) и кварц (SiO_2). После отжига угля в образцах золы обнаружены кварц (SiO_2), ангидрит ($CaSO_4$), гематит (Fe_2O_3), кристобалит (SiO_2), маггемит ($\gamma-Fe_2O_3$), магнетит ($FeO \cdot Fe_2O_3$), кальцит ($CaCO_3$), витерит ($BaCO_3$) и мусковит ($KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$). Дифракционные пики, связанные с каолинитом, исчезли после прокаливания, что, вероятно, объясняется обезвоживанием межслоевой структуры каолинита. Кроме того, при прокаливании происходит термическое разложение пирита с образованием гематита. Таким образом, на основании полученных данных, не противоречащих литературным, можно сделать вывод, что полученные ИК-спектры характеризуют неорганическую часть фракции угля как глинистое вещество на каолиновой основе с включениями кварца и карбонатов.

Содержание редкоземельных элементов в углях. Данные о содержании редкоземельных элементов

в углях различных месторождений мира приведены в табл. 4.

Кларк РЗЭ для углей составляет 69 г/т [23]; в углях месторождений разных стран среднее содержание РЗЭ различается – для Китая и США эти значения составляют 140 и 66 г/т соответственно [9, 16]. Существуют угольные месторождения с высокими (500–1000 г/т) и максимальными (до 1500–2000 г/т) средними содержаниями РЗЭ, преимущественно это месторождения Приморья и Кузбасса [26, 27]. Содержание РЗЭ в углях обычно ниже их кларков в континентальной коре (табл. 4). Концентрации РЗЭ в исследуемых образцах бурого угля Сергеевского месторождения соотносятся с диапазоном содержаний в палеогеновых бурых углях Зейско-Буреинского бассейна [24]. Суммарное содержание РЗЭ в исследуемом угольном образце Сергеевского месторождения составляет 97.43 мг/кг, что в 1.5 раза превышает среднемировое значение. Содержание легких лантаноидов составляет 74.57 мг/кг, из которых концентрации La, Ce, Pr и Nd составляют 17, 36.3, 3.7 и 14.2 мг/кг соответственно. Более того, содержание восьми тяжелых лантаноидов составляет всего 7.68 мг/кг, тогда как содержание Y – 11.56 мг/кг. Показатель отношения ЛРЗЭ/ТРЗЭ, равный 9.71, характеризует, соглас-

Таблица 5. Распределение РЗЭ, Са и S в различных фракциях органического вещества угля и неорганическом остатке

Элемент	Воск	Гуминовые кислоты	Смолы	Неорганический остаток угля
Sc	<0.1/0.0028 (0.08)	4.3/2.75 (77.03)	<0.1/0.004 (0.11)	3.7/0.81 (22.69)
Y	0.27/0.015 (0.80)	1.6/1.06 (56.68)	<0.006/0.00024 (0.01)	3.6/0.79 (42.25)
La	0.34/0.019 (0.62)	2.4/1.56 (50.81)	<0.001/0.00004 (0.001)	6.8/1.49 (48.53)
Ce	0.72/0.04 (0.54)	6.4/4.13 (55.96)	<0.002/0.00008 (0.001)	14.7/3.21 (43.50)
Pr	0.080/0.0045 (0.54)	0.76/0.49 (58.33)	<0.0004/0.00002 (0.002)	1.6/0.35 (41.67)
Nd	0.34/0.019 (0.53)	3,5/2,26 (63,31)	<0.001/0.00004 (0.001)	5.9/1.29 (36.13)
Sm	0.076/0.0043 (0.55)	0.83/0.54 (69.23)	<0.0009/0.00004 (0.01)	1.1/0.24 (30.77)
Eu	0.014 /0.0008 (0.57)	0.15/0.1 (71.43)	<0.0008/0.00003 (0.02)	0.2/0.044 (31.43)
Gd	0.062/0.0035 (0.65)	0.56/0.36 (66.67)	<0.0006/0.00002 (0.004)	0.82/0.18 (33.33)
Tb	0.009/0.0005 (0.66)	0.076/0.049 (64.47)	<0.0007/0.00003 (0.04)	0.12/0.026 (34.21)
Dy	0.052/0.0029 (0.71)	0.41/0.26 (63.41)	<0.0006/0.00002 (0.005)	0.69/0.15 (36.59)
Ho	0.010/0.0005 (0.66)	0.072/0.047 (61.84)	<0.0008/0.00003 (0.04)	0.13/0.028 (36.84)
Er	0.028/0.0016 (0.73)	0.22/0.14 (63.64)	<0.0004/0.00002 (0.01)	0.36/0.079 (35.91)
Tm	0.004/0.0002 (0.63)	0.031/0.02 (62.50)	<0.0006/0.00002 (0.06)	0.056/0.012 (37.50)
Yb	0,030/0,0017 (0,71)	0.24/0.16 (66.67)	<0.0006/0.00002 (0.01)	0.38/0.083 (34.58)
Lu	0.004/0.0002 (0.61)	0.032/0.021 (63.64)	<0.0005/0.00002 (0.06)	0.054/0.012 (36.36)
Ca	465/25.99 (1.73)	346/223 (14.88)	44.6/3.59 (0.24)	318933/1246 (83.12)
S	618/34.55 (1.93)	2423/1563 (87.17)	639/51.38 (2.87)	657/144 (8.03)

Примечание. Числитель – абсолютная концентрация элемента во фракции, мг/кг; знаменатель – содержание элемента во фракции с учетом ее доли в угле, мг/кг; в скобках – относительное содержание элемента во фракции, %.

но [28], кислый состав материнских пород. Обращает на себя внимание относительно высокое содержание церия, что объясняется его свойствами.

