

УДК 550.42:552.57

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) В УГЛЯХ СЕВЕРНОЙ АЗИИ (обзор)¹

© 2019 г. С. И. Арбузов^{1,*}, Р. Б. Финкельман^{2,**}, С. С. Ильенко^{1,***},
С. Г. Маслов¹, А. М. Межибор¹, М. Г. Блохин³

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050 Томск, Россия

² Техасский университет в Далласе, 75080, Ричардсон, Техас, США

³ ФГБУН Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, 690022 Владивосток, Россия

* e-mail: siarbuzov@mail.ru

** e-mail: bobf@utdallas.edu

*** e-mail: ilenokss@tpu.ru

Поступила в редакцию 16.04.2018 г.

После доработки 12.07.2018 г.

Принята к публикации 24.10.2018 г.

Выполнено исследование форм лантаноидов (La, Ce, Sm, Eu, Yb, Lu) в углях различных месторождений Сибири, Дальнего Востока, Казахстана и Монголии с использованием метода селективной экстракции органических веществ и методики ступенчатой деминерализации угля. Изучены групповые составляющие бурого угля (битумы, гуминовые вещества и остаточный уголь). Выполнено селективное выщелачивание РЗЭ из бурого и каменного угля ацетатом аммония, концентрированными HCl, HF и 10%-ной HNO₃. Установлено, что на ранних стадиях углеобразовательного процесса в бурых углях основная масса РЗЭ связана с органическим веществом. Основным носителем и концентратом РЗЭ на буроугольной стадии являются гуминовые вещества. Минеральное вещество в буром угле играет второстепенную роль в накоплении лантаноидов. В аномально обогащенных лантаноидами бурых углях форма нахождения РЗЭ такая же, как и в углях с рядовым содержанием. В редкометалльных углях на контакте с пирокластикой может преобладать минеральная форма нахождения. В зрелых углях каменноугольной стадии роль минеральных фаз в концентрировании РЗЭ значительно возрастает. За счет высвобождающихся при углефикации металлов в связи с преобразованием гуминовых веществ формируются аутигенные минералы. В слабометаморфизованном каменном угле значительная часть РЗЭ все еще находится в составе органических комплексов, возможно, образуются неустойчивые минеральные формы. Они легко извлекаются концентрированной HCl. При окислении таких углей в природных условиях основная масса лантаноидов фиксируется в регенерированных гуминовых кислотах. Установлено, что при повышении степени угольного метаморфизма возрастает роль новообразованных минералов в накоплении РЗЭ. В процессе углефикации в направлении торф–бурый уголь–каменный уголь–антрацит одновременно с преобразованием органического вещества происходит изменение форм нахождения La, Ce, Sm, Eu, Yb, and Lu от преимущественно органических соединений до преимущественно минеральных. Среди минеральных форм РЗЭ в углях преобладают разнообразные фосфаты (монацит, крадаллит, ксенотим, гойяцит, флюренсит), встречаются карбонаты (бастнезит, паризит, синхизит) и недиагностируемые минеральные фазы сложного состава. Кроме того, лантаноиды отмечены в составе различных акцессорных минералов в виде изоморфных примесей.

Ключевые слова: уголь, редкоземельные элементы, формы нахождения, органические соединения, аутигенные минералы, трансформация форм нахождения

DOI: 10.1134/S002311771901002X

ВВЕДЕНИЕ

Формы нахождения химических элементов – важный показатель условий образования угля, природы формирования в нем геохимических аномалий, а также важный фактор, определяю-

щий технологию извлечения ценных элементов-примесей из углей и углеотходов. Проблема заключается не только в сложности распознавания отдельных форм нахождения элементов, но и в необходимости оценки соотношения (баланса) разных форм в конкретных типах угля. Определение форм нахождения особенно важно для редкоземельных элементов, интерес к которым в углях

¹ Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-17-00004).

в последнее время существенно возрос в связи с высоким спросом на эти металлы [1–4].

До последнего времени в литературе доминировали представления о том, что основная масса РЗЭ в углях сосредоточена в неорганических соединениях, главным образом в сорбированном виде на минералах глин, в качестве изоморфной примеси в различных минералах и в составе редкоземельных фосфатов и алюмофосфатов [5–15]. Расчеты, выполненные в [5] для карбонового пласта Вайнсбург (Западная Вирджиния) и основанные на данных электронно-микроскопического исследования, показали, что микровключенные (1–2 мкм) редкоземельных фосфатов (монацит, ксенотим) и алюмофосфатов (минералы группы крандаллита) в состоянии обеспечить 100%-ное валовое содержание лантаноидов в этом угле. Исследование бурых углей Техаса показало, что немногим более 10% от суммарного количества РЗЭ связано с органическим веществом, а остальное – с минеральным.

В более поздних исследованиях форм нахождения РЗЭ в углях авторы работы [16] рассчитали, что в каменных углях 70% легких РЗЭ (La, Ce, Nd and Sm) и Y содержались в фосфатах, 20% – в глинах и 10% – в карбонатах и органике. В то же время 50% тяжелых РЗЭ связаны с глинистыми минералами, 25% – с фосфатами и 25% – с карбонатами и органическим веществом. Одновременно с этими представлениями о формах нахождения РЗЭ высказывались предположения о возможности их накопления в органическом веществе, которые основывались на косвенных данных о распределении лантаноидов в углях и на ограниченных экспериментальных исследованиях по сорбции отдельных лантаноидов торфом, гумусовыми кислотами и углем [17–27]. Появились убедительные экспериментальные данные о концентрировании в бурых углях значительной части РЗЭ в органическом веществе в неминеральной форме в виде прочных комплексов с гуминовыми кислотами [18, 28, 29].

Практическим подтверждением этих экспериментов стали результаты изучения двух проб редкометалльных бурых углей палеогенового возраста Дальнего Востока [30, 31]. Исследования показали, что в изученных металлоносных углях от 78 до 88% лантаноидов содержится в гуминовом веществе (в комплексных гуматах) и лишь 11–22% – в минеральной форме [31]. Эти выводы подтверждены и результатами изучения редкометалльных углей Павловского месторождения методом *ICP MS* с лазерной абляцией. В исследованных пробах витринита концентрации РЗЭ в несколько раз превышают их содержание в минеральном веществе угля [32]. Поскольку авторы распространяют свои выводы исключительно на редкометалльные бурые угли, отмечая при этом,

что “в обычных углях РЗЭ сосредоточены главным образом в минеральных веществах” [31, стр. 91], необходимо провести представительные исследования для других типов редкометалльных углей, а также для углей с рядовым содержанием РЗЭ.

Такие разнообразные и, на первый взгляд, противоречивые сведения о формах нахождения РЗЭ в углях различных месторождений требуют детального анализа природы этих различий и указывают на необходимость разработки моделей накопления РЗЭ в палеоторфе, механизмов их перераспределения в процессах углефикации с целью установления закономерностей изменения форм нахождения РЗЭ в процессе формирования угольных месторождений. Необходимо оценить роль минерального и органического вещества, а также подвижных форм РЗЭ по всей цепочке формирования угля: торф–бурый уголь–каменный уголь–антрацит и на этой основе разработать общие контуры модели изменения форм нахождения РЗЭ в процессе углефикации. В настоящей работе сделана попытка обобщения полученных авторами представительных данных по формам нахождения лантаноидов во всей эволюционной цепочке: в торфах, бурых и каменных углях различных месторождений Северной Азии.

Коллекция образцов для исследования представлена углями из различных угольных месторождений Сибири, Российского Дальнего Востока, Монголии и Казахстана (рис. 1). Основной задачей набора такого разнообразия образцов углей был подбор репрезентативной выборки, представляющей угли различного возраста, разной степени углефикации с различным содержанием РЗЭ.

ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Все пробы были отобраны из угольных пластов в угольных разрезах. Масса каждой пробы составляла от 1 до 2 кг. Состав проб охарактеризован в табл. 1 и 2, где приведены угли, из которых были экстрагированы битумы, гуминовые и фульвокислоты. Бурые угли позволяют выделить из них различные типы органического вещества (битумы, гуминовые и фульвокислоты), связанное органическое вещество и минеральную фазу без деструкции органических молекул и без разрушения минеральных фаз. Такие исследования возможны только в углях низкой стадии метаморфизма (бурых углях). В каменных углях и антрацитах выделение фракций органического вещества без его деструкции невозможно.

Сумма семи изученных РЗЭ (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, и Lu) в пробах варьируется от 6.2 до 2100 г/т, охватывая весь основной интервал содержания этих элементов в природных углях, а



Рис. 1. Изученные угольные месторождения на территории Северной Азии: 1 – Талду-Дюргунское, 2 – Райчихинское, 3 – Тарбагатайское, 4 – Адун-Чулун, 5 – Баганур, 6 – Харанорское, 7 – Латынцевское, 8 – Итатское, 9 – Сарыкольское, 10 – Талдыкольское, 11 – Азейское, 12 – Сайхан-Ово, 13 – Черногорское, 14 – Таловское, 15 – Березовское, 16 – Изыхское, 17 – Сибиргинское, 18 – Мугунское, 19 – Реженское, 20 – Тисульское (разрез Кайчакский), 21 – Горловский бассейн, 22 – Фатьянихинское, 23 – Урупское, 24 – Ловинское.

зольность изменяется от 3.5 до 40.9%. Марки углей изменяются от бурых (Б2) до длиннопламенных. Как известно, угли марки Д не содержат сколько-нибудь значимых количеств извлекаемых гуминовых кислот. Эти угли были отобраны на Черногорском месторождении Минусинского бассейна для оценки роли остаточных гуминовых кислот в концентрировании РЗЭ. Каменные угли месторождения Сайхан-Ово (Монголия) подвергаются выветриванию (окислены в природных условиях) и отличаются высоким выходом гуминовых кислот. Изменение форм нахождения РЗЭ в процессе окисления угля под воздействием кислородных вод рассмотрено также на примере углей месторождения Адун-Чулун (Монголия), Итатского (Канско-Ачинский бассейн) и Азейского (Иркутский бассейн) месторождений. Представлены пробы угля, не подвергнутого выветриванию, и выветрелые (окисленные с участием грунтовых вод) угли с большой долей регенерированных гуминовых кислот. Образцы этих уг-

лей были отобраны с целью оценить влияние регенерированных гуминовых кислот на накопление РЗЭ. Пробы отобраны из бурогоугольных месторождений разного геологического возраста, сформированных в разных геологических условиях (табл. 1 и 2).

В табл. 2 представлена информация о восьми образцах, исследованных методом селективного выщелачивания с помощью ацетата аммония, концентрированных HCl и HF кислот [33]. Они отобраны из угольных месторождений различного геологического возраста (от палеогена до нижней перми), различной степени углефикации (от незрелых бурых углей марки Б1 до каменных углей марки К), различной зольности и с различным содержанием РЗЭ. Сумма семи изученных лантаноидов (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, и Lu) в этих углях колеблется от 9.0 до 148.5 г/т, а зольность – от 5.8 до 23.7%. Две пробы угля марки Б1 (Реженское и Таловское месторождения) представляют угли палеогенового возраста Западно-Сибирско-

Таблица 1. Содержание РЗЭ, зольность и марка исходных проб угля, использованного для экстракции органических веществ

