

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В БУРЫХ УГЛЯХ ПРИАМУРЬЯ И ИХ СУБМИКРОННЫХ ФРАКЦИЯХ

© 2019 г. Г. А. Олейникова^{1,*}, В. И. Вялов^{1,2,3,**}, Я. Ю. Фадин^{1,***}

¹ ФГБУ Всероссийский научно-исследовательский геологический институт имени А.П. Карпинского, 199106 Санкт-Петербург, Россия

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

³ ФГАОУ ВО Южный федеральный университет, 344006 Ростов-на-Дону, Россия

*e-mail: Galina_Oleynikova@vsegei.ru

**e-mail: Vladimir_Vyalov@vsegei.ru

***e-mail: Yaroslav_Fadin@vsegei.ru

Поступила в редакцию 25.12.2018 г.

После доработки 28.12.2018 г.

Принята к публикации 06.02.2019 г.

Экспериментальным путем установлено, что микроэлементы, присутствующие в пробах бурых углей в низких и сверхнизких концентрациях, концентрируются в наиболее тонкой фракции проб, размер частиц которой меньше 1 мкм (в субмикронной фракции), выделенной с использованием специальных нанотехнологических приемов. Сравнительный анализ содержаний химических элементов в валовых пробах углей и в субмикронных фракциях показывает особенности распределения микроэлементов в угольной матрице и перспективы извлечения потенциально ценных элементов из углей.

Ключевые слова: бурый уголь, субмикронная фракция, микроэлементы, масс-спектрометрия

DOI: 10.1134/S0023117719030083

Как известно, угли – перспективный источник редких, рассеянных, благородных, цветных и радиоактивных элементов [1–4 и др.]. В последние годы интерес вызывает также наличие в углях и других ценных и стратегически важных элементов, не только таких, как Ge и U, но и V, Se, и Mg [5, 6 и др.]. В России в настоящее время на Павловском месторождении в Приморье (участок “Спецугли”) добывается германиеносный уголь, который сжигается на Новошахтинской ТЭЦ с получением германиевого концентрата в летучей золе. Изученные уровни содержаний микроэлементов и их распределение в углях [например, 1–4] показали, что могут быть металлоносными как отдельные угольные месторождения, так и пласты, отдельные участки месторождений или пластов, в которых концентрации так называемых потенциально ценных микроэлементов (ПЦЭ, согласно [2]) в десятки и сотни раз превышают их содержания в осадочных породах. Подобные угли представляют несомненный интерес как сырье для производства ряда соединений ПЦЭ.

В данной работе объектами исследования являлись бурые угли Дальневосточного ФО с точки зрения содержания в них микроэлементов, в том числе ПЦЭ. Для экспериментов были отобраны

угли четырех месторождений: Ерковецкого, Западный участок (Амурская область), Ушумунского (Еврейская АО), Хурмулинского и Мухенского (Хабаровский край), которые, по предварительным данным [7], могут иметь повышенные концентрации микроэлементов. Возраст угленосных отложений этих месторождений кайнозойский ($P_{1-3}-N_1$), марка углей Б, группы 1Б-2Б. Основные показатели качества углей приведены в табл. 1.

Сравнительно недавно был разработан способ извлечения и анализа нанофракций различных горных пород и почв [8]. В основе изобретения лежит тот факт, что ряд химических элементов, в том числе не образующих собственных минеральных фаз и находящихся в пробе в рассеянном виде, естественным образом концентрируются в сверхтонкой фракции, размеры частиц которой лежат в нанометровом (точнее, в субмикронном) диапазоне: от 0.1 до 1000 нм.

Анализ нанофракций позволяет не только резко увеличить чувствительность (предел) определения для редких и рассеянных элементов, тем самым значительно расширив круг определяемых химических элементов, но и получить достоверную информацию на сверхнизких уровнях их концентраций, что открывает перспективы ши-

Таблица 1. Основные показатели качества углей изучаемых месторождений, %

Ерковецкое	Ушумунское	Мухенское	Хурмулинское
$W_i^r = 35.6-36.4$	$W_i^r = 30-35$	$W_i^r = 33-35$	$W_i^r = 40.2-46.8$
$A^d = 14.2-28.4$	$A^d = 12-32$	$A^d = 15-30$	$A^d = 20.0-37.7$
$S_i^d = 0.28-0.55$	$S_i^d = 0.4$	$S_i^d = 0.55$	$S_i^d = 0.6$
$V^{daf} = 43.9-61.5$	$V^{daf} = 57.3$	$V^{daf} = 50.9$	$Q_i^r = 11.6$ МДж/кг
$C^{daf} = 66.8-70.5$	$C^{daf} = 67.5$	$C^{daf} = 67.8$	
$H^{daf} = 4.3-6.0$	$H^{daf} = 5.9-6.5$	$H^{daf} = 5.3$	
$Q_i^r = 8.23-13.4$ МДж/кг	$Q_i^r = 12.2-14.8$ МДж/кг	$Q_i^r = 12.0-14.0$ МДж/кг	

Таблица 2. Пробы углей и углистой породы, выбранные для извлечения и анализа субмикронных фракций

Проба	Шифр пробы	Месторождение	Место отбора	Зольность, %
1	3727-53	Ерковецкое	Скважина 3727, глубина 53м	13.5
2	3727-59	Ерковецкое	Скважина 3727, глубина 58.6м	10.8
3	3255к-49	Ерковецкое	Скважина 3255к, глубина 48.9м	32.9
4	У-30	Ушумунское	Скважина 1138, интервал 80.1–80.25	68.5
5	У-56	Ушумунское	Скважина 1138, интервал 80.95–81.55	11.1
6	М-2	Мухенское	Обнажение № 1, западный борт месторождения	1.64
7	М-4	Мухенское	Там же	4.36
8	Х-6	Хурмулинское	Западный борт месторождения, топографическая привязка 51.04.051 136.49.250	44.7
9	Х-11	Хурмулинское	Там же	38.7

Примечание. Проба – углистая порода.