Данные по содержанию РЗЭ в исследуемом угле были нормализованы относительно их распределения в хондритах [29]. Кривые распределения лантаноидов представлены на рис. 1. Для углей Сергеевского месторождения характерно преобладание легких РЗЭ над тяжелыми. Показатель нормированного к хондриту отношения La_n/Yb_n составляет 10.29. Спектры распределений элементов характеризуются постепенным уменьшением концентраций от La к Lu и отрицательной европиевой аномалией, равной $0.64 (Eu/Eu^* = 2(Eu_n)/(Sm_n + Gd_n))$. Отрицательная Eu аномалия угольных пластов Сергеевского месторождения может быть унаследована от материнских пород. Величина Ce/Ce^* для исследуемого угля составляет 1.06.

В зависимости от вида графиков, получаемых при нормировании концентраций РЗЭ в углях к значению концентраций РЗЭ в верхней части континентальной земной коры, выделяют четыре основных типа распределения РЗЭ в углях [30] – *N*, *L*, *M* и *H*, где *N* – нормальный тип, спектры РЗЭ параллельны спектрам *UCC*; *L* – накопление легких РЗЭ; *M* – накопление средних РЗЭ; *H* –

накопление тяжелых редкоземельных элементов. Эта классификация позволяет в первом приближении оценить характер накопления лантаноидов в углях. Предполагается, что РЗЭ в углях с *N* и *L* типами распределения связаны с поступлением кластогенного материала, а источниками РЗЭ в углях с *M* и *H* типами распределения являются водные растворы [30, 31]. Угли Сергеевского месторождения можно отнести к смешанному *L*, *M* типу (рис. 2).

Формы нахождения РЗЭ в углях Сергеевского месторождения. Высокие содержания РЗЭ в исследуемых углях предполагают наличие концентраторов этих элементов; это может быть как минеральный субстрат, так и органическое вещество. В табл. 5 приведены количественные данные РЗЭ во фракциях исследуемого угля. Согласно полученным данным, главным концентратором РЗЭ в угле Сергеевского месторождения являются гуминовые кислоты, гораздо меньше РЗЭ содержится в нерастворимом остатке – доля связанных РЗЭ с ГК в 1.6 раза выше, чем с НОС. Минимальный вклад в содержание связанных с ГК РЗЭ отмечен для La, а максимальный – для Sc, Sm, Eu, тогда как для НОС наблюдается обратная тенденция (рис. 3).

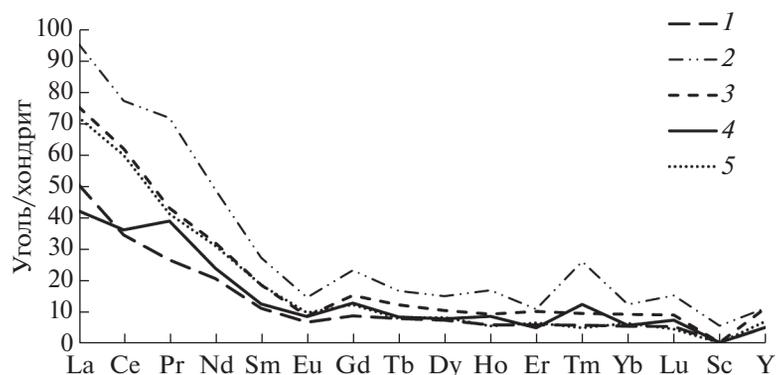


Рис. 1. Концентрации РЗЭ в углях, нормированные к среднему составу хондрита [29]: 1 – угли США [9]; 2 – угли Китая [16]; 3 – палеогеновые бурые угли Зейско-Буреинского бассейна [24]; 4 – кларковые содержания углей [23]; 5 – угли Сергеевского месторождения.

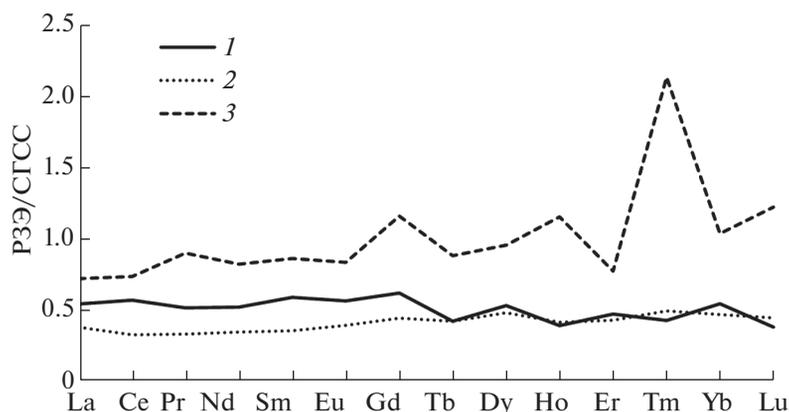


Рис. 2. Концентрации РЗЭ в углях, нормированные к содержанию РЗЭ в верхней части континентальной земной коры [25]: 1 – исследуемый уголь, 2 – угли США, 3 – угли Китая.

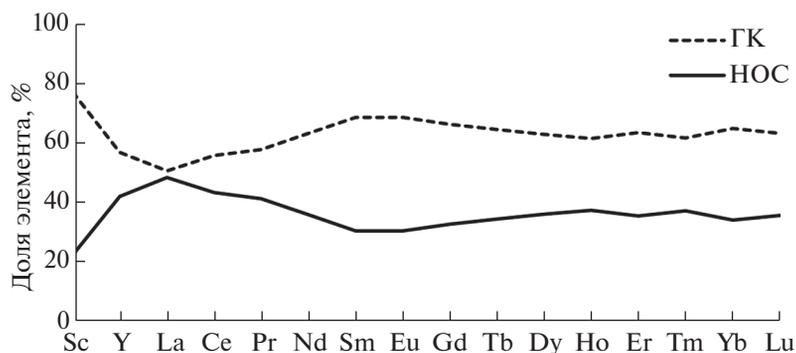


Рис. 3. Доля РЗЭ в гуминовых кислотах и неорганическом остатке угля, %.