Угольное месторождение, регион	Возраст	Шифр образца	A^d , %	Марка	Содержание элементов, г/г*								
					La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	сумма	
Талду-Дюргун, Зап. Сибирь	Pg	98-49	15.1	Б2	4.4	6.0	0.95	0.29	0.17	1.0	0.14	13.0	
Райчихинское, Дальний Восток	Pg	Рай-9	16.4	Б2	38.5	67.3	9.0	1.58	1.43	5.0	0.77	123.6	
		Рай-12	21.0	Б2	32.4	43.0	3.6	0.68	0.54	2.2	0.32	82.7	
		Рай-22-1	7.5	Б2	5.1	13.1	1.0	0.18	0.14	0.57	0.07	20.2	
		Рай-27	9.1	Б2	8.9	13.8	1.5	0.25	0.19	0.76	0.05	25.5	
		Рай-30	9.9	Б2	4.4	9.7	0.76	0.10	0.08	0.45	0.06	15.6	
Тарбагатайское, Вост. Сибирь.	K ₁	Тиг-9	8.6	Б2	3.7	9.4	0.71	0.14	0.10	0.44	0.07	14.6	
		Тиг18	11.9	Б2	4.0	11.4	0.74	0.16	0.12	0.46	0.08	17.0	
Адун-Чулун, Монголия	K ₁	А-Ч-1	6.3	Б2	5.3	14.2	0.95	0.19	0.19	0.34	0.05	21.2	
		А-Ч -2	13.1	Б2	4.2	11.3	0.85	0.23	0.21	0.38	0.08	17.3	
		А-Ч -3	9.2	Б2	3.5	21.0	1.0	0.21	0.14	0.61	0.12	26.6	
		А-Ч -4	11.4	Б2	3.7	13.4	0.43	0.09	0.13	0.28	0.04	18.1	
		А-Ч -5	17.9	Б2	46.6	146	4.1	1.59	1.69	4.56	0.62	205.2	
		А-Ч -6	40.9	Б2	727	1033	145	29.8	30.8	119	16.2	2100.8	
		А-Ч -8	17.3	Б2	13.7	79.8	—	0.84	1.1	3.1	0.63	99.2	
		Баганур, Монголия	K ₁	Б-1	9.5	Б2	3.3	8.9	0.82	0.11	0.16	0.45	0.05
Харанорское, Вост. Сибирь	K ₁	Хар-15	10.0	Б2	4.9	11.3	1.1	0.17	0.17	0.81	0.15	18.6	
		Хар -17	7.2	Б2	3.6	10.0	0.15	0.07	0.08	0.18	0.06	14.1	
Харанорское, Вост. Сибирь	K ₁	Хар -20	5.0	Б2	1.6	4.3	0.13	0.04	0.02	0.10	0.02	6.2	
		Латынцевское, Вост. Сибирь	J ₂	437	Б2	7.0	10.4	1.19	1.22	1.43	3.66	0.99	25.9
		Итатское, Зап. Сибирь	J ₂	06-4	8.7	Б2	14.8	32.9	3.4	1.21	1.30	5.40	0.86
06-20	20.4			Б2	26.4	50.5	2.5	0.77	0.80	3.1	0.46	84.5	
Сарыкольское, Казахстан	J ₁₋₂	С-8	8.6	Б3	7.7	16.1	1.77	0.5	0.29	0.76	0.10	27.2	
		С-12	14.1	Б3	6.3	16.1	1.85	0.54	0.37	1.04	0.14	26.3	
		С-15	24.2	Б3	8.5	21.7	2.38	0.72	0.38	1.49	0.24	35.4	
Талдыкольское, Казахстан	J ₁₋₂	Т-6	22.6	Б3	10.3	27.2	2.0	1.05	0.70	2.37	0.34	44.0	
		Т-8	11.1	Б3	7.9	21.4	3.2	0.62	0.47	1.17	0.18	34.9	
		Т-12	16.2	Б3	8.9	22.4	2.5	0.68	0.42	1.38	0.20	36.5	
		Т-15	26.5	Б3	12.4	29.0	2.9	0.80	0.59	1.96	0.29	47.9	
Азейское, Вост. Сибирь	J ₂	Аз-41-09	14.3	Б3	87.1	173	14.0	3.1	2.1	5.4	1.60	286.3	
		Аз-31-09	5.2	Б3	13.9	25.9	3.0	0.76	0.68	2.4	0.32	47.0	
		Аз-29-09	9.6	Б3	34.5	60.0	5.5	1.3	0.91	2.4	0.31	104.9	
		Аз-19-09	11.9	Б3	21.9	39.9	4.7	1.1	0.83	2.7	0.42	71.6	
Мугунское, Вост. Сибирь	J ₂	Мг-21-09	9.2	Б3	5.4	19.1	2.2	0.30	0.45	1.18	0.36	29.0	
Черногорское, Вост. Сибирь	C ₂	2046Д	4.3	Д	2.7	4.3	0.72	0.43	0.30	1.6	0.39	10.4	
Сайхан-Ово, Монголия	J ₁₋₂	СО-08-1	19.4	СС	29.4	53.3	4.89	1.5	0.54	2.12	0.22	92.0	
		СО-08-3	5.9	СС	4.1	11.7	1.16	0.39	0.17	0.58	0.11	18.2	
		СО-08-5	3.5	СС	9.6	17.4	2.62	0.37	0.18	0.60	0.06	30.8	

* Определено методом ИНАА.

Таблица 2. Содержание РЗЭ, зольность и марочный состав исходных проб угля, подвергнутых селективному выщелачиванию

Месторождение	Возраст	Шифр образца	A ^d , %	Марка угля	Содержание элементов, г/т *							
					La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	сумма
Реженское, Зап. Сибирь	Pg	P-1	15.6	Б1	17.8	37.5	5.5	1.1	0.64	2.9	0.60	66.0
Таловское, Зап. Сибирь	Pg	Том-1	23.7	Б1	20.5	38.3	4.6	1.0	0.57	1.8	0.27	67.0
Талду Дюргун, Зап. Сибирь	Pg	98-49	14.3	Б2	3.8	6.6	1.1	0.24	0.20	0.83	0.15	12.9
Итатское, Зап. Сибирь	J ₂	БУ-953	5.8	Б2	2.4	5.1	0.67	0.22	0.18	0.36	0.09	9.0
Березовское, Зап. Сибирь	J ₂	64-02	15.7	Б2	11.6	29.8	9.1	3.5	3.0	8.9	2.0	67.9
Изыхское, пласт XXXнп, Вост. Сибирь	P ₂	99-129	16.8	Д	49.6	80.4	8.8	1.1	1.2	6.2	1.2	148.5
Сибиргинское, пласт I, Кузбасс, Зап. Сибирь	P ₁	О301	6.4	К	5.9	9.4	0.92	0.38	0.34	0.84	0.13	17.9
Сибиргинское, пласт IV-V, Kuzbass, Зап. Сибирь	P ₁	157-02	8.7	К	21.6	44.7	2.9	0.45	0.3	1.2	0.16	71.3

* Определено методом нейтронно-активационного анализа (ИНАА).

го бассейна. Угли марки Б2 представлены палеогеновыми углями Талду-Дюргунского месторождения (юг Западной Сибири) и углями средней юры Канско-Ачинского бассейна (Итатское и Березовское месторождения). Угли раннепермского возраста представлены углями марки Д, опробованными в Изыхском месторождении Минусинского бассейна, и углями марки К Сибиргинского месторождения Кузбасса.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Исследование связи РЗЭ с органическим веществом угля. Для исследования роли органического и минерального вещества в концентрировании лантаноидов использованы методики разделения бурого угля на групповые составляющие. Для этой цели было исследовано 24 пробы угля марки Б2, 11 проб угля марки Б3, одна проба марки Д и три пробы окисленных каменных углей (табл. 1).

Формы нахождения РЗЭ изучены с применением комплекса методов. Из бурых углей экстрагировались битумы и гуминовые кислоты. Извлечение гуминовых веществ из бурых углей выполнено в соответствии с ГОСТ 9517–94, а битумов – по ГОСТ 10969–87. Битумы извлекались путем экстракции из исходной пробы бензолом и спирто-толуольным раствором. Нерастворимый остаток подвергался воздействию 1%-ного раствора NaOH на кипящей водяной бане в течение 2 ч при достижении температуры 100°C. После обработки получали раствор смеси гуматов Na. Добавление соляной кислоты обуславливало замещение ионов Na⁺ ионами H⁺ и выпадение в осадок гуминовых кислот. Фульвокислоты при этом остава-

лись в растворе. Раствор выпаривали для дальнейшего изучения. Для отдельных проб было выполнено извлечение гуминовых веществ (сумма свободных гуминовых кислот и гуматов) с использованием пирофосфата натрия (Na₄P₂O₇ · 10H₂O).

Во всех групповых составляющих бурого угля исследовано содержание La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb и Lu и выполнены балансовые расчеты. Выделенные фракции изучались методом инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) в ядерно-геохимической лаборатории (ЯГЛ) кафедры геоэкологии и геохимии Национального исследовательского Томского политехнического университета (ТПУ) (аналитик А.Ф. Судыко). Облучение проб потоком нейтронов выполнено на исследовательском ядерном реакторе ИРТ-Т физико-технического института ТПУ. Контроль качества осуществляли параллельным исследованием исходной пробы и ее зольного остатка, полученного при озолении пробы при 550 и 800°C, а также путем использования стандартных образцов сравнения [34].

Дополнительно изучен полный спектр лантаноидов во фракциях группового состава углей Азейского месторождения методом ICP MS. Анализ выполнен в аналитической лаборатории ДВГИ ДВО РАН (аналитик Н.В. Зарубина) и в химико-аналитическом центре “Плазма” (аналитик Н.В. Федюнина). Сопоставление результатов этих двух методов измерения содержания РЗЭ показало удовлетворительные результаты [35].

Исследование минерального вещества. Проведены эксперименты по химической деминерализации восьми проб угля разного марочного состава

(табл. 2) по стандартной методике с применением ацетата аммония, разбавленных и концентрированных кислот (HCl , HF и HNO_3) [5].

Дублирующие 5-граммовые образцы угля, измельченные до 60 меш, последовательно выщелачивали при комнатной температуре сначала в 35 мл 1*N* раствора ацетата аммония ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$), затем 3*N* соляной кислоты (HCl), а потом и концентрированной фтористоводородной кислотой (HF , 48%) в 50 мл полипропиленовой пробирке. Каждую пробирку встряхивали в течение 18 ч с помощью моторизованного шейкера. Поскольку в ходе некоторых процедур выщелачивания образуется газ, из-за разложения карбонатов, сульфидов и других минералов каждая пробирка была заключена в герметичный полиэтиленовый пакет. На заключительной стадии процесса остаточный материал (в основном частицы угля, свободные от минералов, и пирит) помещали в колбу Эрленмейера и встряхивали с 2*N* азотной кислотой (HNO_3) в течение 18 ч. Все полученные продукты, в том числе растворы, изучены на содержание лантаноидов.

Последовательность растворения была подобрана так, чтобы сорбированные катионы сначала удалялись ацетатом аммония. Катионы, связанные с карбонатами и моносulfидами, должны были затем удаляться HCl , а катионы, связанные с силикатами, должны были извлекаться HF . Кроме того, влияние HCl на органическое вещество приводит к гидролитическому разрушению $\text{C}-\text{O}-\text{Ln}$ -комплексов в гуматах с образованием растворимых LnCl_3 и к переводу РЗЭ в водный раствор [31]. Наконец, элементы, связанные с дисulfидами, удаляются с использованием HNO_3 . В этой процедуре не извлеченные в раствор катионы могут быть “сохранены” минеральными зернами, которые полностью инкапсулированы угольной матрицей. Также они могут быть представлены нерастворимыми устойчивыми минеральными фазами или связаны с органической матрицей.

Минеральные формы нахождения РЗЭ в отдельных пробах угля и золы угля изучались в Международном инновационном научно-образовательном центре “Урановая геология” кафедры геоэкологии и геохимии ТПУ на сканирующем электронном микроскопе “Hitachi S-3400N” с энергодисперсионным спектрометром “Bruker XFlash 4010”. Эта методика позволяет идентифицировать и визуализировать минеральные формы микронной и нанометровой размерности, а также определять их элементный состав. Исследовано более 100 образцов из различных месторождений Северной Азии. Изучались исходные угли и угольная зола, остаточный уголь после извлечения органических веществ, остаточный уголь по-

сле деминерализации, зола остаточного угля и зола гуминовых кислот.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ АНАЛИЗ

Выбранный комплекс аналитических методов позволяет с высокой надежностью оценить формы нахождения и условия концентрирования лантаноидов в углях.

Селективная экстракция органических соединений. Формы нахождения РЗЭ в торфах свидетельствуют о том, что их концентрирование в угле обусловлено ведущей ролью гидрогенного механизма [22, 23]. Независимо от источника поступления в бассейн угленакопления лантаноиды в условиях агрессивной среды торфяника в основной массе переходят в подвижную форму и в конечном итоге накапливаются в органическом веществе.

Формы нахождения РЗЭ в буром угле могут быть оценены из результатов селективной экстракции органических веществ из угля (битумов, гуминовых кислот и нерастворимого остатка) (табл. 3). Такие исследования были проведены на примере 35 проб бурого угля марки Б2 и Б3 из 11 угольных месторождений Сибири, Дальнего Востока России, Казахстана и Монголии и одного образца каменного угля с остаточными гуминовыми кислотами. Также были изучены три образца окисленного каменного угля с высоким выходом регенерированных гуминовых кислот из месторождения Сайхан-Ово (Монголия).

Анализ этих данных показал, что распределение лантаноидов по фракциям в разных месторождениях и даже в пределах одного месторождения достаточно неоднородно (табл. 3). Это хорошо видно на примере Райчихинского месторождения. Установлено отсутствие ясно выраженной зависимости баланса элементов от зольности исходной пробы. В углях с одинаковой зольностью в балансе элемента могут ведущую роль играть как гуминовые вещества, так и остаточный уголь. И, наоборот, в углях с различной зольностью часто наблюдается одинаковый характер распределения лантаноидов по фракциям.