рокого использования изобретения в различных приоритетных направлениях. Одно из таких направлений – разработка новых технологий извлечения редких и рассеянных элементов из нетрадиционных источников минерального сырья, к которым относятся и угли.

Отметим, что в настоящее время не существует строгих границ “наноразмера”. Одни исследователи считают, что он ограничен 0.1–10 нм, другие определяют верхнюю границу в 300–400 нм, третьи простирают ее до 1 мкм. Поскольку в данной работе точная размерность частиц подробно не изучалась, условимся называть полученную фракцию субмикронной (СМФ), т.е. меньше 1 мкм, имея в виду, что в нее попадают частицы разных размеров – от 0.1 нм до 1 мкм.

Известно, что многие химические элементы присутствуют в углях в микроколичествах, а концентрации благородных металлов зачастую оказываются ниже предела их определения, поэтому предполагалось, что эксперимент по изучению субмикронных фракций углей позволит получить дополнительную информацию о содержании в них следовых количеств химических элементов.

Сравнительный анализ валового содержания и содержания химических элементов в СМФ (или *нанодробках*) может показать степень их подвижности в угольной матрице и очертить перспективу извлечения микроэлементов из углей с использованием нанотехнологических приемов.

Для исследования были отобраны восемь проб углей и одна – углистой породы. Места отбора проб и их зольность приведены в табл. 2.

Все пробы были проанализированы для определения валового содержания микроэлементов; анализы выполнены в Центральной лаборатории ФГБУ ВСЕГЕИ.

В зависимости от определяемых элементов применяли соответствующий способ разложения пробы [9]: полное кислотное вскрытие углей (анализ методом ИСП-МС) для определения Li, Sc, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Ag, Cd, Sb, Re, Pb; сплавление золы углей с метаборатом лития, растворение плава (анализ методом ИСП-МС) для определения редкоземельных элементов (14 элементов), а также Be, V, Cr, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cs, Hf, Ta, W, U, Th, Ba, Sn. Благородные металлы определяли по индивидуальной методике: после полного разложения пробы Au, Pt и Pd анализирова-

Таблица 3. Валовый анализ проб углей на ряд микроэлементов (все результаты, в г/т, даны в расчете на уголь)

Шифр пробы	Li	Be	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	Rb
3727-53	3.39	10.91	7.39	26.98	27.26	7.78	4.76	6.37	41.13	6.30	4.01	1.73
3727-59	1.32	7.37	3.99	13.84	14.63	17.25	20.68	4.22	34.39	5.24	2.76	0.69
3255k-49	17.50	19.72	10.10	135.06	53.70	35.54	45.97	30.01	348.24	14.14	2.69	49.94
У-30	47.15	4.33	12.80	70.58	63.77	4.65	19.54	12.90	33.79	25.34	3.78	86.06
У-56	3.65	2.48	4.00	27.08	14.11	8.76	11.56	14.85	5.30	3.87	0.60	9.28
М-2	0.31	0.07	0.75	5.27	1.76	1.41	4.25	5.74	5.59	0.83	0.08	0.89
М-4	1.10	0.29	1.71	34.19	8.96	2.03	8.91	9.42	5.88	3.06	0.39	3.19
Х-6	22.38	7.28	12.59	104.24	50.74	46.18	156.87	26.72	58.06	19.63	3.27	72.27
Х-11	17.05	6.83	12.18	98.41	44.06	94.33	249.35	28.83	81.24	16.59	3.23	58.36
Шифр пробы	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	La	Ce
3727-53	205.96	125.00	68.24	3.17	1.30	0.04	0.37	0.60	0.17	507.71	136.51	318.85
3727-59	172.25	89.51	37.69	0.96	4.73	0.06	0.15	0.38	0.07	390.24	92.63	211.94
3255k-49	87.15	84.35	75.51	6.63	12.77	1.85	1.07	2.08	8.06	116.12	15.55	30.41
У-30	89.02	28.08	173.64	13.95	1.70	0.23	2.81	3.73	25.88	349.21	53.78	109.56
У-56	504.26	16.03	17.53	3.49	2.35	0.04	0.28	2.48	1.32	934.64	29.29	65.31
М-2	13.36	1.10	2.89	0.89	0.75	0.00	0.01	0.12	0.16	25.61	0.42	1.15
М-4	33.07	3.19	16.31	4.35	1.06	0.03	0.04	1.77	0.44	49.95	1.94	5.76
Х-6	317.93	167.76	101.75	9.04	6.35	0.25	1.16	3.24	7.28	926.13	172.32	249.64
Х-11	330.01	168.89	89.93	6.87	7.41	0.38	0.93	3.99	6.64	946.68	178.81	259.26
Шифр пробы	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
3727-53	47.92	192.88	41.58	8.22	35.60	4.82	26.93	5.32	14.29	2.01	11.77	1.70
3727-59	31.55	130.05	26.36	4.99	22.46	3.07	16.29	3.55	10.16	1.48	9.52	1.43
3255k-49	3.58	15.35	4.05	1.19	5.83	1.18	10.01	2.69	9.01	1.43	9.71	1.67
У-30	11.98	43.23	7.87	1.52	7.35	0.99	5.54	1.02	2.92	0.38	2.73	0.40
У-56	7.98	30.49	5.19	1.10	4.92	0.65	3.18	0.58	1.43	0.19	1.15	0.20
М-2	0.13	0.57	0.15	0.04	0.13	0.02	0.17	0.04	0.13	0.02	0.17	0.03
М-4	0.64	2.82	0.63	0.15	0.61	0.10	0.59	0.12	0.34	0.05	0.30	0.05
Х-6	33.53	132.06	22.62	5.14	26.82	3.80	22.74	4.61	11.90	1.53	8.17	1.28
Х-11	33.81	129.53	22.41	5.13	26.77	3.76	22.15	4.44	11.53	1.42	8.33	1.22
Шифр пробы	Hf	Ta	W	Re	Pb	Th	U	Ag	Au	Pd	Pt	
3727-53	2.30	0.27	0.71	0.008	3.75	5.32	1.38	0.012	<0.002	<0.03	<0.04	
3727-59	1.26	0.10	1.50	0.005	1.76	2.84	0.79	0.001	<0.002	<0.03	<0.04	
3255k-49	2.16	0.51	5.08	0.014	24.71	8.28	2.96	0.139	<0.002	<0.03	<0.04	
У-30	4.64	1.03	26.82	0.007	34.96	15.31	3.77	0.095	<0.002	<0.03	<0.04	
У-56	0.51	0.15	3.77	0.005	7.80	3.77	1.05	0.030	<0.002	<0.03	<0.04	
М-2	0.08	0.01	0.71	0.001	0.73	0.21	0.15	0.001	<0.002	<0.03	<0.04	
М-4	0.43	0.05	1.22	0.005	1.50	0.68	0.19	0.001	<0.002	<0.03	<0.04	
Х-6	3.18	0.72	2.78	0.012	27.41	11.58	2.76	0.082	<0.002	<0.03	<0.04	
Х-11	2.89	0.55	2.06	0.008	27.67	10.74	2.78	0.122	<0.002	<0.03	<0.04	