Необходимо отметить, что использование многоступенчатого метода последовательной экстракции показало несколько заниженные результаты количественного содержания РЗЭ в компонентах угля – суммарное фракционное количество РЗЭ ниже, чем их количество в исход-

ном угле. Это может быть обусловлено потерей РЗЭ с фульвокислотами, которые перешли в раствор при выделении гуминовых кислот. Кроме того, при использовании щелочного раствора пиррофосфорнокислого натрия и 1%-ного раствора NaOH для выделения ГК из угля часть РЗЭ, свя-

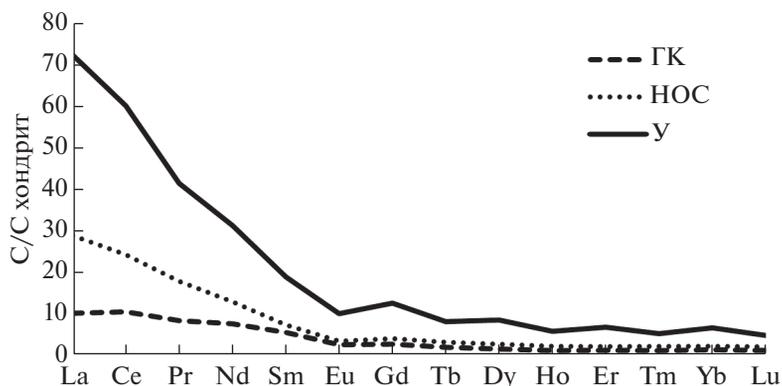


Рис. 4. Нормированные по хондриту спектры РЗЭ исходного угля и продуктов его экстракции.

занных с ГК, может переходить в раствор [32], либо часть РЗЭ может быть представлена легкорастворимыми наноразмерными минеральными фазами. Тем не менее это не опровергает того факта, что значительная часть РЗЭ в исследуемом буром угле Сергеевского месторождения связана с фракцией гуминовых кислот.

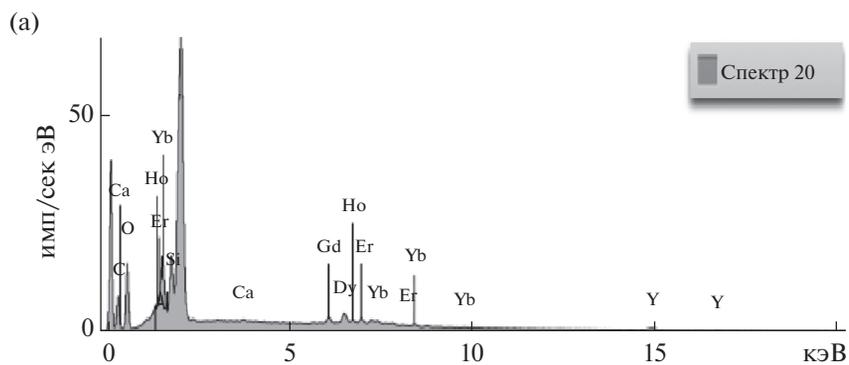
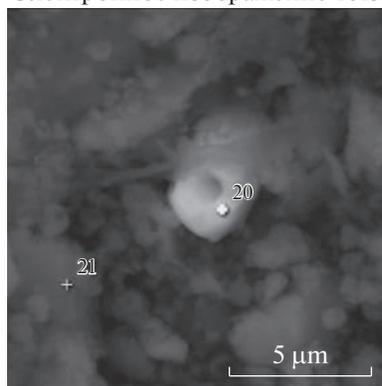
Характер распределения нормированных по хондриту РЗЭ, содержащихся в ГК и НОС, аналогичен (рис. 4). Наблюдается обогащение ЛРЗЭ относительно ТРЗЭ, что подтверждает их роль как основного вкладчика в общее содержание РЗЭ. Отношения нормализованных по хондриту содержаний La_n/Yb_n в ГК и НОС составляют 6.85 и 12.43 соответственно. Это свидетельствует о том, что в ГК тяжелые РЗЭ накапливаются эффективнее, чем легкие. Эскенази [33] опровергла предположение, что обогащение углей тяжелыми РЗЭ обусловлено большей способностью ТРЗЭ образовывать комплексы с органическими лигандами. Вероятно, растворы, питающие торфяные болота или проникающие в угли на ранних стадиях углефикации, изначально имели повышенное содержание тяжелых РЗЭ, которые образуют более растворимые бикарбонатные и органические комплексы, чем легкие. Повышенные концентрации ТРЗЭ в растворах приводят к большему обогащению ими органического вещества — гуминовых кислот, чем неорганической составляющей угля.

Минералы, содержащие РЗЭ, подразделяются на две группы: собственные минералы РЗЭ (монацит, ксенотим, бастнезит, рабдофанит, черчит) и минералы, в которых РЗЭ присутствуют как примесный компонент (апатит, лопарит, ионно-адсорбционные глины, минералы циркония, урана). В состав большинства минералов РЗЭ преимущественно входят элементы легкой цериевой группы, но наиболее ценными и дорогими являются элементы тяжелой иттриевой группы.