Ярким доказательством этого вывода служат результаты исследования пробы Рай 27–10 из Райчихинского месторождения и пробы С-8-1 Сарыкольского месторождения (табл. 3). Зольность этих проб сопоставима, но распределение РЗЭ по фазам контрастно различается. В пробе Рай 27–10 видна отчетливая связь РЗЭ с гуминовыми веществами, а в пробе С-8-1 они связаны преимущественно с остаточным углем (табл. 3). Однако чаще однотипное поведение РЗЭ характерно для углей с различной зольностью. Это видно, например, при сравнении результатов ис-

Таблица 3. Выход лантаноидов во фракции группового состава бурого угля, %

Групповой состав угля	Выход фракций	La	Ce	Sm	Eu	Yb	Lu
Тиг-9-10 Тарбагатайское ($A^d = 8.6\%$)							
Исходный уголь	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Битумы	1.50	4.3	2.6	3.2	4.6	4.5	2.9
Гуминовые вещества	14.0	29.5	28.1	39.1	31.4	33.3	36.2
Нерастворимый остаток	84.5	66.2	69.3	58.7	64.0	62.3	60.9
С-8-1 Сарыкольское ($A^d = 8.6\%$)							
Исходный уголь	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Битумы	0.7	1.6	4.1	4.1	2.8	2.2	0.5
Гуминовые вещества	8.8	46.9	37.2	28.8	27.7	22.7	23.2
Нерастворимый остаток	90.5	51.5	58.6	67.1	69.5	75.2	76.3
Ит-06-4 Итатское ($A^d = 8.7\%$)							
Исходный уголь	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Битумы	1.0	0.6	0.3	0.1	6.6	1.0	1.0
Гуминовые вещества	52.4	70.2	79.6	74.3	72.6	66.0	51.5
Нерастворимый остаток	47.6	29.0	20.1	25.6	20.8	33.0	47.5
Рай 22-10 Райчихинское ($A^d = 7.5\%$)							
Исходный уголь	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Битумы	1.2	5.1	5.1	2.6	2.8	3.9	1.2
Гуминовые вещества	36.6	61.6	63.1	67.6	59.5	59.4	59.8
Нерастворимый остаток	61.6	33.3	31.8	29.8	37.7	36.7	39.0
Рай 27-10 Райчихинское ($A^d = 9.1\%$)							
Исходный уголь	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Битумы	2.1	3.2	0.9	4.4	1.5	0.2	0.6
Гуминовые вещества	91.4	94.3	96.5	93.7	94.8	96.5	96.4
Нерастворимый остаток	6.5	2.5	2.6	2.0	3.7	3.3	3.0
Рай у 12-10 Райчихинское ($A^d = 21.0\%$)							
Исходный уголь	100.0	100.00	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Битумы	1.5	4.6	2.6	5.5	2.4	3.6	3.5
Гуминовые вещества	62.2	73.7	76.6	74.0	66.9	74.3	73.1
Нерастворимый остаток	34.7	21.7	20.8	20.5	30.8	22.1	23.4
437 Латынцевское ($A^d = 20.5\%$)							
Исходный уголь	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Битумы	1.0	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Гуминовые вещества	61.0	78.1	78.8	79.6	82.4	79.2	90.6
Нерастворимый остаток	38.0	21.9	21.2	20.4	30.8	20.8	9.4
Т-6-1 Талдыкольскте ($A^d = 22.6\%$)							
Исходный уголь	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Битумы	0.7	1.4	0.5	0.3	6.2	0.3	0.6
Гуминовые вещества	6.3	19.5	25.9	18.0	26.7	24.4	18.5
Нерастворимый остаток	93.0	79.0	73.6	81.7	67.0	75.4	80.9
Аз 19-09 Азейское ($A^d = 11.9\%$)							
Исходный уголь	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Битумы	0.64	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

Таблица 3. Окончание

Групповой состав угля	Выход фракций	La	Ce	Sm	Eu	Yb	Lu
Гуминовые вещества	46.39	38.6	36.9	21.7	23.2	29.1	39.7
Нерастворимый остаток	52.49	60.3	64.3	77.6	76.2	70.2	59.6
Аз 31-09 Азейское ($A^d = 5.2\%$)							
Исходный уголь	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Битумы	0.31	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Гуминовые вещества	40.2	21.7	18.2	30.7	37.5	23.7	33.1
Нерастворимый остаток	59.5	73.4	73.5	69.0	62.2	75.9	66.6
Аз 41-09 Азейское ($A^d = 15.8\%$)							
Исходный уголь	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Битумы	1.5	1.6	1.3	1.3	2.0	0.1	1.9
Гуминовые вещества	40.9	20.3	23.0	26.0	15.8	45.3	46.0
Нерастворимый остаток	57.6	78.1	74.7	72.7	82.2	54.6	52.1

следования пробы С-8-1 Сарыкольского месторождения и пробы Т-6-1 Талдыкольского месторождения. Зольности этих проб различаются почти в 3 раза, но распределения РЗЭ в фазах однотипны. То же самое наблюдается для образцов Ит-06-4 и Рай-12-10 (табл. 3).

В целом же следует признать, что роль гуминовых веществ в накоплении лантаноидов в бурых углях достаточно велика. В редких случаях она снижается до 20%, а в основном их доля либо сопоставима с ролью остаточных фракций угля, либо превалирует. В щелочную вытяжку (гуминовые и фульвокислоты) переходит от 20 до 95% от суммы редкоземельных элементов в пробе. Очевидна связь тяжелых РЗЭ (Yb и Lu) с гуминовыми кислотами. Их выход в фазу свободных гуминовых кислот существенно выше, чем легких РЗЭ (La и Ce) и средних (Sm и Eu) РЗЭ. В битуме содержится не более 5% от общей массы РЗЭ в пробах.

В остаточной фракции также сконцентрировано достаточно много РЗЭ. За исключением одного образца (Рай 27-10) из Райчихинского месторождения, остальные образцы показали, что от 20 до 80% РЗЭ связано с остаточной фракцией. При этом следует понимать, что в этой фракции лантаноиды могут присутствовать не только в минеральной, но и в органической форме.

Частично органическая форма РЗЭ выделяется при удалении из угля связанных гуминовых веществ (гуматов) путем извлечения их щелочным раствором пиррофосфата натрия (табл. 4). Однако, как следует из этих данных, выделение связанных в гуматы гуминовых кислот, хотя и сказывается на общем балансе РЗЭ, но в основном существенно не влияет на оценку их выхода в остаточную фракцию. Это позволяет предположить, что ос-

новная часть РЗЭ в остаточном угле сосредоточена в минеральной форме либо в форме органических соединений, не извлекаемых щелочной вытяжкой.

В табл. 5 показан выход во фракции группового состава бурого угля месторождения Адун-Чулун шести лантаноидов (La, Ce, Sm, Eu, Yb и Lu).

Эти угли в разной степени подвергнуты грунтовому окислению с формированием комплексного уран-редкометалльного оруденения [36]. Все пробы отобраны из одного пласта мощностью 25 м снизу вверх по разрезу. Три первые пробы отобраны бороздовым методом с длиной интервала 7 м. Проба А-Ч-5 представляет интервал 1.5 м в верхней части пласта, а проба А-Ч-6 – десятисантиметровый интервал в прикровельной части пласта. Верхние две пробы аномально обогащены U и РЗЭ (табл. 1).

Обращает на себя внимание, что проба Ач-5, близкая по зольности и содержанию La к пробам металлоносных углей, изученным в [31], показала и удивительно близкий характер распределения La и Yb по фракциям. В пробе № 2 из коллекции М.Я. Шпирта (ИГИ) выход лантана и иттербия во фракцию гуминовых веществ составил 48.0 и 46.5% соответственно. Для месторождения Адун-Чулун (проба АЧ-5) – это 46.2 и 45.9%. Выход в остаточную фракцию в первом случае 52.2 и 52.7%, во втором – 52.0 и 53.1% (табл. 5).

В пробе месторождения с аномально высоким содержанием РЗЭ, превышающим в сумме для семи лантаноидов 0.2%, отмечается иной характер их распределения по фракциям. На остаточную фракцию здесь приходится 80–90% от суммарного содержания элемента в пробе. При этом содержание лантаноидов в остаточных фракциях угля выше, чем в исходном угле на 20–30%. На

Таблица 4. Выход РЗЭ во фракции при извлечении свободных и общих гуминовых кислот, %

Групповой состав угля	Выход фракций	La	Ce	Sm	Eu	Yb	Lu
Тиг-18-10 Тарбагатайское ($A^d = 11.9\%$)							
Исходный уголь	100	100	100	100	100	100	100
Битумы	1.5	1.6	5.2	4.0	0.3	0.7	1.5
Свободные гуминовые кислоты	2.4	1.4	5.0	4.2	3.1	24.5	19.3
Регенерированные гуматы	8.8	20.8	15.0	43.8	14.5	2.3	10.0
Нерастворимый остаток	87.33	76.2	74.7	48.5	81.9	72.6	67.2
Тиг-9-10 Тарбагатайское ($A^d = 8.6\%$)							
Исходный уголь	100	100	100	100	100	100	100
Битумы	1.5	4.3	2.6	3.2	5.9	4.5	2.9
Свободные гуминовые кислоты	12.7	28.5	27.0	36.0	15.0	32.3	35.3
Регенерированные гуматы	0.1	0.1	1.8	0.5	2.4	2.3	9.1
Нерастворимый остаток	59.37	67.2	68.5	60.3	76.7	61.0	52.8
Аз 41-09 Азейское ($A^d = 15.8\%$)							
Исходный уголь	100	100	100	100	100	100	100
Битумы	1.5	1.6	1.3	1.3	2.0	0.1	1.9
Свободные гуминовые кислоты	40.7	20.3	23.0	26.0	15.8	45.3	46.0
Регенерированные гуматы	17.1	1.4	1.0	<0.1	<0.1	1.2	6.6
Нерастворимый остаток	36.2	76.7	74.7	72.7	82.2	43.4	45.5

долю гуминовых веществ приходится около 20% от суммы лантаноидов в пробе. Есть основание предполагать, что здесь важную роль могут играть минеральные формы редкоземельных элементов.

Органическая форма нахождения лантаноидов может в значительной степени сохраняться и на каменноугольной стадии. Косвенно это доказывает изучение фракций сильно окисленных каменных углей марки Д месторождения Сайхан-Ово (Монголия) (табл. 6). Окисленные угли этого месторождения характеризуются выходом гуминовых кислот более 80%. Изучены три пробы угля с нижекарловым, субкарловым и аномально повышенным содержанием суммы семи РЗЭ (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) по отношению к средним данным для углей мира [37]. Зольность изученных проб угля также существенно различается. При этом во всех случаях основным носителем лантаноидов является органическое вещество – регенерированные гумусовые кислоты. На них приходится более 80% от общего количества РЗЭ в угле. Это позволяет сделать заключение, что в каменном угле низкой степени метаморфизма, как и в буром угле, лантаноиды могут содержаться преимущественно в составе органических комплексов, а не в минеральной форме. Возможна и иная интерпретация этого факта. РЗЭ могли быть привнесены с углекислыми водами извне и быть сорбированы на гуминовых веществах. Возможно и растворение минеральных форм в про-

цессе окисления угля теми же углекислотными водами и перераспределение РЗЭ в форме комплексных гуматов. Обогащение углекислых вод РЗЭ известно [38], а высокая сорбционная способность гуминовых кислот бурых углей относительно отдельных РЗЭ была доказана экспериментально [18, 28, 29].

Минеральное вещество в угле после извлечения органических веществ. Минеральный состав богатых РЗЭ углей с экстремально высоким их содержанием (проба А-Ч-6) месторождения Адун-Чулун не изучался. Исследован минеральный состав пробы АЧ-5 из того же сечения угольного пласта с содержанием суммы семи лантаноидов в углях 205 г/т, в золе угля – 0.12%. Детальное исследование золы угля этой пробы на сканирующем электронном микроскопе позволило обнаружить единичное зерно алюмо-фосфатного минерала, предположительно из группы крандаллита, микронного размера. При таких достаточно высоких содержаниях отсутствие сколько-нибудь значительных количеств минералов, содержащих лантаноиды, указывает на преимущественно органическую форму нахождения РЗЭ в углях, что согласуется и с данными табл. 5. В пробе А-Ч-6 с содержанием РЗЭ выше на порядок, чем в исследованном образце А-Ч-5, можно предполагать ведущее значение минеральных форм. Во всяком случае, выход РЗЭ в остаточную фракцию здесь

Таблица 5. Выход лантаноидов во фракции группового состава бурого угля месторождения Адун-Чулун (Монголия), %

Групповой состав угля	Выход фракций	La	Ce	Sm	Eu	Yb	Lu
А-Ч-1 Адун-Чулун (сумма РЗЭ = 21.1 г/т)							
Исходный уголь	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Битумы	1.4	0.1	1.3	1.3	1.4	1.4	1.4
Гуминовые вещества	57.6	69.2	60.0	70.4	58.4	74.1	71.5
Нерастворимый остаток	41.0	30.7	39.0	28.3	40.2	24.5	27.1
А-Ч-3 Адун-Чулун (сумма РЗЭ = 26.6 г/т)							
Исходный уголь	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Битумы	1.2	0.1	0.1	0.1	1.3	3.2	1.2
Гуминовые вещества	31.2	57.1	48.3	66.0	33.6	30.1	35.2
Нерастворимый остаток	67.6	42.8	51.6	33.9	65.1	66.7	63.6
А-Ч-4 Адун-Чулун (сумма РЗЭ = 18.1 г/т)							
Исходный уголь	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Битумы	1.5	0.1	1.6	1.9	1.7	1.5	1.5
Гуминовые вещества	38.7	53.7	66.9	52.2	67.6	61.7	59.7
Нерастворимый остаток	59.8	46.2	31.5	45.9	30.7	36.8	38.8
А-Ч-5 Адун-Чулун (сумма РЗЭ = 205 г/т)							
Исходный уголь	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Битумы	2.2	1.8	2.2	2.2	2.4	1.0	1.5
Гуминовые вещества	53.6	46.2	57.7	75.3	61.2	45.9	35.2
Нерастворимый остаток	44.2	52.0	40.1	22.5	36.4	53.1	63.3
А-Ч-6 Адун-Чулун (сумма РЗЭ = 2100 г/т)							
Исходный уголь	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Битумы	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Гуминовые вещества	36.4	20.7	22.6	18.7	22.5	17.2	14.2
Нерастворимый остаток	63.5	79.2	77.3	81.2	77.4	82.7	85.7

существенно выше, чем в других пробах этого месторождения и в среднем превышает 77%.

Аналогичные результаты были получены при изучении бурого угля из Азейского месторождения (проба Аз 41-09, табл. 3 и 4). Уголь имел зольность 14.3%, а сумма семи РЗЭ составляла 242 г/т в угле (0.26% в золе). Редкие одиночные зерна того, что интерпретируется как менделеевит ((Ca, U)₂ (Ti, Nb, Ta) ₂O₆ (OH)), и редкоземельного фосфата (монацит) были обнаружены в исходном угле и в остаточной фракции после экстракции битумов и гуминовых кислот. Незначительное количество этих минералов, вероятно, не обеспечивает такие высокие содержания РЗЭ в пробе.