ли методом атомной абсорбции. Результаты анализа приведены в табл. 3, из которой видно, что угли разных месторождений значительно отличаются друг от друга по содержанию ряда элементов.

Так, в углях Мухенского месторождения на порядок меньше Sr, Cd, Sc, Cs, в десятки раз – Y,

Zr, Ni, Cu и на два порядка – редкоземельных элементов. Важно также отметить, что пробы углей одного и того же месторождения могут значительно, иногда на порядки, отличаться друг от друга не только по зольности, но и по содержанию большинства микроэлементов. Что касается

Таблица 4. Содержание химических элементов (г/т) в субмикронных фракциях углей

Шифр пробы	Be	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
3727-53	6.81	135.10	57.31	310.50	8.02	8.42	22.25	2852.13	3.66	4.09	127.22	44.64
3727-59	4.35	34.93	20.05	89.57	49.50	28.65	3.01	326.62	2.58	1.33	156.45	21.87
3255к-49	33.37	49.92	470.92	157.13	131.45	118.19	33.49	1111.96	3.61	16.64	2206.97	199.70
У-30	6.23	70.37	105.26	152.22	4.87	21.37	22.52	64.52	22.12	21.88	81.73	17.40
У-56	8.93	115.47	52.99	275.27	7.31	13.74	16.62	991.89	1.76	0.84	283.70	38.95
М-2	15.40	188.88	56.31	469.37	32.92	55.43	32.79	425.75	2.61	1.02	405.56	58.67
М-4	8.15	172.03	58.99	419.22	5.09	21.55	19.00	107.64	4.28	0.69	426.75	60.48
Х-6	4.98	64.10	52.53	146.48	19.78	57.61	17.90	815.45	8.37	2.58	70.61	20.87
Х-11	3.50	56.26	46.14	136.79	51.40	89.38	14.43	505.24	6.16	2.45	75.36	19.41
Шифр пробы	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Cd	In	Sn	Sb	Te	Cs	Ba
3727-53	926.00	26.25	13.91	2.15	2.69	2.13	0.13	1.18	1.20	8.83	1.12	4463.44
3727-59	1304.85	2.19	7.18	0.51	2.15	0.30	0.03	<0.01	0.21	2.09	0.60	391.80
3255к-49	465.19	29.11	27.79	2.62	24.80	1.51	0.04	0.64	3.23	2.93	1.94	313.19
У-30	79.19	15.35	134.37	9.21	41.43	0.28	0.10	2.98	24.53	1.89	19.40	208.79
У-56	136.09	1.42	10.01	1.71	7.16	0.76	0.11	1.05	4.10	6.88	1.22	1188.17
М-2	719.87	1.73	19.18	2.22	<0.01	0.52	0.20	0.90	0.87	8.16	3.35	440.04
М-4	510.76	2.16	14.42	2.18	1.93	0.76	0.11	1.34	1.12	8.68	3.44	279.74
Х-6	366.48	25.33	28.49	4.07	4.08	0.47	0.06	1.08	6.99	2.58	3.84	1550.00
Х-11	321.14	20.53	23.70	2.84	4.55	0.33	0.05	0.83	6.42	1.64	2.71	909.32
Шифр пробы	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
3727-53	112.41	19.25	73.48	12.24	3.00	11.16	1.25	7.00	0.91	3.33	0.41	2.06
3727-59	0.77	0.31	0.25	0.11	0.04	0.14	0.03	0.19	0.07	0.19	0.05	0.23
3255к-49	3.19	0.37	2.36	0.58	0.30	1.67	0.33	2.42	0.95	3.53	0.65	5.54
У-30	76.08	7.63	27.65	5.25	0.98	5.12	0.62	3.57	0.73	1.67	0.26	1.57
У-56	3.46	0.39	1.20	0.31	0.19	0.18	0.07	0.16	0.01	0.13	0.09	0.09
М-2	1.71	0.16	0.69	0.16	0.12	0.10	0.09	0.21	0.05	0.18	0.17	0.29
М-4	2.92	0.30	2.12	0.16	0.05	0.21	0.09	0.26	0.04	0.16	0.14	0.16
Х-6	67.33	7.34	27.33	4.16	0.93	5.77	0.75	3.92	0.76	1.78	0.31	1.39
Х-11	51.61	5.25	22.02	2.96	0.91	4.67	0.58	3.01	0.56	1.44	0.25	1.18
Шифр пробы	Hf	Ta	W	Re	Tl	Pb	Bi	Th	U			
3727-53	0.81	0.36	1.07	0.04	0.16	2.73	0.05	1.54	0.37			
3727-59	0.17	0.09	0.85	0.01	0.44	1.02	0.01	0.07	0.09			
3255к-49	0.95	0.21	7.33	0.19	0.32	3.90	0.06	1.65	1.30			
У-30	2.82	0.81	68.92	0.01	0.30	15.88	0.19	12.16	2.88			
У-56	0.30	0.30	7.18	0.04	0.06	2.43	0.06	0.32	0.09			
М-2	0.41	0.52	0.89	0.03	0.25	1.20	0.04	0.34	0.33			
М-4	0.28	0.40	0.42	0.05	0.05	0.85	0.01	0.75	0.28			
Х-6	0.69	0.37	1.66	0.10	0.24	10.80	0.19	2.80	0.69			
Х-11	0.55	0.26	0.81	0.08	0.22	7.54	0.21	1.92	0.60			