В пробах угля и гуминовых кислот электронно-микроскопическое автоматическое сканирование не выявило РЗЭ-содержащих минеральных зерен. Этот факт может означать только то, что РЗЭ ионно-диспергированы в гуминовых кислотах. В углях минеральная фаза сильно разубожена органической составляющей и поэтому практически невидима для сканирующей электронной микроскопии. В веществе неорганического остатка угля были обнаружены собственные минералы РЗЭ размерами 1.5–7.5 мкм (рис. 5): фосфаты редкоземельных элементов цериевой подгруппы — по составу близкие к монациту, иттриевой подгруппы — по составу близкие к ксенотиму. В среднем для НОС количество минералов цериевой группы преобладает над иттриевой примерно в пять раз. Содержание РЗЭ в монаците, в пересчете на оксиды La, Ce, Pr, Nd, Sm и Gd, варьировало от 21.24 до 62.11%, из них на долю элементов иттриевого ряда приходилось 1.24–1.30%. Химический состав монацита не постоянный, часто монацит содержит различные примеси, из которых главнейший ThO_2 (табл. 6, рис. 5). В минерале иттриевой подгруппы содержание тяжелых редкоземельных элементов составило 46.45%. Таким образом, согласно данным СЭМ, редкоземельные элементы в неорганическом остатке угля в первую очередь связаны с мелкозернистыми фосфатами.

Количественная оценка распределения РЗЭ в органических и неорганических компонентах угля является сложной задачей. Обогащение угля элементами зависит от множества факторов, среди которых основную роль играет источник обогащения. Выделяют три источника обогащения углей РЗЭ: растения, из которых был образован уголь, терригенный источник и водные потоки [2]. Доля РЗЭ, унаследованных от исходных растений-углеобразователей, может сильно варьироваться, так как зависит от их типа (древесные, травянистые), которые, в свою очередь, разнятся характером накопления элементов. РЗЭ взаимо-

Электронное изображение 1615



Электронное изображение 1624

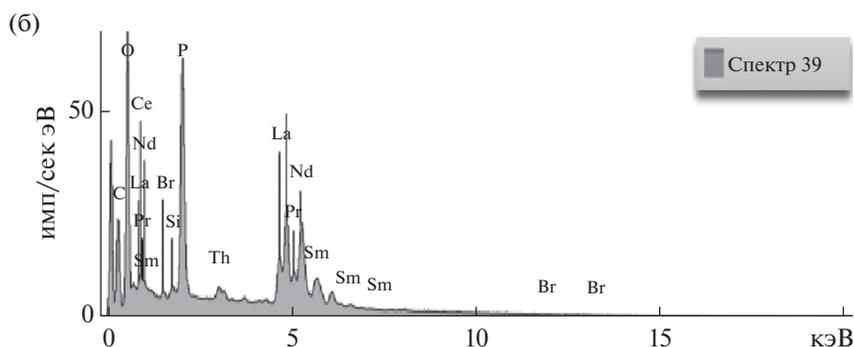
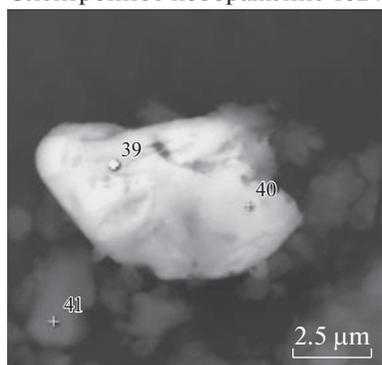


Рис. 5. СЭМ-изображения в отраженных электронах и ЭДС-спектры состава тонких зерен ксенотима (а) и монацита (б) в неорганическом остатке угля.

действуют с функциональными группами (фенольными, карбоксильными и др.) клеточной стенки растений с образованием комплексов. При существенном содержании каолинита в минеральном веществе углей каолинит может накапливать РЗЭ за счет процессов сорбции. Поступление РЗЭ при этом происходит в период торфяной стадии за счет водного и минерального питания. С.И. Арбузов и соавт. определяли формы нахождения лантаноидов в торфах различных месторождений Западной Сибири [33, 34]. Было установлено, что при торфонакоплении РЗЭ в основном концентрируются во фракции водорастворимых и легкогидролизуемых веществ, связанных преимущественно с низкомолекулярными кислотами. На этом этапе преобладают подвижные формы нахождения РЗЭ. Среди них значительна доля органических соединений. Минералы не играют существенной роли в накоплении РЗЭ в торфе, даже если они присутствуют в виде устойчивых минералов, содержащих РЗЭ. Авторы предположили, что часть кластогенных минералов РЗЭ была разрушена в агрессивной болотной среде, обогащенной органическими кислотами с выделением РЗЭ, меняя способ их нахождения, обогащая органическое вещество

РЗЭ. Поэтому вычленение РЗЭ, связанных с органической компонентой или с минеральной частью, может дать некоторое представление об обстановках формирования угля.

Формы соединений РЗЭ в углях могут быть определены с помощью метода последовательного выщелачивания, который основан на разной степени экстрагируемости фракций элементов в зависимости от типа связи. В процедурах выщелачивания фракции РЗЭ делятся на три типа. Первый тип – легковыщелачиваемые фракции (водорастворимая, ионообменная и растворимые в кислоте формы). Второй тип – фракции, связанные с оксидами металлов, органические и сульфидные формы, оксиды Fe и Mn, кристаллические формы оксидов Fe и Al, связанные аморфные оксиды Fe, кристаллические оксиды железа и сульфидные соединения. Растворение этих форм, содержащих РЗЭ, требует относительно сильной кислотной обработки вещества или хелатирующих агентов. Третий тип – нерастворимые или остаточные формы; для их выделения используется сильнокислотное/щелочное воздействие. Однако используемые экстрагенты могут растворять более одной фазы. Например, карбонатная и водорастворимая фазы могут быть частично рас-