Кроме того, в золе некоторых бурых углей были обнаружены пленкоподобные минеральные образования РЗЭ (рис. 2). Наличие такого материала в угольной золе и его отсутствие в угле позволяет предположить, что они образовались из органических соединений в процессе озоления

угля. Интересно, что фосфаты (гояцит, монацит) и алюмосиликаты образуют подобные пленочные фазы после озоления гуминовых кислот, экстрагированных из обогащенных РЗЭ углей.

Селективное выщелачивание неорганических форм РЗЭ из бурых и каменных углей. Оценка количественного вклада минерального вещества в общий баланс РЗЭ в зрелых бурых и каменных углях представляется довольно сложной задачей. Изучение группового состава каменных углей невозможно без деструкции угольной матрицы. Прямым экстрагированием можно извлечь битум и незначительное количество остаточных гуминовых веществ из углей низких стадий углефикации.

Для оценки роли минеральных и сорбированных форм нахождения элементов в каменных и бурых углях была выполнена описанная выше ступенчатая химическая деминерализация угля. Этот способ позволяет практически полностью удалить минеральную часть угля, за исключением устойчивых к действию кислот ненарушенных зе-

Таблица 6. Выход лантаноидов во фракции группового состава окисленного угля марки Д месторождения Сайхан-Ово (Монголия), %

Групповой состав угля	Выход фракций	La	Ce	Sm	Eu	Yb	Lu
СО-08-1 (сумма РЗЭ = 92.0 г/т; $A^d = 19.4\%$)							
Исходный уголь	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Битумы	4.2	2.2	2.9	2.0	2.5	0.6	1.5
Гуминовые вещества	82.0	84.2	83.3	85.9	86.8	87.6	86.8
Нерастворимый остаток	13.8	13.6	13.8	12.1	10.7	11.8	11.7
СО-08-3 (сумма РЗЭ = 18.2; $A^d = 5.9\%$)							
Исходный уголь	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Битумы	3.5	1.5	1.5	0.6	0.1	4.4	3.5
Гуминовые вещества	80.8	79.2	81.8	84.2	87.5	81.6	89.0
Нерастворимый остаток	15.7	19.3	16.7	15.2	12.4	14.0	7.5
СО-08-5 (сумма РЗЭ = 30.7; $A^d = 3.5\%$)							
Исходный уголь	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Битумы	2.1	0.1	0.1	1.7	2.6	2.1	2.1
Гуминовые вещества	80.1	83.7	80.6	89.6	81.3	88.0	85.0
Нерастворимый остаток	17.8	16.2	19.3	8.7	16.1	9.9	12.9

рен циркона и фосфатов РЗЭ. С другой стороны, он не позволяет ясно определиться с формами нахождения элементов, а лишь дает основания для косвенной оценки возможных форм. Результаты деминерализации приведены в табл. 7 и 8.

В [22] показано, что РЗЭ в современных торфах преобладают в форме водорастворимых и легкогидролизующихся веществ. Однако обработка бурых углей ацетатом аммония, за редким исключением, не приводит к сколько-нибудь значительному извлечению РЗЭ. Ацетат аммония позволяет извлекать подвижные или слабо связан-

ные сорбированные формы, что свидетельствует о том, что при переходе от торфяной фазы к бурого угольной лантаноиды изменяют свою форму нахождения. Если в торфах превалировала доля водорастворимых и легкогидролизующихся веществ, то в бурых углях резко преобладают более прочно связанные формы, на что указывает преимущественный выход РЗЭ в солянокислую вытяжку (табл. 7). Согласно [39], высокая доля выщелачивания РЗЭ за счет HCl может указывать на хелатную форму их нахождения, что хорошо согласуется с данными по изучению группового состава бу-

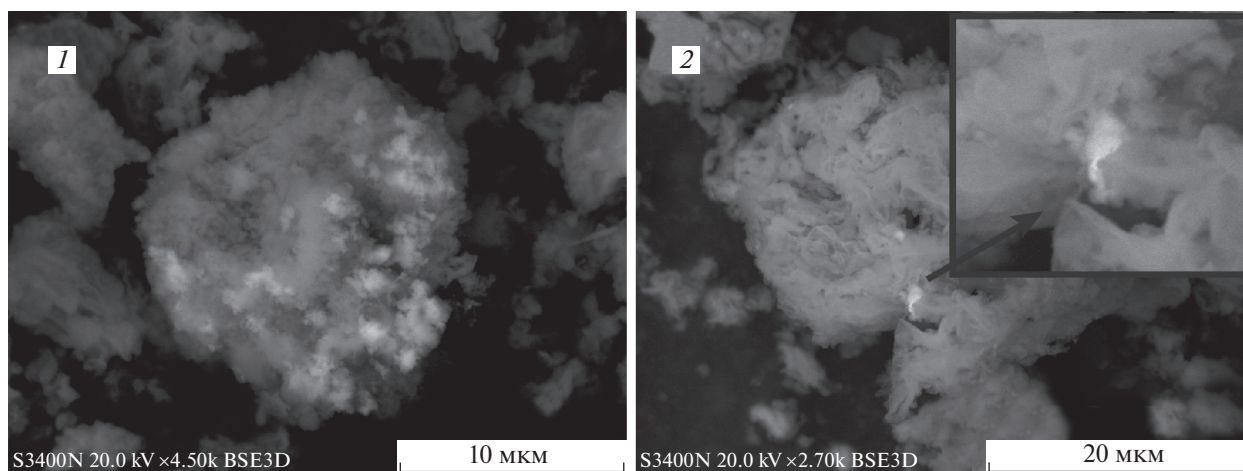


Рис. 2. Азейское месторождение, Иркутский бассейн (проба Аз 41-09): 1 – редкоземельные фосфаты (светлое) в золе угля; 2 – включения редкоземельных фосфатов в пленкоподобном агрегате.

Таблица 7. Выход редкоземельных элементов во фракции при ступенчатой деминерализации угля, %

Марка угля (месторождение)	Фракция	La	Ce	Sm	Eu	Yb	Lu
1Б (Таловское)	Уголь	100	100	100	100	100	100
	NH ₄ COOH	10.7	1.7	39.4	3.0	17.4	15.9
	HCl	46.3	61.5	33.4	69.1	17.8	5.4
	HF	20.9	21.2	5.0	3.3	13.7	22.0
	HNO ₃	15.6	8.4	0.6	8.0	11.6	10.8
	Остаток	6.4	7.3	21.7	16.6	39.5	45.9
1Б (Реженское)	Уголь	100	100	100	100	100	100
	NH ₄ COOH	<0.1	<0.1	20.9	8.4	3.8	6.1
	HCl	74.2	69.6	63.1	71.2	40.2	50.3
	HF	7.4	2.5	1.9	2.2	17.5	0.7
	HNO ₃	6.6	12.1	6.7	9.5	11.6	12.6
	Остаток	12.0	15.8	7.4	8.6	27.3	30.3
1Б (Талду-Дюргунское)	Уголь	100	100	100	100	100	100
	NH ₄ COOH	6.0	0.8	16.7	13.8	13.8	6.9
	HCl	37.3	63.2	49.2	43.9	56.8	64.3
	HF	13.8	22.9	8.5	17.7	4.0	0.4
	HNO ₃	5.6	3.9	1.6	2.4	3.8	0.7
	Остаток	37.3	9.1	24.0	22.2	21.5	27.7
2Б (Березовское)	Уголь	100	100	100	100	100	100
	NH ₄ COOH	19.5	9.4	17.9	8.6	8.0	1.1
	HCl	68.6	88.3	67.7	84.3	85.7	92.5
	HF	1.0	0.1	4.7	1.4	0.9	2.3
	HNO ₃	7.3	1.2	5.1	2.4	2.4	0.8
	Остаток	3.5	1.0	4.6	3.3	3.0	0.8
2Б (Кайчакский)	Уголь	100	100	100	100	100	100
	NH ₄ COOH	40.9	27.5	17.4	16.5	0.9	3.6
	HCl	14.6	37.3	27.7	43.9	62.0	48.5
	HF	7.9	22.3	4.8	25.8	21.7	1.9
	HNO ₃	22.0	19.7	29.9	11.0	11.0	13.8
	Остаток	14.7	2.6	18.4	2.7	4.3	32.2
К (Сибиргинское)	Уголь	100	100	100	100	100	100
	HCl	5.9	5.8	15.8	26.2	18.6	32.8
	HF	6.0	3.9	5.3	6.6	6.5	0.8
	Остаток	88.1	90.3	78.9	67.2	74.9	66.4

рого угля. Небольшое количество лантаноидов в бурых углях, по-видимому, содержится в силикатах и алюмосиликатах, так как достаточно стабильно в пределах от 1 до 30% (в среднем 5–10%) извлекается в раствор плавиковой кислотой. Следует учесть, что глинистые минералы, разрушаемые плавиковой кислотой, нередко насыщены тонкодисперсной вкрапленностью фосфатов и других редкоземельных минералов (рис. 3). Эти минеральные включения нанометровой и микронной размерности вскрываются после удале-

ния глинистой “рубашки” и также становятся доступны для растворения. Традиционно такие формы нахождения также связывают с глинами, но фактически же прямой связи с глинистыми минералами здесь нет.

Обработка пробы 10%-ной HNO₃ также приводит к выщелачиванию РЗЭ, однако интерпретация этих данных затруднена. Возможно, азотная кислота извлекает в раствор лантаноиды, находящиеся в фосфатах [39], а возможно, — извлекает их из органического вещества, разру-

Таблица 8. Содержание РЗЭ в исходном угле и в продуктах его химической деминерализации

Характеристика продукта	Содержание элемента, г/т							La/Yb
	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	
Изыжское месторождение, пласт XXXнп								
Уголь	49.6	80.4	8.8	1.1	1.2	6.2	1.2	8.0
Уголь после обработки HCl	16.2	20.6	2.3	0.38	0.78	6.2	1.1	2.6
Остаток после выпаривания HCl	1143	1735	217	25.0	16.0	38.6	6.8	29.6
Уголь после обработки HF	14.2	20.8	2.2	0.46	0.97	6.2	1.2	2.3
Остаток после выпаривания HF	12.6	13.0	0.91	0.3	0.33	2.1	0.49	6.0
Сибиргинское месторождение, пласт IV-V								
Уголь	21.6	44.7	2.9	0.45	0.30	1.2	0.16	18.0
Уголь после обработки HCl	20.8	43.1	2.5	0.34	0.26	1.0	0.11	20.8
Остаток после выпаривания HCl	37.8	72.3	17.7	4.0	5.3	15.2	2.2	2.5
Уголь после обработки HF	23.3	49.4	2.8	0.37	0.26	1.1	0.13	21.2
Остаток после выпаривания HF	5.6	8.2	0.38	0.03	0.13	0.08	0.01	70.0
Сибиргинское месторождение, пласт I seam								
Уголь	8.2	15.2	1.40	0.51	0.34	0.51	0.19	16.1
Уголь после обработки HCl	4.5	12.4	0.84	0.40	0.18	0.48	0.06	9.4
Остаток после выпаривания HCl	0.95	<0.5	0.66	<0.1	<0.1	1.6	0.45	0.6
Уголь после обработки HF	2.5	18.9	0.87	0.53	0.21	0.39	0.07	6.4

шая органическую матрицу угля. Известно, что разбавленная азотная кислота хорошо окисляет бурый, а также каменный слабометаморфизованный уголь [40].

В бурых углях при важной роли в целом органической формы нахождения РЗЭ, в некоторых случаях отмечаются факты преобладающей роли минеральной формы. Природа связи РЗЭ с глинами неясна. В структуру каолинита и других глинистых минералов угля РЗЭ не входят. Сорбированные формы извлекаются ацетатом аммония.

Наиболее вероятное объяснение этому факту – нахождение тонкодисперсных РЗЭ минералов в глинистой матрице (см., например, рис. 3). Относительно крупные частицы глинистого состава перекрывают доступ кислот к микроминералам, запечатанным в этих включениях. После разрушения алюмосиликатов с помощью HF они вскрываются и становятся доступными для разрушения. Факт приуроченности микровключений редкоземельных минералов к каолинитовым включениям в углях установлен ранее при исследовании

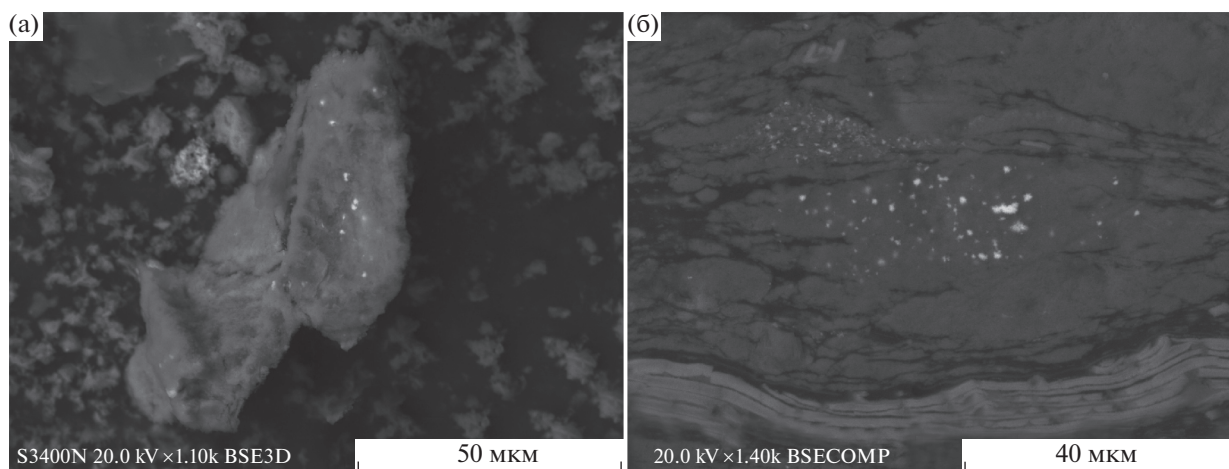


Рис. 3. Включения редкоземельных фосфатов (яркие белые точки на сером фоне) в каолините: а – Азейское месторождение, Иркутский бассейн (проба Аз 27-09); б – месторождение Нингву, бассейн Ордос, Китай.

