УДК 553.96:553.493:552.57

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СОПУТСТВУЮЩИХ ГЕРМАНИЮ ПРОМЫШЛЕННО ЦЕННЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В УГЛЯХ ПАВЛОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (УЧАСТОК "СПЕЦУГЛИ")

© 2021 г. В. И. Вялов^{1,2,3,*}, А. В. Наставкин^{3,**}, Е. П. Шишов^{1,***}

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

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

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

*e-mail: vladimir_vyalov@vsegei.ru **e-mail: nastavkin@sfedu.ru ***e-mail: e-shishov@mail.ru Поступила в редакцию 04.06.2020 г. После доработки 28.06.2020 г. Принята к публикации 07.10.2020 г.

С применением методов масс-спектрометрии и лазерного микроанализа изучены содержание и распределение сопутствующих германию промышленно ценных микроэлементов в углях участка "Спецугли" Павловского буроугольного месторождения в Приморье. Установлены содержания целого ряда металлов на уровне минимально промышленных в традиционных типах руд. Выделены геохимические ассоциации промышленно ценных металлов и других элементов-примесей. Максимальные концентрации многих микроэлементов отмечены в малозольных углях. Изучено распределение ряда элементов-примесей в угольном веществе и мацералах углей и сделаны выводы о генезисе микроэлементов.

Ключевые слова: промышленно, потенциально ценные микроэлементы, элементы-примеси, концентрация, масс-спектрометрия, лазерный микроанализ

DOI: 10.31857/S0023117721010084

ВВЕДЕНИЕ

Особенности распределения германия в углях Павловского месторождения на участке "Спецугли" описаны ранее [1]. Однако металлоносность углей данного месторождения не ограничивается только германием. В работах [2-4 и др.] отмечалось, что в этих углях развито комплексное оруденение. Аналогично германию содержания ряда элементов-примесей в углях изучались на протяжении нескольких десятков лет [5-11 и др.]. Многие металлы в углях рассматривались в качестве ценных или потенциально ценных элементовпримесей [8, 10-14]. Разработаны технологии, патенты и методы по извлечению U, Au, Y, Sc, Ga, W. Мо и ряда других металлов из углей. угольной золы и дымовых газов [10, 15-19]. Предложены даже нанотехнологические решения по экстракции ценных элементов из углей [20]. Во всем мире уголь стал рассматриваться как перспективный источник стратегических элементов (Ge, Ga, U, V, Se, лантаноиды, Y, Sc, Nb, Au, Ag), имеющий экономическое значение [21]. Производилась геолого-экономическая оценка буроугольных месторождений Дальневосточного федерального округа России и ресурсов заключенных в них редких и других ценных металлов [22]. Она показала реальное наличие в углях нетрадиционной минерально-сырьевой базы ряда металлов, которая в будущем может дополнить Государственный баланс [23]. Концентрации ряда ценных металлов в углях могут достигать уровней минимальных промышленных содержаний в традиционных типах руд, близких по минеральной матрице к неорганической части твердых горючих ископаемых, или в россыпных рудах (для благородных металлов, Sc, REE, W, Hf, U) [24]. Это определяет актуальность детального рассмотрения ряда элементов-примесей в углях Павловского месторождения наряду с изучением в них германия [1].

Угли Павловского месторождения гумусовые, относятся к марке Б, группе 2Б, подгруппе 2БВ (ГОСТ 25543-2013) [1, 25].

На участке "Спецугли" были опробованы дифференциальным способом (штуфные пробы

примерно по 5 см) три пласта бурых углей (расположенных снизу вверх по стратиграфическому разрезу): пласт IIн мощностью 0.65 м, пласт IIв (0.6 м) и пласт IIIн (0.45 м), породы кровли и почвы этих пластов. Из пласта IIн отобрано 13 проб, включая пробы почвы и кровли пласта, сложенные углистым алевролитом, из пласта IIв – 12 проб, включая пробу почвы пласта (аргиллит), из пласта IIIн – девять проб углей, включая пробы почвы и кровли пласта, сложенные углистым аргиллитом. Всего было отобрано 34 пробы.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Аналитические определения концентраций германия (и ряда других микроэлементов) проводились в ЦЛ ФГБУ ВСЕГЕИ методами массспектрометрии *ISP AES* (в золе углей), а также *ISP MS* с кислотным растворением пробы углей по специальной методике [26], чтобы избежать потерь содержаний химических элементов. Таким образом, каждая исходная проба углей анализировалась дважды, а пробы пород кровли, почвы и высокозольных прослоев в пластах — только методом *ISP AES*. Всего было выполнено 60 анализов. Отметим, что пробы углистых пород почвы, кровли, прослоев пластов озолялись и анализировались методом *ICP AES*.