Таблица 6. Результаты ЭДС-анализа фосфатов РЗЭ в неорганическом остатке угля, %

Оксид	Номер спектра							
	36	4	39	40	42	6	1	20
Al ₂ O ₃	36.93	13.06	—	3.03	11.29	7.74	9.01	6.22
SiO ₂	9.76	14.86	1.49	4.08	11.87	8.08	9.48	7.54
P ₂ O ₅	26.08	25.48	34.38	33.85	29.29	18.71	31.07	30.87
Y ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	7.54
La ₂ O ₃	5.92	9.15	13.12	14.28	5.73	16.18	6.79	—
Ce ₂ O ₃	11.71	22.09	29.54	30.04	19.87	32.38	16.43	—
Pr ₂ O ₃	—	—	3.12	1.84	2.18	2.27	1.61	—
Nd ₂ O ₃	3.71	10.23	12.58	10.76	15.30	9.87	10.38	—
Sm ₂ O ₃	—	—	1.61	—	2.34	1.41	1.66	—
Gd ₂ O ₃	—	—	—	—	1.30	—	1.24	30.87
Dy ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	6.89
Ho ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	1.21
Er ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	4.06
Yb ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	3.42
ThO ₂	0.62	3.70	3.08	2.12	1.30	—	10.39	—

творимы ацетатом аммония. Помимо карбонатов соляная кислота также способна растворять моносulfиды и sulfаты. Предполагается [36], что элементы в твердом остатке после всех ступе-

ней выщелачивания угля имеют органическую ассоциацию, а также могут входить в состав труднорастворимых минералов или мелкозернистых минеральных частиц, закапсулированных в органическое вещество. Поэтому эти устойчивые или тонкозернистые минералы ошибочно попадают в органическую фракцию. При наличии значительного количества пирита в угле, продукты окисления пирита снижают pH исходного раствора, что делает обработку водой эквивалентной кислотной обработке.

Для выяснения форм нахождения ряда элементов в исследуемом угле проводили экстрагирование дистиллированной водой, аммонийно-ацетатным буфером и 10%-ной соляной кислотой (табл. 7). Анализ растворов после экстракции исходного угля водой и аммонийно-ацетатным буфером показал в них незначительное количество редкоземельных элементов, что указывает на то, что группа непрочно связанных соединений РЗЭ составляет не более 2%. Значительная часть РЗЭ в исходном угле присутствует в виде органо-минеральных форм (табл. 7) – во фракции, растворимой в соляной кислоте. Это указывает на определенное сродство РЗЭ с органической частью углей, вероятно, за счет образования комплексов с водородсодержащими функциональными группами. В эту фракцию также входят РЗЭ в составе карбонатов, оксидов и sulfатов. Фосфаты РЗЭ в этой фракции находятся в незначительном количестве, так как согласно [37, 38] монацит медлен-

Таблица 7. Формы нахождения РЗЭ и фосфора в угле Сергеевского месторождения, %

Элемент	Формы			
	водорастворимые	обменные	органо-минеральные	инертные
Sc	0.036	1.85	90.56	7.55
Y	0.047	1.53	91.89	6.53
La	0.041	0.35	94.13	5.48
Ce	0.033	0.99	93.78	5.20
Pr	0.27	0.78	93.59	5.36
Nd	0.054	1.36	93.26	5.33
Sm	0.040	1.65	92.69	5.62
Eu	0.140	1.92	93.05	4.89
Gd	0.047	2.12	93.36	4.47
Tb	0.043	1.53	93.98	4.45
Dy	0.049	1.61	93.32	5.02
Ho	0.057	1.30	92.85	5.79
Er	0.057	1.48	91.85	6.61
Tm	0.058	1.0	91.40	7.54
Yb	0.073	1.04	91.72	7.30
Lu	0.065	1.33	90.69	7.57
P	4.06	—	2.25	93.69

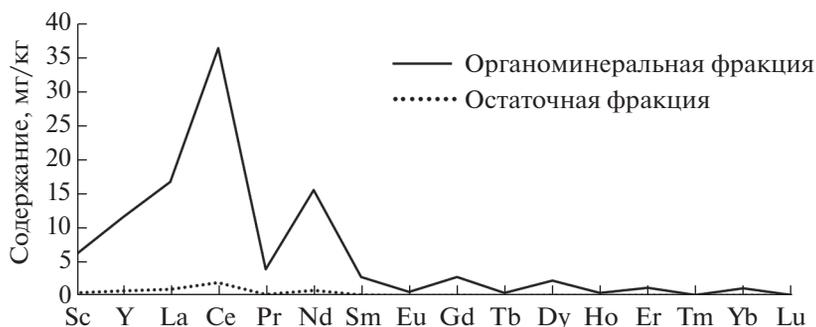


Рис. 6. Содержание РЗЭ в органоминеральной и остаточной фракциях.

но разлагается под действием кислот даже при нагревании. При обработке угля соляной кислотой в раствор переходит 90–94% РЗЭ. Существует опасность адсорбции экстрагированных в раствор РЗЭ поверхностью минеральных частиц, например каолинитом. Однако на стадии выщелачивания ацетат-аммонийным буфером повторная адсорбция маловероятна, так как значительное количество катионов и анионов (NH_4^+ и CH_3COO^-), присутствующих в растворе, конкурируют со следовыми количествами РЗЭ за сорбцию поверхностью частиц угля. В стадии, где используются кислотные условия, минеральные частицы заряжены положительно, поэтому повторная адсорбция предотвращается за счет электростатического отталкивания. Таким образом, в исходных бурых углях Сергеевского месторождения преобладают подвижные формы РЗЭ, связанные с органическим веществом, при этом содержание церия высокое во всех четырех фракциях. На рис. 6 отображены содержания РЗЭ в органоминеральной и остаточной фракциях, где их содержание максимально.