Таблица 9. Содержание РЗЭ в золе исходного и подвергнутого химической деминерализации угля

Характеристика продукта	Содержание элемента, г/т						
	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
Изыкское месторождение, пласт XXXнп (марка Д)							
Зола угля	340	490	57.5	7.4	8.3	44.5	8.3
Зола угля после обработки HCl	113	122	14.5	2.8	4.9	38.3	7.4
Зола угля после обработки HF	1457	1688	196	45.3	60.4	549	106
Сибиргинское месторождение, пласт IV-V (марка ОС)							
Зола угля	187	214	20.5	2.4	1.9	10.9	1.3
Зола угля после обработки HCl	266	389	26.0	3.7	2.6	10.8	1.1
Зола угля после обработки HF	1940	3393	176	31.8	13.8	74.8	9.6
Сибиргинское месторождение, пласт I (марка К)							
Зола угля	92.9	147	14.4	5.9	5.3	13.1	2.1
Зола угля после обработки HCl	85.5	118	10.7	3.6	2.9	7.7	0.97
Зола угля после обработки HF	807	3490	273	82.3	42.8	92.8	20.9

довании каменных углей марки Д, содержащих рассеянную пирокластику в Минусинском бассейне [21]. Он подтвержден данными и для других низко-метаморфизованных углей (рис. 3). Микровключения обычно представлены фосфатами, алюмофосфатами и, реже, силикатами (флоренсит). Наиболее вероятна связь таких специфических глинисто-редкоземельных минеральных агрегатов с рассеянной пирокластикой, так как преотложенные коры выветривания обеднены РЗЭ по сравнению с исходными породами, по которым они развиваются [41].

Уголь марки Д пласта XXXнп Минусинского бассейна, обогащенный лантаноидами, после обработки концентрированной HCl потерял около 70–75% цериевых РЗЭ. Содержание иттриевых лантаноидов при этом почти не изменилось (табл. 8). Солянокислый экстракт резко обогащен легкими и средними лантаноидами (La, Ce, Sm, Eu). Лантан-иттербиевое отношение при такой обработке увеличивается с 8 в исходном угле до 29.6 в экстракте. В остаточном угле оно снижается до 2.6. Следовательно, обработка концентрированной HCl приводит к селективному растворению минералов, содержащих легкие РЗЭ, например карбонатов, сульфатов, гидрофосфатов и некоторых силикатов. Наличие таких минеральных форм, как бастнезит ($CeCO_3F$), паризит ($CaCe_2(CO_3)_3F_2$) и минералов группы крандаллита подтверждено данными электронной микроскопии. Вероятно, в экстракт также переходят лантаноиды, содержащиеся в органическом веществе в ионообменной форме и в сорбированном виде. Влияние HCl на органическое вещество приводит к гидролитическому расщеплению связей C–O–Ln в сложных гуматах с образованием растворимых соединений $LnCl_3$ и с переходом РЗЭ в водный раствор [43].

В более метаморфизованных углях марки ОС (пласт IV–V) солянокислая обработка приводит к выщелачиванию от 5 до 30% индивидуальных РЗЭ, в среднем менее 10%. Для него отмечается более высокая доля выхода в экстракт тяжелых лантаноидов по сравнению с легкими. Вероятно, здесь отсутствуют характерные для пласта XXXнп растворимые в HCl редкоземельные цериевые минералы, а распространены кислоторастворимые соединения иттрия и тяжелых РЗЭ. Электронно-микроскопические исследования показали наличие в этих углях ксенотима и сростаний циркона с ксенотимом [21]. Эти минералы устойчивы к воздействию HCl. Такая же тенденция характерна и для пробы низкосолевых углей марки К пласта I Сибиргинского месторождения. Выход в солянокислый экстракт легких лантаноидов здесь составляет 10–20%, а тяжелых – 45–55% (табл. 8).

Обработка плавиковой кислотой обуславливает растворение большей части содержащихся в угле золообразующих минералов, оставшихся после солянокислой обработки, главным образом силикатов и алюмосиликатов. В результате воздействия HF зольность пробы уменьшается до 0.2–0.6%. В остаточном угле содержание лантаноидов либо незначительно увеличивается, либо почти не изменяется. Относительное обогащение деминерализованного угля обусловлено растворением обедненных лантаноидами минералов (кварц, глинистые минералы) и в связи с этим относительным увеличением доли в угольной матрице минералов-концентраторов РЗЭ (монацита, ксенотима, циркона и др.). Этот вывод подтверждается данными по изучению золы остаточного угля. Во всех случаях зола деминерализованного угля содержит на порядок больше РЗЭ, чем золы исходных углей (табл. 9).

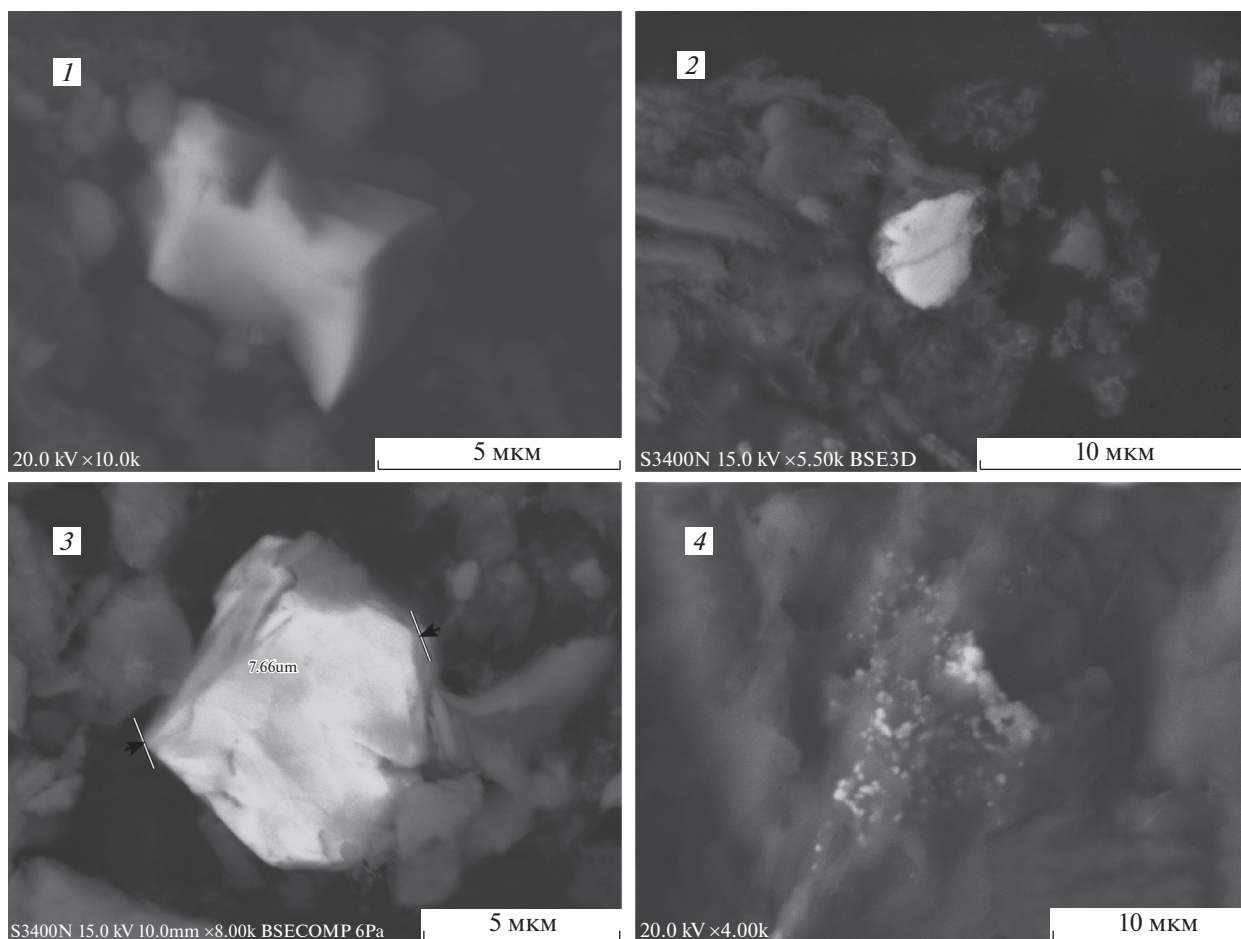


Рис. 4. Монацит в угле и угольной золе: 1 – бурый уголь марки Б2, Тарбагатайское месторождение (Тиг 18-10), 2 – зола угля марки Б3, Азейское месторождение (Аз 41-09), 3 – зола угля марки Д, Пласт Двухаршинный, Черногорское месторождение, Минусинский бассейн (ДК-15), 4 – графитизированный уголь, Фатьянихинское месторождение, Тунгусский бассейн.

Минеральное вещество в углях, подвергнутых селективному выщелачиванию. Расчеты показывают, что носителями и концентраторами лантаноидов в зрелых углях пласта IV–V являются устойчивые к воздействию соляной и плавиковой кислот минералы или, возможно, металлоорганические соединения. В менее зрелых углях пласта ХХХнп наряду с устойчивыми в кислотах минералами присутствуют в сопоставимых количествах растворимые соединения РЗЭ (вероятно, карбонаты и силикаты).

Исследование угольных проб и продуктов химической деминерализации на электронном микроскопе с ЭДС-приставкой для качественного элементного анализа подтвердило полученные выводы. В продуктах деминерализации установлен монацит, ксенотим и другие фосфаты РЗЭ [21]. Авторы работы [42] исследовали выщелоченный остаток угля Восточного Кентукки с помощью электронного микрозонда и сканирующей электронной микроскопии и обнаружили крандаллит

и гойяцит (Са и Sr алюмофосфат, соответственно). Согласно [25], наличие редкоземельных фосфатов, вероятно, обуславливает большинство РЗЭ в углях.

В целом, минералогия РЗЭ в углях достаточно разнообразна. В зрелых бурых и каменных углях различных марок и в золах углей выявлено наличие большой группы редкоземельных фосфатов как цериевых, так и иттриевых. Легче других минералов распознается монацит (рис. 4). Он встречается во всех изученных пробах.

Широко распространены фосфаты, по своему химическому составу близкие к ксенотиму. Обычно это обособленные мелкие (1–5 мкм) включения иттриевого фосфата, обогащенного тяжелыми РЗЭ (рис. 5). В ряде случаев установлено образование каемок вокруг зерен циркона, что, вероятно, обусловлено изоморфным замещением ZrSi на YP [43].

Аутигенные карбонатные минералы различного состава установлены в каменных и зрелых