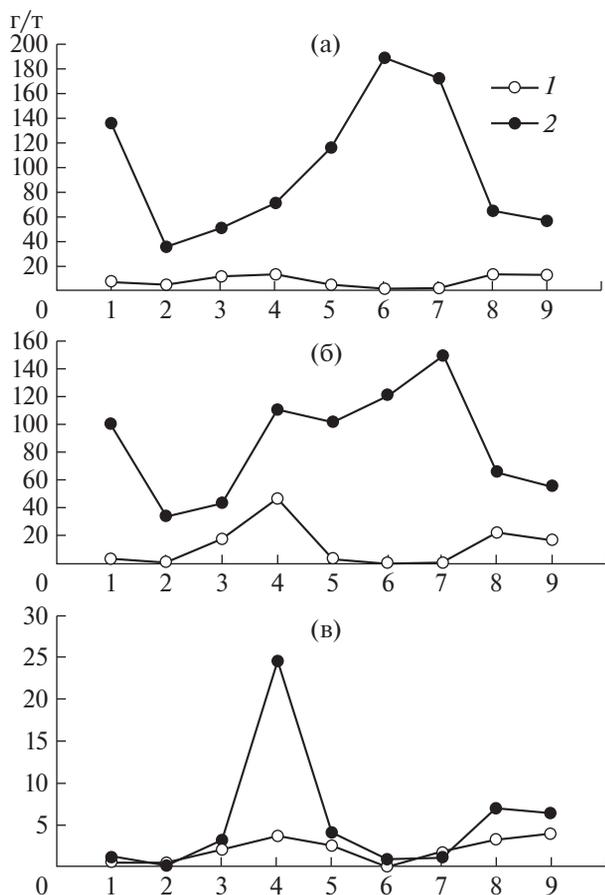


Рис. 1. Содержание Sc (а), Li (б), Sb (в) в пробе в целом (1 – валовый анализ) и в субмикронной фракции углей (2). На абсциссе – номер месторождения в табл. 2: 1, 2, 3 – Ерковецкое месторождение; 4, 5 – Ушумунское месторождение; 6, 7 – Мухенское месторождение; 8, 9 – Хурмулинское месторождение.

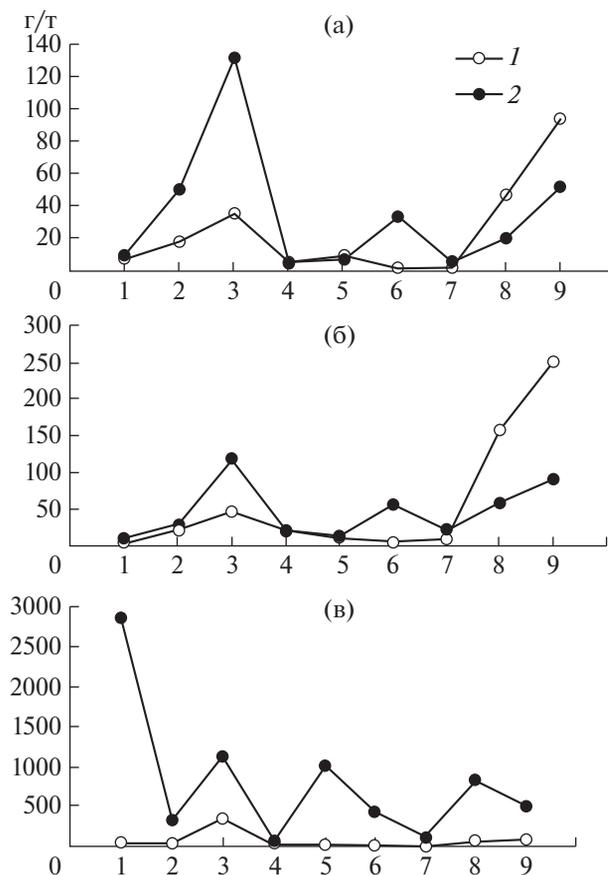


Рис. 2. Содержание Co (а), Ni (б), Zn (в) в пробе в целом (1 – валовый анализ) и в субмикронной фракции углей (2). На абсциссе номер месторождения в табл. 2: 1, 2, 3 – Ерковецкое месторождение; 4, 5 – Ушумунское месторождение; 6, 7 – Мухенское месторождение; 8, 9 – Хурмулинское месторождение.