Согласно СЭМ-анализу, в неорганическом остатке угля Сергеевского месторождения присутствуют фосфаты редкоземельных элементов, идентифицированные как труднорастворимые монацит и ксенотим, поэтому оценивались и характеристики последовательного извлечения фосфора, значения которого по формам приведены в табл. 7. Было установлено, что порядка 94% фосфора оставалось в инертной фракции после экстракции соляной кислотой. Большая часть РЗЭ, оставшихся в нерастворимом твердом остатке, вероятнее всего, являются труднорастворимыми фосфатами. Остальные РЗЭ в инертной фракции, их часть незначительна, могут быть связаны с другими труднорастворимыми минералами, такими как глины или циркон, в составе их кристаллической решетки или быть закапсулированными.

Существует множество схем последовательного извлечения элементов. Наиболее распростра-

ненной является схема последовательного извлечения элементов из углей, предложенная [10]. В ходе анализа по этой схеме нами были выделены обменные, карбонатные и моносльфидные фракции, силикатные, дисульфидные и нерастворимые формы элементов в углях. Полученные данные по содержанию элементов в растворах и осадках были использованы для определения процентного содержания форм элементов, представленные в табл. 8.

РЗЭ практически не экстрагируются ацетатом аммония, степень их извлечения минимальная и составляет всего 1–2%. Соляной кислотой извлекается 82–90% РЗЭ, кроме Sc, извлечение которого составляет 74%. Часть РЗЭ, выщелачиваемых соляной кислотой, может быть связана с карбонатами, другая часть – с гуминовыми кислотами. Также незначительное количество РЗЭ извлекается плавиковой кислотой – от 0 до 4.5%, но при этом извлечение скандия достигает 22%, что указывает на его связь с силикатными минералами, такими как глины. Азотной кислотой тоже извлекается незначительное количество РЗЭ – 0.2–5.1%. По мнению авторов [10], редкоземельные элементы, выщелачиваемые азотной кислотой, почти наверняка связаны с фосфатными минералами – монацитом и ксенотимом. В этом случае в угле предполагается наличие мелкозернистых фосфатов РЗЭ (<5 мкм), которые суммарно будут иметь гораздо большую площадь поверхности и легче подвергаться воздействию кислот, чем крупные минеральные зерна, используемые в экспериментах по кислотному выщелачиванию [37]. Небольшая часть РЗЭ, около 2.2–8.6%, относится к прочно связанным с органической матрицей элементам, которые в остаточной фракции также могут присутствовать в виде минерального вещества, закапсулированно-го остаточным органическим веществом.

Таким образом, на основании результатов последовательного химического выщелачивания можно констатировать, что РЗЭ в бурых углях Сергеевского месторождения связаны в основном с гуминовыми кислотами. Относительно

Таблица 8. Формы РЗЭ, определенные по схеме [10] (в % от валового содержания)

Элемент	Содержание форм, %				
	обменные	карбонатные и моносulfидные фракции, связанные с органическим веществом	силикатные	дисulfидные фракции	нерастворимые формы
Sc	1.9	73.9	21.7	0.2	2.2
Y	1.6	88.7	2.6	2.6	4.6
La	1.1	86.0	0.0	4.9	8.6
Ce	1.0	87.8	0.7	4.8	5.7
Pr	1.1	86.6	1.2	4.6	6.5
Nd	1.4	85.7	1.4	5.1	6.4
Sm	1.7	85.1	3.1	4.2	5.9
Eu	2.1	86.2	2.0	4.3	5.5
Gd	2.2	87.8	2.9	3.0	4.2
Tb	1.6	87.6	3.7	2.0	5.2
Dy	1.7	90.2	2.0	2.1	4.0
Ho	1.4	86.7	3.2	3.6	5.2
Er	1.5	88.1	0.0	4.6	6.6
Tm	1.1	86.0	3.4	2.6	7.0
Yb	1.1	86.7	3.2	3.0	6.0
Lu	1.4	82.4	4.5	5.1	6.5

большая доля силикатных форм скандия (22%) указывает также на его связь с глинами. Вероятно, на ранних стадиях углеобразования растворенные РЗЭ связывались с осажденными гуминовыми кислотами, которые проявляют сильные сорбционные свойства для многих элементов, находящихся в растворе [39, 40].

Для накопления РЗЭ в углях в органически связанном виде необходимо предшествующее их наличие в торфянике, либо поступление в угольный пласт с гидротермальными флюидами, либо наличие богатых РЗЭ поверхностных и подземных вод. Представление о фациальной обстановке формирования углей может дать разделение соединений РЗЭ, связанных с органическим веществом, от соединений РЗЭ, связанных с минералами. Уксуснокислая (15-минутная) фракция из угольной золы предполагает извлечение РЗЭ, связанных только с органической частью угля. В формировании залежей бурых углей принимают участие древесная палеорастительность, травянисто-моховая (болотная), водорослевая. По мнению [41] состав и характер распределения РЗЭ может дать представление об исходных растениях-углеобразователях. Согласно [42], наземные растения извлекают РЗЭ не только из растворимой фракции почвы, но и из присутствующих в почве силикатных минералов, благодаря своим метаболитам, которые являются хорошими комплексообразователями. Данное заключение было сделано авторами на основе сравнения нормиро-

ванных по хондриту спектров РЗЭ в различных частях растений и во фракциях почвы, а также на основе термодинамических расчетов. Для аналитического сравнения были выделены следующие фракции РЗЭ: водорастворимая, растворимые в HCl и HNO₃ (почвенная несиликатная фракция) и растворимая в HF (почвенная силикатная фракция). Спектры распределения РЗЭ в растительных корнях были аналогичны спектрам для почвенно-силикатной фракции. Кроме того, спектры распределения РЗЭ в наземных растениях имели цериевую аномалию, что указывает на достаточно высокий окислительно-восстановительный потенциал среды роста для окисления Ce(III) до Ce(IV) и свидетельствует о том, что в растениях РЗЭ когда-то перешли из растворенной формы [43]. В естественных условиях Ce(III) может окисляться до Ce(IV), образуя нерастворимый CeO₂, поэтому в растворенных РЗЭ может наблюдаться обеднение Ce. Кроме того, проницаемость мембраны клеток растений уменьшается с повышением валентности ионов. Даже если предположить, что Ce(IV) будет находиться в растворе, то все равно его поглощение растительными клетками будет меньше, чем Ce(III). Такой же характер распределения лантаноидов был получен при изучении морских водорослей, которые извлекают РЗЭ из воды и взвешенных частиц [44].