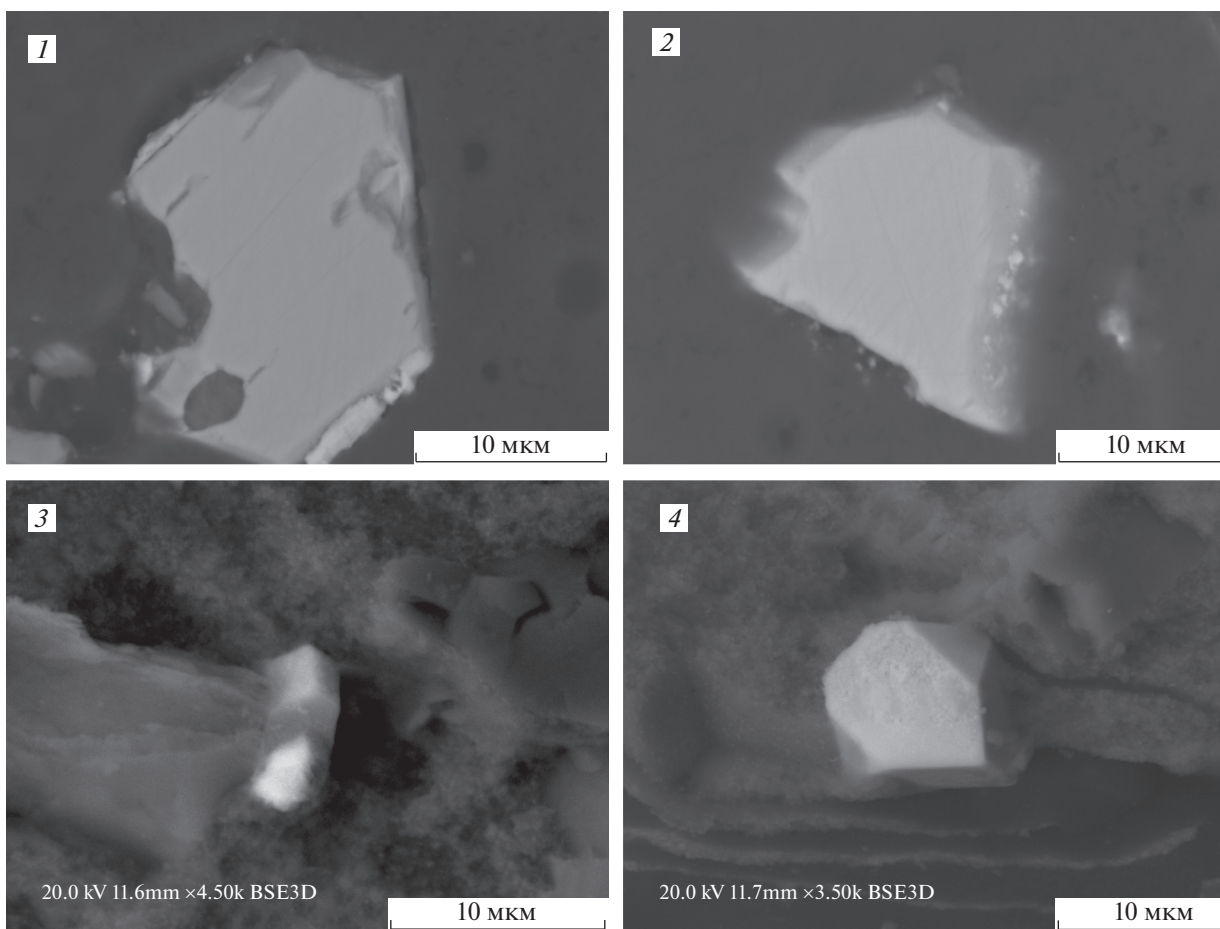


Рис. 5. Ксенотим в угле: 1 – ксенотим (белая оторочка) на зерне циркона в угле марки Д, Черногорское месторождение, Минусинский бассейн; 2 – ксенотим (яркие белые включения) на зерне циркона в угле марки К, Томусинское месторождение, Кузбасс; 3 – ксенотим (белое включение) на зерне циркона в тонштейне Файр Клей (образец Д.А. Спирса); 4 – ксенотим (светлый кристалл) в угольной золе пласта Великан, Черногорское месторождение, Минусинский бассейн.

бурых углях Иркутского бассейна, в каменных углях Кузбасса и Минусинского бассейна (рис. 6). Редкоземельные минералы фтор-карбонатного состава, диагностированные по составу как бастнезит $[(\text{Ce}, \text{La})(\text{CO}_3)\text{F}]$, паризит $[\text{Ca}(\text{Ce}, \text{La})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_3]$, а также точно не диагностированные минеральные агрегаты карбонатного состава $(\text{Ce}-\text{La}-\text{Fe}-\text{C}-\text{O})$, являются самой распространенной формой легких лантаноидов в зрелых бурых углях Азейского месторождения [44]. Аналогичные глобулярные включения фтор-карбонатов и карбонатов РЗЭ размером от 1 до 20 мкм выявлены также в углях Кузнецкого и Минусинского бассейнов. Три таких РЗЭ минерала из разных бассейнов показаны на рис. 6. Во всех изученных минералах установлено от 3.0 до 8.5% примеси Fe. Сферические частицы имеют блочно-мозаичную поверхность. Детальное картирование поверхности сферических включений показало, что желе-

зосодержащий минерал заполняет пространство между частицами фтор-карбонатов. Природа этих образований не ясна. Возможно, в их формировании участвуют микроорганизмы.

В углях пласта XI Сибиргинского месторождения, известного высокими содержаниями Nb, Ta, Zr и группы редкоземельных элементов [19, 45], выявлен карбонат $\text{Ca}-\text{Ce}-\text{Nd}$. Условно, из-за высокого содержания неодима, он определен как синхизит (рис. 7). Здесь же выявлены многочисленные мелкие включения минерала из группы окислов состава $\text{Ti}-\text{Nb}-\text{Ta}$.

Кроме того, в углях и золе угля в различных месторождениях выявлены специфические минеральные образования, по составу соответствующие сложным алюмо-фосфатам, силико-алюмо-фосфатам и другим комплексным соединениям (рис. 8).

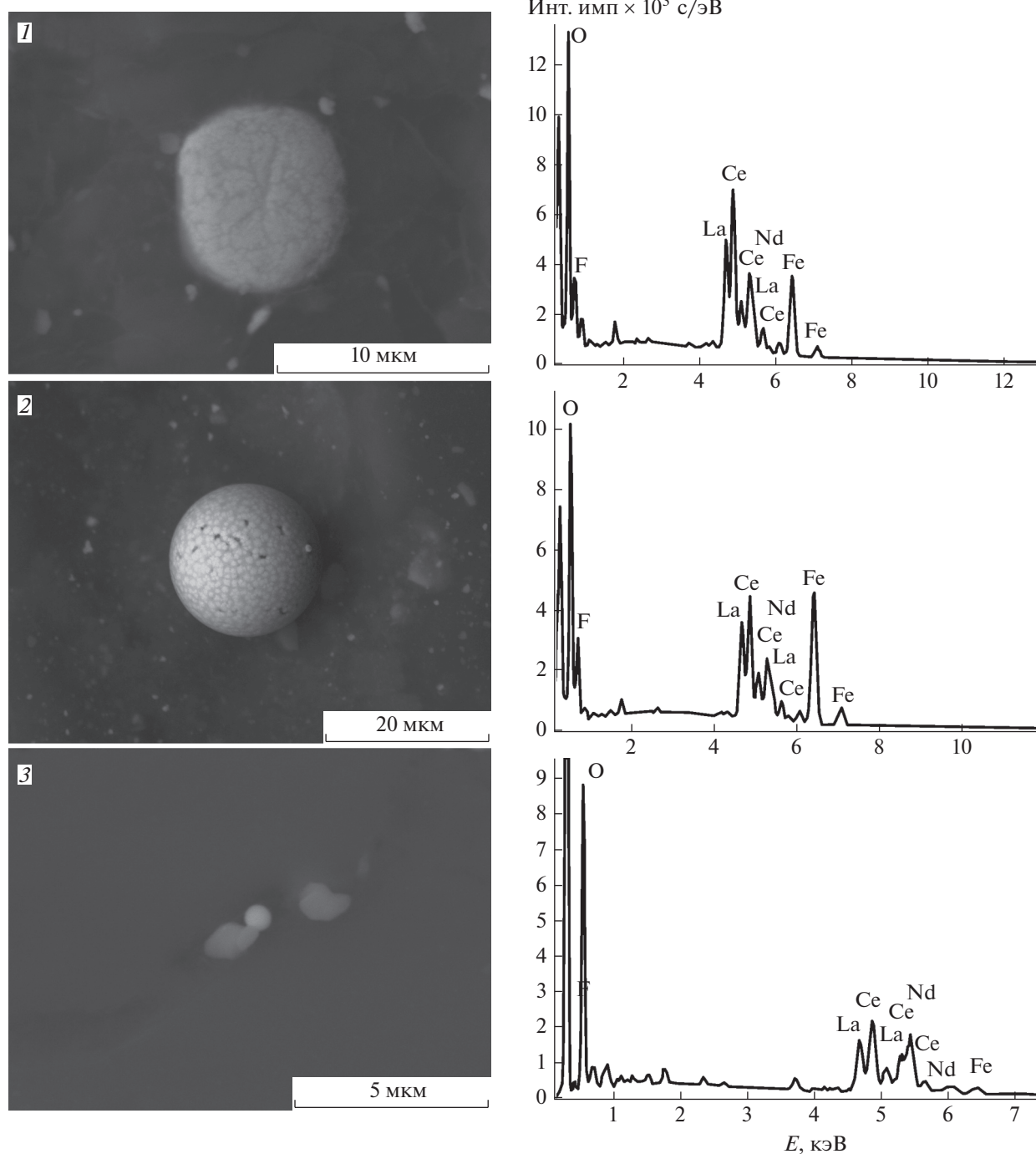


Рис. 6. РЗЭ карбонаты в углях и их EDX спектры: 1 – бурый уголь марки БЗ, пласт II, Азейское месторождение, Иркутский бассейн; 2 – уголь марки Д, пласт Великан-1, Черногорское месторождение, Минусинский бассейн; 3 – антрацит, Горловский бассейн.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наличие углей, в золах которых установлены концентрации редкоземельных элементов, достигающие в сумме 0.2–1.0% [1, 2, 4, 21, 36, 45–54], при их содержании в углевмещающих породах 100–200 г/т, предполагает существование фа-

зы-концентратора элементов, которой может быть минеральное или органическое вещество угля. При этом, как показывают исследования, соотношение форм нахождения элементов может существенно изменяться в процессе углефикации [21, 55–57]. Эти закономерности рационально

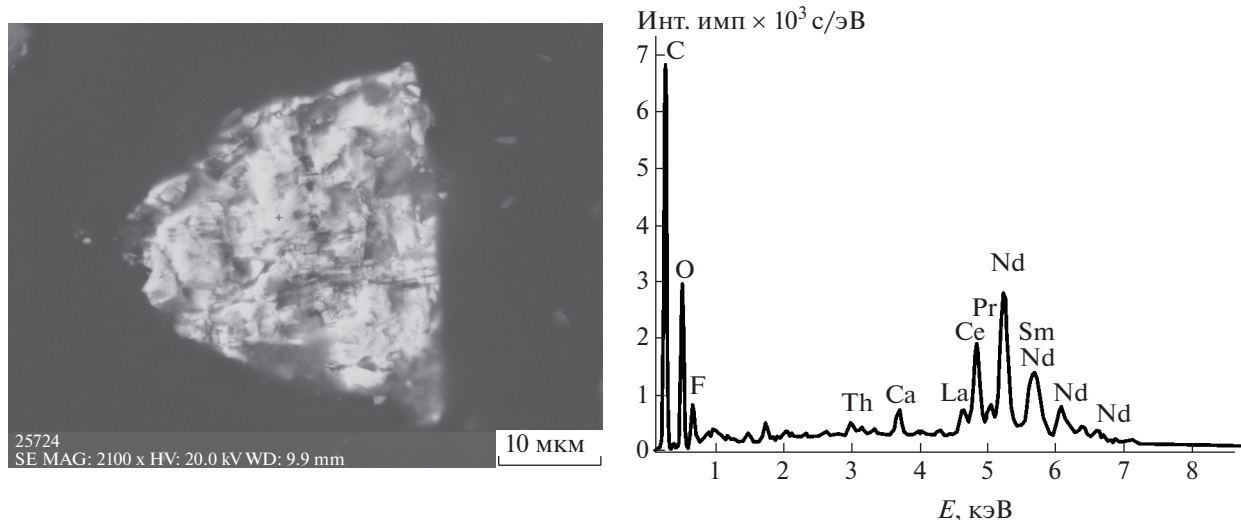


Рис. 7. Nd-синхизит в тяжелой фракции угля пласта XI, Сибиргинское месторождение, Кузбасс.

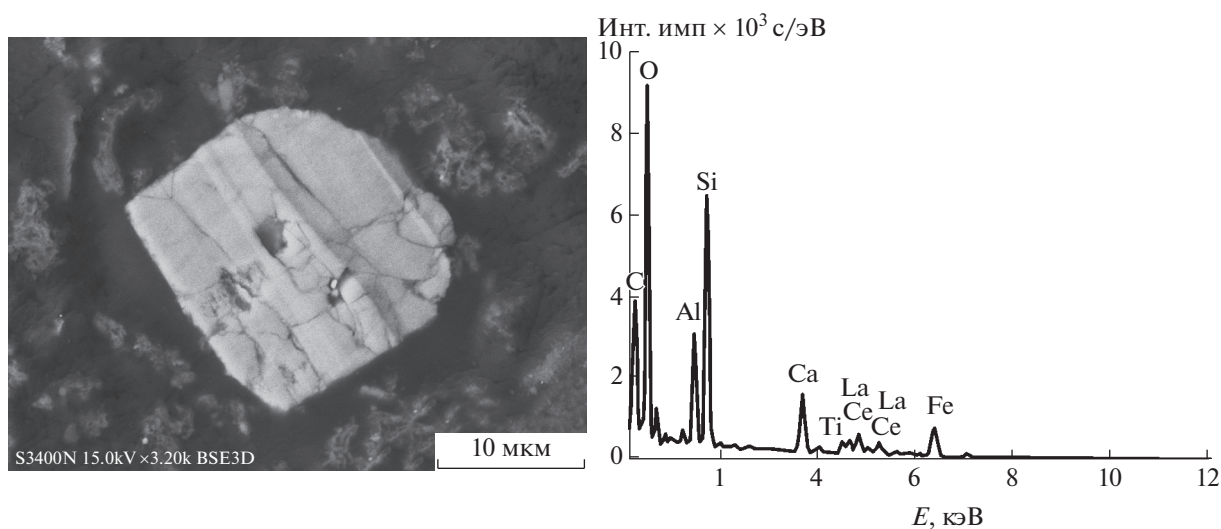


Рис. 8. РЗЭ Ca–Al-силикат в золе окисленного угля и его EDX-спектр, Азейское месторождение, Иркутский бассейн.

рассмотреть на всех стадиях углеобразования от торфа до каменного угля и антрацита.

Наблюдаемые в настоящее время формы нахождения РЗЭ в углях являются результатом долговременной трансформации, происходящей в органическом и минеральном веществе палеоторфа в процессе его углефикации. В этом долговременном процессе с изменяющимися физико-химическими условиями логично предположить изменение форм нахождения. Исследование этого направленного процесса необходимо начинать с этапа формирования торфа и рассмотреть последовательно вплоть до формирования антрацитов.