Обработка полученной аналитической информации проводилась при помощи корреляционного анализа (ранговой корреляции) между содержаниями элементов, при объеме выборки n = 26. Критический (значимый) коэффициент корреляции равен 0.38. Визуализация геохимических ассоциаций элементов-примесей на основе анализа корреляционной матрицы выполнена с помощью программы *BioLayout Express3D*.

Из образцов углей были изготовлены шлифы (2), которые изучались по методике [27].

Для выяснения распределения микроэлементов в мацералах углей проводился анализ по методике [28]. Для проведения экспериментов использовали масс-спектрометр с ИСП "*ELAN DRCe*" (*Perkin Elmer*, США) с системой лазерного пробоотбора (лазерной абляцией) *LSX*200 (*Cetac Technologies*, США), длина волны излучения лазера – 266 нм. Проводилось зондирование мацералов углей непосредственно в прозрачно-полированных шлифах. Было проанализировано девять участков угольных мацералов и двух – минерального вещества. Диаметр лазерного луча составлял не более 300 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты масс-спектрометрических анализов проб углей и пород трех угольных пластов на германий и сопутствующие металлы участка "Спецугли" Павловского буроугольного месторождения приведены в табл. 1 (по данным атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивносвязанной плазмой (*ISP AES*), в золе углей и углистых пород).

В табл. 2 представлены результаты по концентрациям ряда элементов, полученные методом анализа масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (*ISP MS*) с полным кислотным разложением в угле; внесены содержания Hg непосредственно в углях и породах, полученные атомно-адсорбционным методом "холодного пара"; внесены пересчитанные на уголь концентрации суммы редкоземельных элементов вместе с иттрием (REE+Y), а также отдельно Y, Zr, Nb, пересчитанные из золы с учетом зольности проб углей.

Результаты анализа пробы углистых пород почвы, кровли, прослоев пластов также включены в табл. 1 и 2 (пересчитаны на породу). Отметим, что содержания микроэлементов в породах оказались значительно ниже по сравнению с золами углей или их концентрацией в углях (для Ge, W, Sb, Mo).

Проведено, с учетом зольности углей, сравнение полученных данных табл. 1-2 с уровнями содержаний промышленно ценных микроэлементов в углях, г/т, представленных в работе [24]. Содержания элементов с промышленными концентрациями выделены в табл. 1-2 жирным шрифтом, как и обозначения химических элементов. Таким образом, установлено наличие в углях ряда промышленно ценных микроэлементов. Это, кроме Ge (описан в [1]), In (как в угле, так и в углистых породах), Be, $\Sigma REE+Y$, W, Sb (в угле), в 50-60% случаев – Zn, Cu, Ag (в угле), в 40% – Cs, Sr (в угле), около 30% случаев – Sc, Rb (также в угле) и около четверти проб углей – с "промышленным" Мо. Отмечаются, на уровне минимальных промышленных, содержания Ga и даже Tl в трех случаях (в 10%), Hg – в двух, V – в одном (все - в угле).

Следует отметить, что повышенные или аномальные содержания ряда микроэлементов были описаны ранее: Σ REE+Y [29–32], Be, W, Sb, Zn, Cu, Cs, Mo [33], Ag [30, 32, 33].

Наиболее значительные превышения над минимальными промышленными концентрациями [24] характерны в изученных углях для Sb (до 200 раз и более), W (до 100 раз и больше), Be (до 12 раз), Cs (до шести раз); в золе: REE+Y (более трех раз), In (до 10 раз). Ад обнаруживается лишь в угле (в золе элемент не установлен, видимо, содержится в концентрации ниже предела чувствительности аналитического метода). Возможно, Ад связано с органическим веществом (OB) углей и при озолении теряется. Поскольку в угле Ад обнаруживает содержания на уровне минимальной промышленной концентрации в золе (от 0.2 г/т, ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СОПУТСТВУЮЩИХ ГЕРМАНИЮ