благородных металлов – Au, Pt и Pd, то их содержание во всех исследованных образцах было ниже предела определения метода исследования. Извлечение субмикронных фракций углей проводили по методике, изложенной в [8]. Пробы углей дробили и растирали до стандартного размера для аналитических исследований – 200 меш или 0.074 мм. Навеска угля в количестве 30 г помещалась в стеклянную колбу объемом 1 дм³, заливалась 300 мл горячей деионизованной воды (90–100°C); смесь несколько раз тщательно перемешивалась в течение 4 ч. Водой извлекаются все растворимые в ней формы – ионы, молекулы, сверхмалые частицы, находящиеся в поровом пространстве углей, образуя коллоидно-солевой раствор, или так называемый **угольный коллоид (УК)**. Раствор отстаивали в течение 20 ч и пропускали через мембранный фильтр, отсекая случайные частицы размером более 1 мкм; раствор аккуратно высушивали при температуре 40–50°C. Сухой остаток после удаления воды можно назвать

специфической *субмикронной* фракцией (или *нанодисперсией*) углей.

Для использования в последующих расчетах определяли концентрацию СМФ в коллоидно-солевом растворе (УК). Для этого точную aliquоту раствора объемом 100 мл выпаривали в чашке Петри при температуре 40–50°C до постоянного веса, сухой остаток взвешивали. При удалении воды могут протекать различные физико-химические процессы, приводящие к искажению состава УК: слипание частиц в нерастворимые конгломераты, в том числе образование более крупных частиц (более 1 мкм) труднорастворимых солей, которые после высушивания вновь переходить в водный раствор не будут, поэтому вначале проводили масс-спектрометрический анализ первичных (*нативных*) растворов, определяя концентрации химических элементов в растворе (УК), а затем пересчитывали их концентрации на сухое вещество, т.е. на СМФ. Все эксперименты

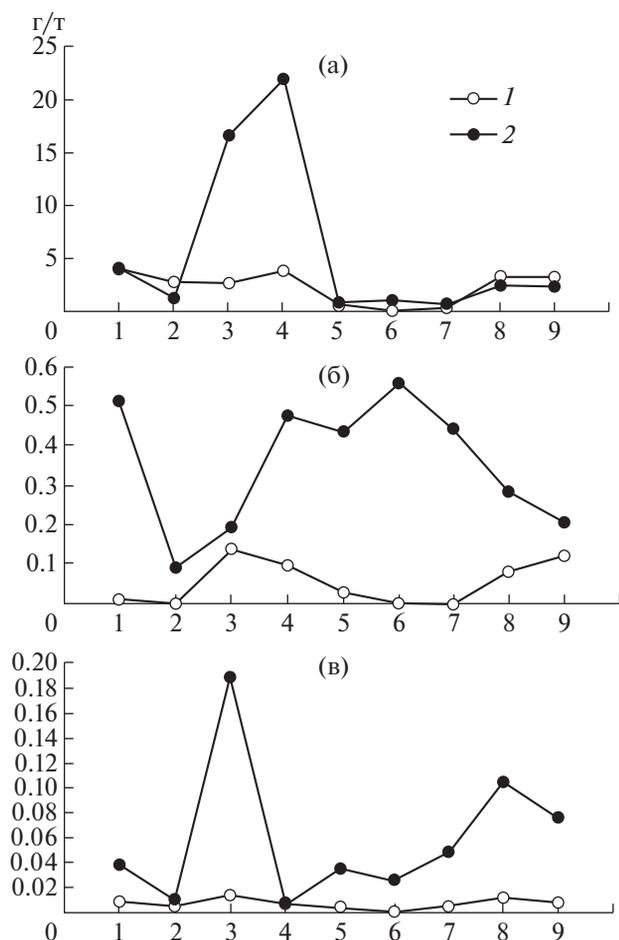


Рис. 3. Содержание Ge (а), Ag (б), Re (в) в пробе в целом (1 – валовый анализ) и в субмикронной фракции углей (2). На абсциссе – номер месторождения в табл. 2: 1, 2, 3 – Ерквецкое месторождение; 4, 5 – Ушумунское месторождение; 6, 7 – Мухенское месторождение; 8, 9 – Хурмулинское месторождение.

выполнены в Центральной лаборатории ФГБУ ВСЕГЕИ.

Данные по содержанию химических элементов в СМФ углей, приведенные в табл. 4, показывают, что ряд микроэлементов действительно концентрируется в субмикронной фракции углей по сравнению с валовым анализом угольных проб. На рис. 1–4 графически показаны содержания некоторых химических элементов в общей пробе (валовый анализ) и в СМФ.