В современных торфах северной Евразии содержание лантаноидов, как правило, существенно ниже, чем в углях, хотя уровни концентрации их в золе торфа часто сопоставимы с содержанием в золах углей [58, 59]. В Финляндии известны торфяники, в которых содержание суммы легких лантаноидов (La, Ce, Pr, Nd, Sm) в золе торфа в среднем для месторождения превышает 0.1%, а на отдельных участках достигает 0.5% [60]. При этом в подстилающих гранитах и гнейсах содержание лантана ниже, чем в торфе и почти на порядок ниже, чем в золе изученных торфов, например содержание в граните рапакиви La, Ce и Nd составляют 128, 270 и 100 г/т соответственно, а содержа-

ние этих элементов в золе торфа в отдельных горизонтах — 1268, 2598 и 1766 г/т соответственно [60]. С некоторыми допущениями современные торфяники северного полушария можно рассматривать в качестве предшественников углей, а характер распределения в них металлов — принять за таковой для древних торфяников.

На этапе торфонакопления резко преобладают подвижные формы нахождения РЗЭ [22, 23], среди них значительная доля — это органические соединения. При торфонакоплении РЗЭ в основном концентрируются в составе водорастворимых и легкогидролизующихся веществ, возможно, аминокислот, и в подчиненном количестве — в гуминовых веществах, составляя в сумме более 60–80%. Минеральное вещество не играет существенной роли в накоплении лантаноидов в торфе, хотя и присутствует в форме устойчивых РЗЭ минералов (монацит, ксенотим, циркон, минералы группы крандаллита).

Как отмечалось, от 20 до 95% РЗЭ в исследованных пробах бурого угля концентрируются в щелочных экстрактах (гуминовых и фульвокислотах). В целом роль гуминовых веществ в накоплении РЗЭ существенна для бурого угля. В редких случаях она составляет всего 20%, но, как правило, доля РЗЭ, связанная с гуминовыми веществами, сравнима или больше, чем в остаточной фракции угля. Тот факт, что в углях низкой степени углефикации значительная часть РЗЭ при различных их содержаниях связана с гуминовыми веществами, говорит о важной роли органического вещества в накоплении лантаноидов в угле.

В остаточной фракции группового состава угля РЗЭ могут находиться как в минеральных формах, так и в нерастворимых в NaOH гуминах. Согласно [31], в обогащенных РЗЭ металлоносных бурых углях Приморья на долю нерастворимых комплексных гуматов приходится около 40% от суммарного количества La и Yb. Не более 10–20% приходится на собственные минералы редких земель и 1–2% от общего их количества находится в виде изоморфной примеси. Эти выводы авторы относили исключительно к обогащенным РЗЭ углям, считая, что в углях с рядовым содержанием лантаноидов преобладают их минеральные формы [31].

В углях с разным, в том числе нежекларковым, содержанием РЗЭ значительная доля элементов приходится на гуминовые вещества, что доказывает важную роль органического вещества в накоплении лантаноидов в угле независимо от их валового содержания в пробе.

Примечательно, что в большинстве изученных проб бурых углей как с рядовым, так и с аномальным содержанием лантаноидов основная, либо значительная их масса сосредоточена в гуминовых веществах (гуминовых и фульвокислотах).

Если в торфе легкие лантаноиды в основном сконцентрированы во фракции водорастворимых и легкогидролизующихся веществ, а тяжелые лантаноиды при преобладающей роли этой же фракции имеют тенденцию к накоплению в более высокомолекулярных гумусовых кислотах [22, 23], то в буром угле очевидна ведущая роль гуминовых веществ в накоплении всего спектра РЗЭ. В процессе диагенеза в результате углефикации происходит конденсация низкомолекулярных аминокислот и других органических веществ — предполагаемых концентраторов РЗЭ во фракции водорастворимых и легкогидролизующихся веществ, с образованием сначала фульвовых, а затем высокомолекулярных гуминовых кислот [61]. Одновременно происходит усложнение молекул высокомолекулярных гумусовых кислот с формированием нерастворимых гуминов. Соответственно ведут себя и лантаноиды. РЗЭ, сконцентрированные в торфе в низкомолекулярных легкогидролизующихся веществах, переходят при углефикации в фульвовые и гуминовые кислоты, а затем и в нерастворимые в NaOH гумины. Следовательно, свойство лантаноидов давать прочные нерастворимые комплексы с гуминовыми кислотами обуславливает их избирательное накопление в процессе торфоуглеобразования сначала в гуминовых и фульвокислотах, а затем в процессе углефикации — в остаточном угле в виде нерастворимых органических комплексов (гуминов).

Следовательно, проведенные исследования показывают, что накопление основной массы РЗЭ в бурых углях происходит в основном в органической форме, вероятнее всего, в виде прочных комплексных соединений хелатного типа или в виде металлоорганических комплексов. Формирование таких комплексов свидетельствует о преимущественно гидрогенном механизме концентрирования РЗЭ в углях. На органическую форму нахождения лантаноидов в бурых углях указывает и появление пленкоподобных сложных по составу минеральных фаз в золе угля, не устанавливаемых в углях (рис. 2). Похожее образования выявлены в скандиеносных бурых углях [56]. Аналогичные аморфные пленочные образования (смятые тонкие пленки) состава Ti–Al установлены в низкотемпературной золе угля пласта № 6 бассейна Иллинойс [62], что следует учитывать при разработке технологии комплексной переработки редкометалльных углей.

Очевидно, что при преобладании таких форм нахождения РЗЭ процессы созревания угля и угольного метаморфизма должны приводить к их изменению. Угольный метаморфизм обуславливает изменение структуры органического вещества, уменьшение количества функциональных групп, что должно приводить к высвобождению металлов, связанных с органической массой, и к

образованию новых форм соединений, либо к выносу элементов за пределы пласта.

Согласно полученным данным, извлечение нерастворимых гуматов щелочным экстрактом пирофосфата натрия обычно не сопровождается существенным выходом РЗЭ (табл. 4). В то же время в окисленных битуминозных углях месторождения Сайхан-Ово значительная часть РЗЭ перешла в щелочной экстракт. Возможно, в результате углефикации, когда гуминовые кислоты превращаются в нерастворимые гуматы, высвобождающиеся РЗЭ образуют аутигенные минеральные формы (часто неустойчивые), которые снова растворяются в процессе естественного окисления угля, а РЗЭ образуют комплексы с гуминовыми кислотами.

Эксперименты показали, что при нагревании раствора гуминовых кислот, содержащих РЗЭ, происходит последовательное извлечение РЗЭ и формирование твердой фазы [57]. При температуре 80°C в раствор из гуминовых кислот переходит около 25% РЗЭ, а при температуре 160°C – 80%. В экспериментах в присутствии глинистого сланца происходило переотложение РЗЭ в сланец. Сколько-нибудь существенного фракционирования РЗЭ при этом не установлено. По мнению авторов, потеря карбоксильных групп гуминовыми кислотами, а с ними и РЗЭ, начинается на стадии диагенеза органического вещества. Проведенные эксперименты показали, что РЗЭ, адсорбированные на гуминовой кислоте в результате нагревания, высвобождаются и перераспределяются в твердую фазу в связи с уменьшением концентрации карбоксильных групп [57], что подтверждает возможность трансформации форм нахождения РЗЭ в процессе углефикации из хелатной в органическом веществе в минеральную.

Слабая проницаемость угольных пластов, низкая миграционная способность РЗЭ в водах зоны гипергенеза [63] и отсутствие значительного выноса РЗЭ при углефикации и угольном метаморфизме [21] позволяют предполагать преимущественное связывание высвободившихся в процессе автолизиса гумусового вещества лантаноидов в аутигенные собственные минеральные формы непосредственно в углях или на границе угля с вмещающей породой. Здесь следует оговориться, что миграционная способность РЗЭ в углях может быть существенно выше традиционно принятой для пресных вод зоны гипергенеза в связи с насыщением их углекислотой и органическим веществом [38, 64, 65]. Имеет место и некоторый вынос лантаноидов при метаморфизме, который особенно ярко проявлен для антрацитово-вой стадии [21].

Однако не следует недооценивать роль минеральных образований в накоплении РЗЭ в углях – она существенна в зрелых бурых углях, но осо-

бенно значима в каменных углях и антрацитах. В угольных пластах могут присутствовать как кластогенные редкоземельные минералы, так и аутигенные новообразования. В настоящее время в углях различных месторождений мира выявлено значительное разнообразие минералов РЗЭ как кластогенного, так и аутигенного происхождения [1, 5, 21, 39, 44, 66, 67]. Расчеты для карбонового пласта Вайнсбург (Западная Вирджиния), основанные на данных электронно-микроскопического исследования, показали, что микровключения (1–2 мкм) редкоземельных фосфатов и алюмофосфатов (монацит, ксенотим, крандаллит) в состоянии обеспечить 100%-ное валового содержание лантаноидов в этом угле [5]. Особенно ярко роль аутигенных форм демонстрируют зоны обогащения угля лантаноидами, ураном и торием на контакте с тонштейнами [35, 44, 69]. Изучение двух образцов угля из Восточного Кентукки в США, подстилающего горизонты тонштейнов и аномально обогащенного лантаноидами, иттрием и цирконием, показало, что новообразованные редкоземельные фосфаты заполняют трещинки в глинах и поры в кларене и витрене [69].

При этом в тонштейнах установлены разнообразные минералы редкоземельных элементов: фосфаты (монацит, крандаллит, ксенотим, чералит (Ca, Ce, Th)(P, Si)O₄), карбонаты (бастнезит, паризит), окислы (цериевый гидроксипирохлор) и другие содержащие лантаноиды акцессории (циркон, бадделеит) [44]. В бурых углях Азейского месторождения Иркутского бассейна на контакте с тонштейнами установлено наличие многочисленных мелких включений редкоземельных фосфатов (монацит, чералит) [44]. Крайне малые размеры выделений (1–2 мкм, редко более) и особенности состава ряда редкоземельных минералов позволяют предполагать аутигенную природу их формирования.

В [27] приведены уникальные снимки аутигенного гоацита и рабдофана (CePO₄ · H₂O) из коксующихся углей юго-западного Китая. Основываясь на корреляционном анализе, авторы пришли к выводу, что РЗУ (лантаноиды + Y) связаны преимущественно с органическим веществом. Возможно, что в процессе углефикации РЗЭ трансформируются из органической формы нахождения в аутигенную минеральную в пределах органической матрицы.

Крайняя степень метаморфизма угольного вещества вплоть до формирования антрацита и графита приводит к некоторой потере РЗЭ угольным веществом [21] и переводу всех органических соединений лантаноидов в аутигенные минеральные формы (рис. 5). Некоторые устойчивые минеральные фазы (монацит, ксенотим, циркон) могут иметь первичное кластогенное происхождение, на что указывает наличие отдельных тон-

кодисперсных редкоземельных минералов в современном торфе [22, 23].

В данной статье предложена модель для объяснения изменения форм нахождения РЗЭ в процессе образования угля. На ранней стадии в период накопления торфа происходит растворение большей части кластогенных минералов, содержащих РЗЭ. Значительная часть РЗЭ становится подвижной, концентрируясь преимущественно в органическом веществе, главным образом в низкомолекулярных гумусовых кислотах, небольшая доля остается в минеральных фазах. В результате трансформации органического вещества РЗЭ сначала переходят в гуминовые кислоты, а затем в процессе углефикации — в аутигенные минералы. В каменных углях и антрацитах преобладают минеральные формы нахождения РЗЭ.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали, что в процессе углеобразования в последовательности: торф—бурый уголь—каменный уголь происходит эволюционное изменение форм нахождения лантаноидов.

На раннем этапе углеобразования (торфонакопления) резко преобладают подвижные формы нахождения РЗЭ, среди которых значительна доля органических соединений. Минеральное вещество не играет существенной роли в накоплении лантаноидов в торфе, хотя и присутствует в форме устойчивых РЗЭ минералов (ксенотим, циркон, монацит).

На буроугольной стадии также преобладает органическая форма нахождения РЗЭ. Это обусловлено для углей с различной зольностью и разными уровнями накопления лантаноидов: от рядовых содержаний до резко аномальных, где основной формой концентрирования РЗЭ являются органические комплексные соединения хелатного типа. Роль минеральных фаз в общем балансе лантаноидов здесь в основном второстепенна. Исключением составляют лишь некоторые металлонесные угли с редкоземельной минерализацией гидротермальной природы [66] и, возможно, аномально обогащенные лантаноидами приконтактные зоны тонштейнов. В гуминовом веществе бурого угля, в отличие от торфа, фракционирования лантаноидов не отмечено.

В зрелых углях каменноугольной стадии роль минеральных фаз значительно возрастает [21, 68]. За счет высвобождающихся при углефикации металлов в связи с потерей карбоксильных, гидроксильных и иных функциональных групп гуминовых веществ формируются аутигенные минералы. В слабометаморфизованном каменном угле значительная часть РЗЭ находится в составе органических комплексов, возможно, образуют не-

устойчивые минеральные формы, которые легко извлекаются концентрированной HCl. При окислении таких углей в природных условиях основная масса лантаноидов фиксируется в регенерированных гуминовых кислотах и чем выше степень угольного метаморфизма, тем выше роль новообразованных минералов в накоплении РЗЭ. В процессе угольного метаморфизма доля органической формы постепенно снижается вплоть до полного перехода в минеральную фазу в антрацитах и угольных графитах.