	REE+Y	238	404	658	360	976	419	204	393	213	535	895	469	544	866	1153	782	180	972	641	583	163	138	767	271	352	421	268	428	806	444	733	460	840	692	302	224	575		
	Lu	0	Ţ	7	7	5	7	0	1	0		5	7	7	S	9	С	0	9	7	З	0	0		0	1	7	μ	7	5	7	4	7	4	С	1	0			
	Yb	ŝ	12	18	14	36	13	S	10	4		33	15	18	34	44	25	ŝ	40	18	25	4	Э		З	11	14	×	15	32	15	27	14	30	25	6	ŝ			0.05
- /	Tm	0	1	2	2	5	2	0	1	0		5	2	З	5	9	З	0	9	7	З	0	0		0	1	2	1	2	5	7	4	7	5	4	1	0			0.1
1 (NIN	E	ŝ	13	18	14	39	13	S	11	4		38	16	20	36	48	27	З	43	19	26	4	7		З	11	14	×	15	35	16	32	16	36	28	10	З			0.005
	Ηo	1	4	9	4	13	4	1	3	1		12	5	9	12	15	6	1	14	9	8	1	0		1	3	4	2	5	11	5	10	5	12	6	3	1			0.01
odor	Dy	9	19	26	21	57	21	7	17	9		53	23	27	50	65	39	5	58	28	33	S	4		9	16	19	11	21	47	24	45	24	52	41	15	5		Γ/T	0.005
	Tb	1	0	З	7	7	7	1	7	1		7	ε	ε	9	6	5	0	7	4	4	0	0		-	7	7	1	2	9	ε	9	З	7	5	2	0		rob, I	0.01 (
	Gd	7	15	24	15	42	17	9	15	9		36	16	19	34	45	28	5	39	22	23	4	З		7	12	15	6	14	31	17	31	17	35	28	10	5		емент	0.005
	Eu	1	2	З	2	9	2	1	2	1		5	2	2	4	9	4	0	5	З	З	0	0		1	1	7	1	2	4	2	4	7	5	4	1	0		це виј	0.01
	Sm	9	11	19	11	31	13	5	11	6		25	12	13	23	33	22	5	28	17	16	4	3		7	6	11	7	10	20	11	19	12	23	19	8	9		ружен	0.005
	Nd	35	45	80	40	104	49	26	49	29		79	46	52	77	105	78	25	85	72	54	19	18		39	39	45	30	41	64	41	62	45	76	66	33	31		обнај	0.005
Trant	Pr	6	Π	20	6	22	11	7	12	8		17	11	12	17	22	17	9	18	17	12	S	5		11	6	10	~	10	15	6	13	10	17	15	×	8		едел	0.01 (
	Ce	84	90	154	71	154	88	60	98	71		133	91	104	129	171	144	60	135	153	102	47	48		104	82	94	67	93	134	81	109	89	136	122	72	87		ий пр	0.01
	La	42	42	81	32	64	40	30	47	35		69	47	53	66	84	75	31	67	77	48	26	27		51	43	47	33	49	71	41	59	47	70	57	34	41		ИНЖИ	0.01
5	ln	12	15	16	90	21	21	12	15	.10	.16	.29	0.	-02	14	20	11	10	39	12	.27	Ξ.	60	.18	.13	.13	.17	.14	.02	.12	.05	.23	.12	25	20	5	60	.15	Ĥ	.01
		0	0	0	<u>.</u>	0	0	0	0	0	0	0	Ö	0	Ö	Ö	Ö	0	Ö	Ö	Ö	0	Ö	0	0	0	0	\mathbf{u}	\circ	0	0	0	0	0	0	0	o.	0		0
-	qN	15 0.	20 0.	29 0.	29 0 .	23 0.	17 0.	20 0.	25 0.	21 0	0	25 0	23 0.	28	18 0.	26 0.	32 0.	19 0 .	21 0.	30 0 .	29 0.	26 0	18 0.	0	17 0	25 0	33 0	37 0	45 0	14 0	13 0	14 0	0 9	11 0.	14 0 .	18 0.	23 0.	•		0.01 0
	Zr Nb	208 15 0 .	193 20 0.	282 29 0.	194 29 0 .	251 23 0 .	179 17 0.	245 20 0 .	274 25 0.	236 21 0	229 0	296 25 0	321 23 0.	303 28 0	192 18 0.	254 26 0	397 32 0.	245 19 0 .	377 21 0.	354 30 0 .	333 29 0	295 26 0	227 18 0.	314 0	217 17 0	349 25 0	314 33 0	238 37 0	199 45 0	162 14 0	140 13 0	172 14 0	104 6 0.	201 11 0 .	193 14 0 .	275 18 0.	263 23 0.	213 0		0.1 0.01 0