Литий, цинк, хром, серебро, рений и скандий (рис. 1–3) в разной степени концентрируются в СМФ всех проб, а свинец, уран, лантан не показывают этого эффекта ни в одной из них (рис. 4). Для большинства же микроэлементов характер поведения зависит от месторождения, хотя может меняться и в пределах месторождения для проб с разным показателем зольности. Так, концентрирование сурьмы в субмикронной фракции в боль-

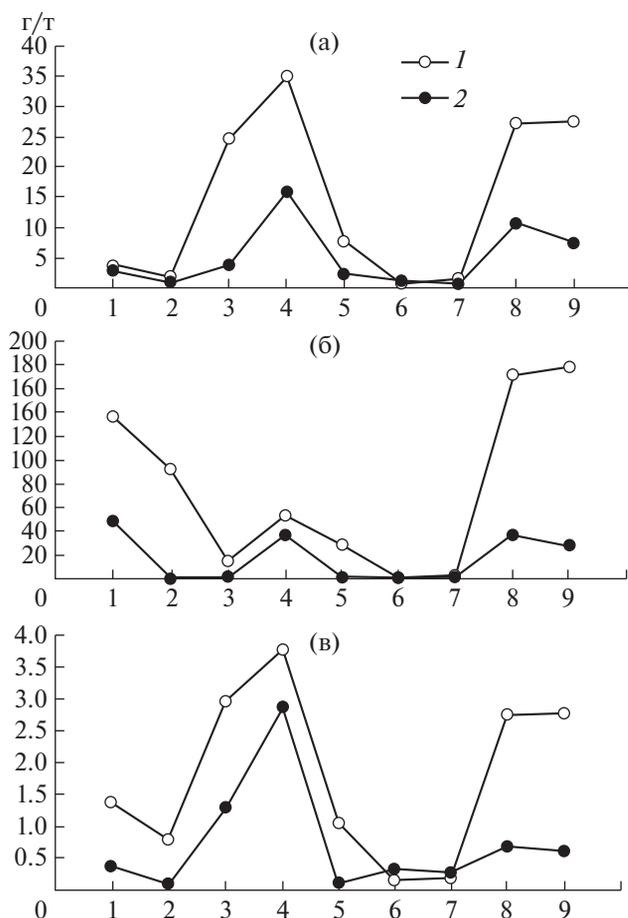


Рис. 4. Содержание Pb (а), La (б), U(в) в пробе в целом (1 – валовый анализ) и в субмикронной фракции углей (2). На абсциссе – номер месторождения в табл. 2: 1, 2, 3 – Ерквецкое месторождение; 4, 5 – Ушумунское месторождение; 6, 7 – Мухенское месторождение; 8, 9 – Хурмулинское месторождение.

шей степени наблюдается для одной из проб Ушумунского месторождения, в пробах других месторождений этот эффект отсутствует (рис. 1).

Чтобы количественно оценить степень обогащения субмикронной фракции микроэлементами, был рассчитан коэффициент обогащения K , равный отношению содержания элемента в СМФ к его валовому содержанию. Значение K , меньшее 1, означает обеднение СМФ, а большее 1 – обогащение (табл. 5).

Значения $2 > K > 1$, в общем, не представляют большого практического интереса, поэтому рассмотрим только те элементы, для которых $K > 2$. Из табл. 5 видно, что с понижением зольности углей, в целом, растет не только K , но и количество элементов, накапливающихся в СМФ. Особенно высокие значения K выявлены для низкзольных проб Мухенского месторождения: они достигают значений десятков единиц для V, Co, Ni, Zn, Ge, Rb, Sr, Cs, Ba, Ta, Re, 100–300 – для Li, Be, Sc, Cr,

Таблица 5. Коэффициенты накопления химических элементов в субмикронных фракциях углей Дальнего Востока (выделены $K > 2$)