В отличие от древесных растений и водорослей травянисто-моховая (болотная) растительность не показывает цериевой аномалии, как предпола-

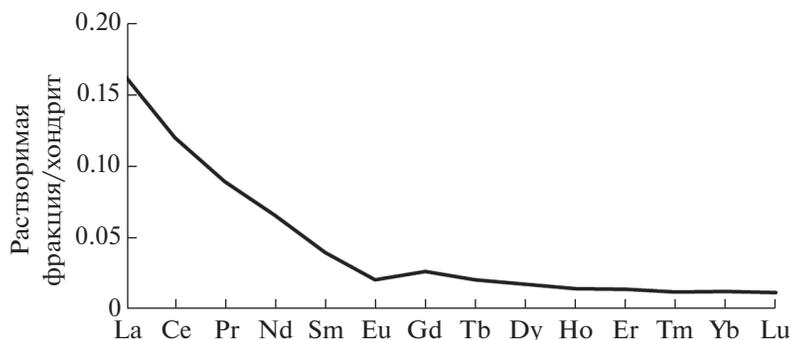


Рис. 7. Нормированный на хондрит спектр РЗЭ во фракции золы, растворимой в уксусной кислоте.

гают [45], из-за низкого уровня pH и окислительно-восстановительного потенциала торфяной воды. Состояние Eh-pH торфяной воды в торфянике в значительной степени определяется системой $FeOON - Fe^{2+}$. Таким образом, согласно [41], в характере спектров РЗЭ из древесных растений и водорослей будут наблюдаться отрицательные аномалии Ce, тогда как травянисто-моховая (болотная) растительность не покажет подобную аномалию.

Для определения кандидатов на исходную растительность углей была рассчитана величина аномалии церия. Величину аномалии церия рассчитывали по формуле: $Ce/Ce^* = 2(Ce_n)/(La_n + Pr_n)$, где $Ce_n = Ce/Ce^{хондрит}$; $La_n = La/La^{хондрит}$; $Pr_n = Pr/Pr^{хондрит}$. В уксуснокислой фракции из золы бурого угля Сергеевского месторождения степень цериевой аномалии составляет 0.95. Это может свидетельствовать об определенном вкладе болотной палеорастительности в углеобразование, которая интенсивнее развивается в условиях повышенной обводненности. Полученные данные не противоречат результатам [46]. На рис. 7 показан нормированный на хондрит спектр РЗЭ для фракции золы, растворимой в уксусной кислоте.

Таким образом, миоценовые бурые угли (на примере Сергеевского месторождения) характеризуются повышенным содержанием редкоземельных элементов, среди которых легкие РЗЭ преобладают над тяжелыми. По характеру распределения спектра РЗЭ угли месторождения можно отнести к смешанному L, M типу.

Основной формой нахождения РЗЭ являются органические комплексы с гуминовыми кислотами, которые однозначно преобладают в миоценовых углях. Доля фракций РЗЭ, связанных с органическим веществом, карбонатами, моносульфидами, достигает 90%. Относительно большая доля скандия (22%) входит в состав силикатных минеральных форм. На основании данных последовательного химического выщелачивания содержание лантаноидов в водорастворимой фракции, ионообменной, силикатной, дисульфидной и не-

растворимой не превышает 7%. По результатам электронной микроскопии в фосфорсодержащих минералах неорганического остатка (НОС) угля содержится значительно меньше ТРЗЭ, чем ЛРЗЭ.

Невыразительность положительной цериевой аномалии ($Ce/Ce^* = 0.95$) в спектре распределения РЗЭ в уксуснокислой фракции из золы угля отражает, вероятно, условия повышенной обводненности при формировании исследуемого угольного слоя, при которых определенный вклад в накопление лантаноидов вносит болотная палеорастительность.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-27-00116, <https://rscf.ru/project/22-27-00116/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клер В.Р., Ненахова В.Ф., Сапрыкин Ф.Я., Шнирт М.Я., Рохлин Л.И., Кулачкова А.Ф., Иовчев Р.И. Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР. Закономерности концентрации элементов и методы их изучения. М.: Наука, 1988. С. 255.
2. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Ценные элементы-примеси в углях. Екатеринбург: изд-во УрО РАН, 2006. 538 с.
3. Носкова Л.П. // Химия в интересах устойчивого развития. 2009. Т. 17. С. 61.
4. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. // Analit. Chem. 1979. V. 51. № 7. P. 844.
5. Radomskaya V.I., Radomskii S.M., Pavlova L.M., Gusev M.N. // Water, Air, & Soil Pollution. 2016. Т. 227. № 12. P. 438.
6. Ладонин Д.В. // Почвоведение. 2002. № 6. С. 682.
7. W. Radmacher, P. Mohrhauer // Brennstoff – Chemie. 1955. V. 36. № 15–16. P. 236.
8. Finkelman R.B. // U.S. Geol. Surv. Open"File Rep. 1981. № 81–99. P. 322.