Среди минеральных форм РЗЭ в углях преобладают разнообразные фосфаты (монацит, крандаллит, ксенотим, гойяцит, флоренсит), встречаются карбонаты (бастнезит, паризит, синхизит) и недиагностируемые минеральные фазы сложного состава. Кроме того, лантаноиды отмечены в составе различных акцессорных минералов в виде изоморфных примесей.

Формы нахождения РЗЭ в углях свидетельствуют о том, что их концентрирование в угле обусловлено ведущей ролью гидрогенного механизма. Независимо от источника поступления в бассейн угленакопления, лантаноиды в условиях агрессивной среды палеоторфяника в основной массе переходят в подвижную форму и в конечном итоге накапливаются в органическом веществе. В бурых углях помимо кластогенно-вулканогенного источника возможно также накопление РЗЭ в органическом веществе за счет привноса в водных растворах из зоны гипергенеза или гидротерм. Кислые воды угленосных отложений, в том числе насыщенные углекислотой и органическим веществом, могут быть существенно обогащены лантаноидами на фоне других типов вод. Последующее преобразование органического вещества в процессе углефикации приводит к формированию аутигенных минералов РЗЭ.

Роль органических форм нахождения лантаноидов в углях следует учитывать при разработке технологии комплексной переработки углей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Seredin V.V., Dai S.* // Int. J. Coal Geol. 2012. V. 94. P. 67.
2. *Seredin V.V., Dai S., Sun Y., Chekryzhov I.Yu.* // Appl. Geochem. 2013. V. 31. P. 1.
3. *Hower J.C., Groppo J.G., Henke K.R., Hood M.M., Eble C.F., Honaker R.Q., Zhang W., and Qian D.* // Minerals. 2015. V. 5. № 2. P. 356.
4. *Dai S., Graham I.T., Ward C.R.* // Int. J. Coal Geology. 2016. V. 159. P. 82.
5. *Finkelman R.B.* Modes of occurrence of trace elements in coal, U.S. Geol. Surv. Open-File Rep. 81—99. 1981. 322 p.
6. *Юровский А.З.* Минеральные компоненты твердых горючих ископаемых. М.: Недра, 1968. 214 с.
7. *Eskenazy G.* // Geol Bulc. 1978. V. 8. № 2. P. 81.

8. *Spears D.A., Zheng Y.* // Int. J. Coal Geology. 1999. V. 38. № 3–4. P. 161.
9. *Spears D.A., Booth C.A.* // Fuel. 2002. V. 81. P. 683.
10. *Chatziapostolou A., Kalaitzidis S., Papazisimou S., Christanis K., Vagias D.* // Int. J. Coal Geology. 2006. V. 65. P. 3.
11. *Wang X.* // Int. J. Coal Geol. 2009. V. 80. P. 167.
12. *Li J., Zhuang X., Querol X., Font O., Izquierdo M., Wang Z.* // Int. J. Coal Geol. 2014. V. 125. P. 10.
13. *Yossifova M.G.* // Int. J. Coal Geol. 2014. V. 122. P. 1.
14. *Hower J.C., Eble C.F., Dai S., Belkin H.E.* // Int. J. Coal Geol. 2016. V. 160–161. P. 73.
15. *Lin R., Bank T.L., Roth E.A., Granite E.J., Soong Y.* // Int. J. Coal Geol. 2017. V. 179. P. 295.
16. *Finkelman R.B., Palmer C.A., Wang P.* // Int. J. Coal Geology. 2018. V. 185. P. 138.
17. *Vassilev S.V., Eskenazy G.M., Tarassov M.P., Dimov V.I.* // Geologica Balcanica. 1995. V. 25. № 3–4. P. 111.
18. *Eskenazy G.M., Chakarova L.S.* // Sorption of REE on xylain. Coal Science and Technology. Eds. *Pajares J.A., Tascon J.M.D.* Amsterdam: Elsevier, 1995. P. 179.
19. *Арбузов С.И., Ершов В.В., Поцелуев А.А., Рихванов Л.П.* Редкие элементы в углях Кузнецкого бассейна. Кемерово: Изд-во КПК, 2000. 246 с.
20. *Арбузов С.И., Ершов В.В., Рихванов Л.П., Усова Т.Ю., Кяргин В.В., Булатов А.А., Дубовик Н.Е.* Редкометалльный потенциал углей Минусинского бассейна. Новосибирск: Изд-во СО РАН, Филиал “Гео”, 2003. 347 с.
21. *Арбузов С.И., Ершов В.В.* Геохимия редких элементов в углях Сибири. Томск: Издательский дом “Д-Принт”, 2007. 468 с.
22. *Арбузов С.И., Маслов С.Г., Ильенок С.С., Перегудина Е.В.* // Изв. Томск. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2016. Т. 327. № 5. С. 42.
23. *Arbuzov S.I., Maslov S.G., Finkelman R.B., Mezhibor A.M., Plenok S.S., Blokhin M.G., Peregudina E.V.* // J. Geochem. Explor. 2018. V. 184. P. 40.
24. *Huang W.H., Yang Q., Tang D.Z., Zhao Z.G.* // Acta Geol. Sinica Engl. 2000. V. 74. № 1. P. 74.
25. *Willett J.C., Finkelman R.B., Palmer C.A., Kolker A., and Belkin H.E.* Analysis of Selective Leaching Residues of Four U.S. Coals. U.S. Geological Survey, Mail Stop 956, Reston, VA 20192, USA, 2003.
26. *Юдович Я.Э., Кетрис М.П.* Ценные элементы-примеси в углях. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН. 2006. 538 с.
27. *Zou J., Liu D., Tian H., Li T., Liu F., Tan L.* // Int. J. Coal Sci. Technol. 2014. V. 1. № 1. P. 23.
28. *Eskenazy G.M.* // Int. J. Coal Geol. 1999. V. 38. V. 3–4. P. 285.
29. *Варшал Г.М., Кощеева И.Я., Велюханова Т.К., Чхетия Д.Н., Тютюнник О.А., Гриневская Ж.М.* // Геохимия. 1996. № 11. С. 1107.
30. *Середин В.В., Шпирт М.Я.* // Литология и полезные ископаемые. 1999. № 3. С. 281.
31. *Шпирт М.Я., Середин В.В., Горюнова Н.П.* // ХТТ. 1999. № 3. С. 91.
32. *Кузеванова Е.В.* Металлоносность углей кайнозойских бурогольных месторождений Приморья. Дис. ... канд. геол.-мин. наук. СПб.: ВСЕГЕИ, 2014. 134 с.
33. *Finkelman R.B.* Trace and minor elements in coal. Organic geochemistry Chapter 28. Eds. *Engl M.H., Masko S.A.* N.Y., 1993. P. 593.
34. *Sudyko A.F.* Determination of uranium, thorium, scandium and some rare earth elements in twenty four standards reference materials by instrumental neutron activation analysis. Radioactivity and Radioactive elements in environment. Proceedings of V International Conference. Tomsk, September, 13–16, 2016. Tomsk: STT, 2016. P. 620 (in Russian).
35. *Arbuzov S.I., Mezhibor A.M., Spears D.A., Plenok S.S., Shaldybin M.V., Belaya E.V.* // Int. J. Coal Geology. 2016. V. 153. P. 99.
36. *Арбузов С.И., Машенькин В.С., Рыбалко В.И., Судыко А.Ф.* // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. 2014. № 3. Ч. 2. С. 41.
37. *Ketris M.P., Yudovich Ya.E.* // Int. J. Coal. Geol. 2009. V. 78. № 2. P. 135.
38. *Chudaeva V.A., Chudaev O.V.* // Geochem. Int. 2011. V. 49. № 5. P. 498.
39. *Finkelman R.B., Palmer C.A., Krasnow M.R., Aruscavage P.J., Sellers G.A., Dulong F.T.* // Energy Fuels. 1990. V. 4. no. 6. P. 755.
40. *Strydom C.A., Bunt J.R., Schobert H.H., Raghoo M.* // Fuel Proc. Techn. 2011. V. 92. P. 764.
41. *Alfimova N.A., Felitsyn S.B., Matrenichev V.A.* // Lithology and Mineral Resources. 2011. V. 46. № 5. P. 397.
42. *Palmer C.A., Dennen K.O., Kolker A., Finkelman R.B., Bullock Jr.J.H.* Chemical analysis and modes of occurrence of selected trace elements in a coal sample from eastern Kentucky bed: White Creek Mine, Martin County, Kentucky: U.S. Geological Survey Open-File Report 02-311, 2002.
43. *Солодов Н.А., Семенов Е.И., Бурков В.В.* Геологический справочник по тяжелым литофильным редким металлам. Под ред. *Лаверова Н.П.* М.: Недра, 1987. 438 с.
44. *Ильенок С.С., Арбузов С.И.* // Изв. Томск. политехн. ун-та. 2016. Т. 327. № 2. С. 6.
45. *Середин В.В.* // Докл. АН СССР. 1991. Т. 320. № 6. С. 1446.
46. *Hower J.C., Granite E.J., Mayfield D., Lewis A., Finkelman R.B.* // Minerals. 2016. V. 6. № 32. doi 10.3390/min6020032
47. *Seredin V.V.* // Dokl. Earth Sci. 2001. V. 377. № 2. P. 250.
48. *Mardon S.M., Hower J.C.* // Int. J. Coal Geol. 2004. V. 59. P. 153.
49. *Goodarzi F., Sanei H., Stasiuk L.D., Bagheri-Sadeghi H., Reyes J.* // Int. J. Coal Geology. 2006. V. 65. P. 35.
50. *Seredin V.V., Finkelman R.B.* // Int. J. Coal Geol. 2008. V. 76. P. 253.
51. *Dai S., Zhou Y., Zhang M., Wang X., Wang J., Song X., Jiang Y., Luo Y., Song Z., Yang Z., Ren D.* // Int. J. Coal Geol. 2010. V. 83. № 1. P. 55.

52. *Dai S., Luo Y., Seredin V.V., Ward C.R., Hower J.C., Zhao L., Liu S., Zhao C., Tian H., Zou J.* // *Int. J. Coal Geol.* 2014. V. 122. P. 110.
53. *Арбузов С.И., Машенькин В.С.* Зона окисления угольных месторождений – перспективный источник благородных и редких металлов (на примере месторождений Центральной Азии) // Проблемы и перспективы развития минерально-сырьевой базы и предприятий ТЭК Сибири. Материалы межрегиональной научно-практической конференции. Томск: Изд-во ТПУ, 2007. С. 26.
54. *Luo Y., Zheng M.* // *Minerals.* 2016. V. 6. № 74. doi 10.3390/min6030074
55. *Арбузов С.И., Маслов С.Г., Волостнов А.В., Архипов В.С., Ильенко С.С.* // *ХТТ.* 2012. № 1. С. 55.
56. *Арбузов С.И., Маслов С.Г., Ильенко С.С.* // *ХТТ.* 2015. № 3. С. 39.
57. *Nakada R., Waseda A., Okumura F., Takahashi Y.* // *Chem. Geology.* 2016. V. 420. P. 231.
58. *Арбузов С.И., Архипов В.С., Бернатонис В.К., Бобров В.А., Маслов С.Г., Межибор А.М., Прейс Ю.И., Рихванов Л.П., Судыко А.Ф., Сысо А.И.* // *Изв. Томск. политехнического ун-та. Науки о Земле.* 2009. Т. 315. № 1. С. 44.
59. *Mezhibor A.M., Arbuзов S.I., Arkhipov V.S.* Trace elements in peat bogs of Tomsk region (South Siberia, Russia) // *Energy Exploration and Exploitation.* 2013. V. 31. № 4. P. 629.
60. *Yliruokanen I., Lehto S.* // *Bull. Geol. Soc. Finland.* 1995. V. 67. № 2. P. 27.
61. *Манская С.М., Дроздова Т.В.* Геохимия органического вещества. М.: Наука, 1964. 315 с.
62. *Guven N., Finkelman R.B.* Analysis of the low-temperature ash from the interlaboratory sample by analytical electron microscopy, pp. 34–37. In *Interlaboratory Comparison of Mineral Constituents in a Sample from the Herrin (No. 6) Coal Bed from Illinois.* US Geological Survey Circular 932, 1984. 42 p.
63. *Балашов Ю.А.* Геохимия редкоземельных элементов. М.: Наука, 1976. 268 с.
64. *Shand P., Johannesson K.H., Chudaev O.V., Chudaeva V.A., Edmunds W.M.* Rare earth element contents of high pCO₂ groundwaters of Prymorye, Russia. Mineral stability and complexation controls. *Water Science and Technology Library.* 51. Rare earth elements in groundwaters flow systems. Eds by *Johannesson K.H.* Springer, 2005. P. 161.
65. *Karpov G.A., Nikolaeva A.G., Alekhin Y.V.* // *Petrology.* 2013. V. 21. № 2. P. 145.
66. *Середин В.В., Магазина Л.О.* // *Литология и полезные ископаемые.* 1999. № 3. С. 281.
67. *Dai S., Ren D., Chou C.-L., Li S., Jiang Y.* // *Int. J. Coal Geology.* 2006. V. 66. P. 253.
68. *Huggins F. E., Huffman G.P.* // *Int. J. Coal Geol.* 2004. V. 58. P. 193.
69. *Hower J.C., Ruppert L.F., Eble C.F.* // *Int. J. Coal Geology.* 1999. V. 39. P. 141.