Зольность, %	Месторождение								
	Хурмулинское		Ушумунское		Ерковецкое (Зап.)			Мухенское	
	Коэффициент накопления								
	Шифр пробы								
	Х-6	Х-11	У-30	У-56	3727-53	3727-59	3255к-49	М-2	М-4
	44.7	38.7	68.5	11.1	13.5	10.8	32.9	1.64	4.36
Li	2.95	3.29	2.35	28.00	29.64	26.21	2.49	386.55	136.16
Be	0.68	0.51	1.44	3.60	0.62	0.59	1.69	223.06	28.48
Sc	5.09	4.62	5.50	28.88	18.29	8.76	4.94	253.25	100.63
V	0.50	0.47	1.49	1.96	2.12	1.45	3.49	10.68	1.73
Cr	2.89	3.10	2.39	19.51	11.39	6.12	2.93	267.22	46.78
Co	0.43	0.54	1.05	0.83	1.03	2.87	3.70	23.27	2.51
Ni	0.37	0.36	1.09	1.19	1.77	1.39	2.57	13.05	2.42
Cu	0.67	0.50	1.75	1.12	3.49	0.71	1.12	5.71	2.02
Zn	14.05	6.22	1.91	187.15	69.35	9.50	3.19	76.22	18.32
Ga	0.43	0.37	0.87	0.46	0.58	0.49	0.26	3.15	1.40
Ge	0.79	0.76	5.79	1.40	1.02	0.48	6.19	12.64	1.78
Rb	0.53	0.48	0.78	1.74	9.69	9.81	0.80	51.04	13.64
Sr	1.15	0.97	0.89	0.27	4.50	7.58	5.34	53.87	15.44
Y	0.15	0.12	0.55	0.09	0.21	0.02	0.35	1.57	0.68
Zr	0.28	0.26	0.77	0.57	0.20	0.19	0.37	6.64	0.88
Nb	0.45	0.41	0.66	0.49	0.68	0.53	0.40	2.49	0.50
Mo	0.64	0.61	24.36	3.05	2.07	0.45	1.94	0.97	1.82
Ag	3.47	1.70	5.00	14.50	44.42	944.23	1.40	555.94	441.48
Cd	1.85	0.87	1.21	19.14	49.77	5.16	0.82	106.48	27.73
Sn	0.93	0.89	1.06	3.76	3.21	0.00	0.60	39.00	38.22
Sb	2.16	1.61	6.57	1.65	2.02	0.54	1.56	7.45	0.63
Cs	0.53	0.41	0.75	0.92	6.46	8.80	0.24	21.57	7.74
Ba	1.67	0.96	0.60	1.27	8.79	1.00	2.70	17.19	5.60
La	0.22	0.16	0.69	0.05	0.36	0.00	0.08	2.15	1.15
Ce	0.27	0.20	0.69	0.05	0.35	0.00	0.10	1.48	0.51
Pr	0.22	0.16	0.64	0.05	0.40	0.01	0.10	1.21	0.47
Nd	0.21	0.17	0.64	0.04	0.38	0.00	0.15	1.20	0.75
Sm	0.18	0.13	0.67	0.06	0.29	0.00	0.14	0.21	0.25
Eu	0.18	0.18	0.64	0.17	0.36	0.01	0.25	2.92	0.36
Gd	0.22	0.17	0.70	0.04	0.31	0.01	0.29	0.77	0.34
Tb	0.20	0.16	0.63	0.11	0.26	0.01	0.27	4.90	0.89
Dy	0.17	0.14	0.64	0.05	0.26	0.01	0.24	0.59	0.44
Ho	0.16	0.13	0.71	0.03	0.17	0.02	0.35	0.21	0.32
Er	0.15	0.13	0.57	0.09	0.23	0.02	0.39	1.38	0.49
Tm	0.20	0.18	0.67	0.49	0.20	0.04	0.46	7.13	3.02
Yb	0.17	0.14	0.58	0.08	0.18	0.02	0.57	1.74	0.54
Lu	0.20	0.14	0.64	0.23	0.18	0.03	0.61	0.59	0.79
Hf	0.22	0.19	0.61	0.59	0.35	0.14	0.44	5.10	0.65
Ta	0.51	0.46	0.79	1.97	1.33	0.90	0.41	46.08	7.47
W	0.60	0.39	2.57	1.90	1.50	0.57	1.44	1.26	0.34
Re	8.73	9.32	1.10	7.88	4.62	1.92	13.56	18.11	10.35
Pb	0.39	0.27	0.45	0.31	0.73	0.58	0.16	1.66	0.57
Th	0.24	0.18	0.79	0.08	0.29	0.02	0.20	1.62	1.11
U	0.25	0.22	0.76	0.09	0.27	0.12	0.44	2.23	1.45

Таблица 6. Содержание благородных металлов в субмикронных фракциях углей, г/т

Шифр пробы	Ag	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt	Au
3727-53	0.512	0.574	0.117	0.312	0.039	0.077	0.289
3727-59	0.092	0.152	0.054	0.135	0.010	0.010	0.016
3255k-49	0.194	0.081	0.058	0.219	0.014	0.030	0.065
У-30	0.475	0.117	0.040	0.614	0.008	0.023	0.109
У-56	0.436	0.160	0.081	<0.001	0.036	<0.001	0.115
М-2	0.556	0.230	0.140	0.377	0.015	0.029	0.165
М-4	0.441	0.515	0.126	0.246	<0.001	0.041	0.327
Х-6	0.284	0.133	0.059	0.418	0.018	0.027	0.048
Х-11	0.207	0.189	0.043	0.248	0.020	<0.001	0.036

Сд и порядка 500 – для Ag. Особое значение имеет анализ проб на содержание золота и платиноидов. Результаты анализа СМФ на них приведены в табл. 6.

И если в валовом анализе значения благородных металлов оказываются ниже предела обнаружения (см. табл. 3 для Au, Pd, Pt), то в субмикронной фракции они уже в несколько раз или порядков выше предела обнаружения. Но в таком

случае (для Au, Pd, Pt) рассчитать *K* накопления, разумеется, не представляется возможным. Однако можно рассчитать коэффициенты корреляции для пар элементов: они оказались равными 72% для пар Ag–Au и Rh–Ru.

Еще одним важным моментом является вопрос о степени извлечения элемента в СМФ из пробы угля. При расчете учитывается количество субмикронной фракции (ее процентное содержание) и концентрация элемента. Оказалось, что степень извлечения для большинства химических элементов весьма незначительна. В эту группу входят все редкоземельные элементы, U, Hf, Zr, Nb, Y, Ga, Pb – процент их извлечения меньше единицы; не выше, чем на 5% извлекаются водой Co, Ni, V, Ge, Sb, Ba. Элементы, процент извлечения которых оказался выше пяти, приведены в табл. 7.

Следует отметить, что для обеих проб Хурмулинского месторождения только два элемента оказались в этой таблице: Zn (9.27% для Х-6) и Re (5.76–6.43%). Извлечение других элементов идет по-разному и может достигать 50% для Sc и Cr (проба М-2), 62% – для Zn (проба У-56), 73% – для Li (проба М-2) и 100% – для Ag (пробы 3727-59, М-2, М-4). Наибольший процент извлечения

Таблица 7. Степень извлечения химических элементов в субмикронную фракцию проб углей