9. *Finkelman R.B.* Trace and minor elements in coal. In *Organic Geochemistry*. Eds. Engel M.H., Macko S.A. New York: Plenum Press, 1993. P. 593.
10. *Finkelman R.B., Palmer C.A., Wang P.* // Intern. J. Coal Geology. 2018. V. 185. P. 138. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.09.005>
11. *Fu F.-F., Akagi T., Suzuki Y., Watanabe K., Yabuki S.* // *Geochem. J.* 2004. V. 38. P. 333.
12. *Fu F.-F., Akagi T., Yabuki S., Iwaki M., Ogura N.* // *J. Phycology*. 2000. V. 36. P. 62.
13. *Akagi T., Fu F.-F., Yabuki S.* // *Geochem. J.* 2002. V. 36. P. 113.
14. *Fu F.-F., Akagi T., Yabuki S., Iwaki M.* // *Plant and Soil*. 2001. V. 235. P. 53.
15. *Головин А.А., Москаленко Н.Н., Ачкасов А.И., Волочкович К.Л., Гуляева Н.Г., Гусев Г.С., Килипко В.А., Криночкин Л.В., Морозова И.А., Трефилова Н.Я., Гинзбург Л.Н., Бедер А.Б., Клюев О.С., Колотов Б.А.* Требования к производству и результатам многоцелевого геохимического картирования масштаба 1:200 000. М.: Изд-во И-та минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов, 2002. 92 с.
16. *Dai S., Ren D., Chou C.-L., Finkelman R.B., Seredin V.V., Zhou Y.* // Intern. J. Coal Geology. 2012. V. 94. P. 3.
17. *Сорокин А.П., Носкова Л.П.* // ХТТ. 2021. № 6. С. 3.
18. *Гзогян С.Р., Чантурия Е.Л.* // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2010. № 5. С. 63.
19. *Смит А.* Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982. 328 с.
20. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 219 с.
21. *Huan X., Tang Y.G., Xu J.J., Lan C.Y., Wang S.Q.* // *Fuel Process. Technol.* 2019. V. 183. P. 8.
22. *Аренс В.Ж.* Физико-химическая геотехнология. М.: изд-во МГТУ, 2001. 656 с.
23. *Ketris M.P., Yudovich Ya. E.* // Intern. J. Coal Geology. 2009. V. 78. P. 135.
24. *Сорокин А.П., Белозеров Н.И., Попов А.А.* // Тихоокеанская геология. 2021. Т. 40. № 5. С. 33.
25. *Rudnick R.L., Gao S.* // *Treatise Geochem.* 2003. № 3. P. 1. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/03016-4>
26. *Seredin V.V.* // Intern. J. Coal Geology. 1996. V. 30. P. 101. [https://doi.org/10.1016/0166-5162\(95\)00039-9](https://doi.org/10.1016/0166-5162(95)00039-9)
27. *Шпирт М.Я., Середин В.В., Горюнова Н.П.* // ХТТ. 1999. № 3. С. 91.
28. *Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М.* Континентальная кора: ее состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 384 с.
29. *Anders E.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1989. V. 53. P. 197.
30. *Seredin V.V., Dai S.* // Intern. J. Coal Geology. 2012. V. 94. P. 67.
31. *Arbuzov S.I., Chekryzhov I.Yu., Finkelman R.B., Sun Y.Z., Zhao C.L., Il'enok S.S., Blokhin M.G., Zarubina N.V.* // Intern. J. Coal Geology. 2019. V. 206. P. 106.
32. *Арбузов С.И., Финкельман Р.Б., Ильенко С.С., Маслов С.Г., Межибор А.М., Блохин М.Г.* // ХТТ. 2019. № 1. С. 3.
33. *Eskenazy G.M.* // Intern. J. Coal Geology. 1999. V. 38. P. 285.
34. *Арбузов С.И., Маслов С.Г., Ильенко С.С., Перегудина Е.В.* // Известия Томского политех. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2016. Т. 327. № 5. С. 42.
35. *Arbuzov S.I., Maslov S.G., Finkelman R.B., Mezhibor A.M., Ilenok S.S., Blokhin M.G., Peregudina E.V.* // *J. Geochem. Exploration.* 2019. V. 184. P. 40. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.10.012>
36. *Dai S., Hower J.C., Finkelman R.B., Graham I.T., French D., Ward C.R., Eskenazy G., Wei Q., Zhao L.* // Intern. J. Coal Geology. 2020. V. 218. P. 103. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.103347>
37. *Palache C., Berman H., Frondel C.* Dana's System of Mineralogy. Vol. II. John Wiley, New York. Seventh Edition, 1951. 1124 p.
38. *Sinkankus J.* Gemstone and Mineral Data Book. N.Y.: Collier Books, 1972. 346 p.
39. *Радомская В.И., Носкова Л.П., Павлова Л.М.* // Вестн. Иркутского гос. техн. ун-та. 2014. № 8 (91). С. 62.
40. *Павлова Л.М., Радомская В.И., Шумилова Л.П., Сорокин А.П., Радомский С.М.* // ДАН. Науки о Земле. 2020. Т. 492. № 2. С. 57.
41. *Fu F.-F., Akagi T., Suzuki Y., Watanabe K., Yabuki S.* // *Geochem. J.* 2004. V. 38. P. 333.
42. *Fu F.-F., Akagi T., Yabuki S., Iwaki M.* // *Plant and Soil*. 2001. V. 235. P. 53.
43. *Masuda A., Kawakami O., Dohmoto Y., Takenaka T.* // *Geochem. J.* 1987. V. 21. P. 119.
44. *Fu F.-F., Akagi T., Yabuki S., Iwaki M., Ogura N.* // *J. Phycology*. 2000. V. 36. P. 62.
45. *Akagi T., Fu F.-F., Yabuki S.* // *Geochem. J.* 2002. V. 36. P. 113.
46. *Носкова Л.П., Сорокин А.П.* // ХТТ. 2020. № 3. С. 3.