Шифр пробы	Зольность	СМФ в угле (порode)	Степень извлечения элемента в СМФ из угля, %					
	%		Li	Be	Sc	Cr	Zn	Rb
3727-53	13.5	0.3	8.89		5.49		20.81	
3727-59	10.8	1.15	30.14		10.07	7.04	10.92	11.28
3255k-49	32.9	0.87						
У-30	68.5	0.75						
У-56	11.1	0.33	9.24		9.53	6.44	61.76	
М-2	1.64	0.19	73.44	42.38	48.12	50.77	14.48	9.70
М-4	4.36	0.21	28.59	5.98	21.13	9.82		
Х-6	44.7	0.66					9.27	
Х-11	38.7	0.69						
Шифр пробы	Степень извлечения элемента в СМФ из угля, %							
	Sr	Mo	Ag	Cd	Sn	Cs	Ta	Re
3727-53			13.33	14.93				
3727-59	8.71		100.0	5.93		10.12		
3255k-49	5.00							11.80
У-30		18.27						
У-56			5.00	6.32				
М-2	10.23		100.0	20.23	12.96		8.76	5.00
М-4			92.71	5.82	8.03			
Х-6								5.76
Х-11								6.43

микроэлементов показывают малозольные пробы Мухенского месторождения, особенно М-2: в субмикронную фракцию на 73% извлекается Li, на 42% – Be, на 48% – Sc, 50% – Cr, 100% – Ag, а также в значительных количествах – Zn, Rb, Cd, Ta, Sn, Sc.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Количество субмикронной фракции в исследованных пробах: Ерковецкого (изучено три пробы), Ушумунского (две пробы), Хурмулинского (две пробы) и Мухенского (две пробы) месторождений составляет от 0.2 до 1.2%.

2. Элементы, присутствующие в пробах бурых углей в низких и сверхнизких концентрациях, концентрируются в наиболее тонкой фракции пробы, размер частиц которой меньше 1 мкм (в субмикронной фракции).

3. В субмикронных фракциях происходит концентрирование редких и рассеянных элементов – Sc, Ag, Re, Au, Pt и Pd, а также элементов, образующих растворимые в воде соли, – Zn, Li и некоторых др.

4. Степень извлечения в СМФ для большинства химических элементов весьма незначительна. В эту группу входят все редкоземельные элементы, U, Hf, Zr, Nb, Y, Ga, Pb – процент их извлечения меньше единицы; не больше, чем на 5% извлекаются водой Co, Ni, V, Ge, Sb, Ba. Однако степень извлечения некоторых химических элементов (Ag, Li, Zn, Sc, Cr) только этим методом достигает 30–100%. В значительных или заметных (более 5%) количествах извлекаются Rb, Cd, Ta, Sn, Re. Таким образом, можно сделать предположение, что в малозольных пробах углей элементы Ag, Li, Zn, Sc, Cr находятся преимущественно в органическом веществе (особенно Ag), а Rb, Cd, Ta – в значительной степени.

5. Степень извлечения микроэлементов из угля в СМФ явно зависит от зольности пробы (и распределения химических элементов в органоминеральной матрице): из высокозольных углей (пробы 3255к-49, X-6, X-11) и углистой породы (проба У-30) извлечения микроэлементов из угля в СМФ практически не происходит. Исключение составляет Mo: извлечение в СМФ из У-30 оказалось равным 18.27%; коэффициент обогащения в СМФ – 24.36. Редкоземельные элементы, Hf, W, U, Th, Ga в субмикронную фракцию практически не извлекаются. Исключением являются Ga, Eu,

Tb, Tm, Hf в исключительно малозольной ($A^d = 1.64\%$) угольной пробе Мухенского месторождения.

С учетом изложенного представляется возможным создание технологий последовательного извлечения (и разделения) элементов из углей водой с последующим озолением и получением концентрата не извлекаемых в субмикронную фракцию элементов (редкоземельных и др.). Концентрат РЗМ с целью извлечения указанных элементов должен обрабатываться далее методами кислотного выщелачивания.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-17-00004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Ценные элементы-примеси в углях. Екатеринбург: Наука УрО РАН, 2006. 538 с. ISBN 5-7691-1698-6.
2. Шницрт М.Я., Рашевский В.В. Микроэлементы горючих ископаемых. М.: Изд-во “Кучково поле”. 2010. 383 с. (Библиотека горного инженера. Т. 5. Кн. 4). ISBN 978-5-9950009-1-4.
3. Вялов В. И., Ларичев А. И., Кузванова Е. В., Богомолов А.Х., Гамов М.И. // Региональная геология и металлогения. 2012. № 51. С. 96.
4. Арбузов С.И. // Изв. Томск. политехн. ун-та. 2007. Т. 311. № 1. С. 77.
5. Неженский И.А., Вялов В.И., Мирхалева Н.В., Чернышев А.А. // Региональная геология и металлогения. 2013. № 54. С. 99.
6. Dai S., Finkelman R.B. // Intern. J. Coal Geology. 2018. V. 186. P. 155. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.06.005>
7. Угольная база России. Т. V. Кн. 1. Угольные бассейны и месторождения Дальнего Востока (Хабаровский край, Амурская область, Приморский край, Еврейская АО). М.: ЗАО “Геоинформмарк”. 1997. 371 с. ISBN 5-900357-15-5.
8. Олейникова Г. А., Панова Е. Г., Шишлов В. А., Русанова Л. И. Нанотехнологический способ определения наличия и количественного содержания редких и рассеянных химических элементов в горных породах, рудах и продуктах их переработки. Пат. 2370764 РФ // Б.И. 2009. № 29. 14 с.
9. Олейникова Г.А., Кудряшов В.Л., Вялов В.И., Фадин Я.Ю. // ХТТ. 2015. № 2. С. 51. DOI: 10.7868/S0023117715020097 [Solid Fuel Chemistry, 2015, Vol. 49, No. 2, pp. 109–116. DOI: 10.3103/S0361521915020093]