murani (Hadaii	Y Zr Nb	40 208 15 0.	136 193 20 0.	202 282 29 0.3	151 194 29 0 .	391 251 23 0.	142 179 17 0.	50 245 20 0 .	114 274 25 0 .	41 236 21 0	229 0	378 296 25 0	178 321 23 0	210 303 28 0	368 192 18 0	494 254 26 0	303 397 32 0	36 245 19 0.	421 377 21 0	201 354 30 0.	223 333 29 0	40 295 26 0	27 227 18 0	314 0	37 217 17 0	112 349 25 0	140 314 33 0	82 238 37 0	147 199 45 0	320 162 14 0	175 140 13 0	304 172 14 0	172 104 6 0	332 201 11 0.	266 193 14 0.	95 275 18 0.	34 263 23 0.	213 0	-	2 0.1 0.01 0
harves a second of the second	30JIb- loctb, % Y Zr Nb	85.0 40 208 15 0.	34.9 136 193 20 0.	31.1 202 282 29 0.	10.8 151 194 29 0 .	10.7 391 251 23 0.	26.3 142 179 17 0.	62.0 50 245 20 0 .	35.4 114 274 25 0 .	79.0 41 236 21 0	24.9 229 0	8.6 378 296 25 0	17.8 178 321 23 0	14.8 210 303 28 0	8.4 368 192 18 0	6.2 494 254 26 0	14.1 303 397 32 0	78.0 36 245 19 0 .	6.8 421 377 21 0	22.1 201 354 30 0.	10.4 223 333 29 0	78.0 40 295 26 0	94.0 27 227 18 0	12.1 314 0	87.0 37 217 17 0	36.6 112 349 25 0	31.8 140 314 33 0	42.1 82 238 37 0	12.9 147 199 45 0	8.1 320 162 14 0	19.2 175 140 13 0	12.0 304 172 14 0	13.6 172 104 6 0	11.9 332 201 11 0 .	12.3 266 193 14 0 .	40.2 95 275 18 0.	86.0 34 263 23 0.	21.9 213 0	-	0.1 2 0.1 0.01 0
oodopmunite introduction b source finite in the point of	Материал пробы $\frac{30ль}{Hocrb}$, $\frac{3}{2r}$ Nb	Углистый аргиллит, кровля пласта 85.0 40 208 15 0 .	Vrolib 34.9 136 193 20 0.	-"- 31.1 202 282 29 0.7	-"- 10.8 151 194 29 0.	-"- 10.7 391 251 23 0.	-"- 26.3 142 179 17 0.	Углистый аргиллит, прослой 62.0 50 245 20 0 .	Уголь 35.4 114 274 25 0.	Углистый аргиллит, почва пласта 79.0 41 236 21 0	реднее в угле по пласту IIIн 24.9 229 0	Vrollb 8.6 378 296 25 0	-"- 17.8 178 321 23 0	-"- 14.8 210 303 28 0	-"- 8.4 368 192 18 0	-"- 6.2 494 254 26 0	-"- 14.1 303 397 32 0	Углистый аргиллит, прослой 78.0 36 245 19 0 .	Уголь 6.8 421 377 21 0	Уголь 22.1 201 354 30 0	-"- 10.4 223 333 29 0	Углистый аргиллит 78.0 40 295 26 0	-"-, почва пласта 94.0 27 227 18 0	Среднее в угле по пласту IIв 12.1 314 0	Углистый алевролит, кровля пласта 87.0 37 217 17 0	Уголь 36.6 112 349 25 0	-"- 31.8 140 314 33 0	-"- 42.1 82 238 37 0	-"- 12.9 147 199 45 0	-"- 8.1 320 162 14 0	-"- 19.2 175 140 13 0	-"- 12.0 304 172 14 0	-"- 13.6 172 104 6 0	-"- 11.9 332 201 11 0.	-"- 12.3 266 193 14 0.	-"- 40.2 95 275 18 0.	Углистый алевролит, почва пласта 86.0 34 263 23 0 .	реднее в угле по пласту IIн 21.9 213 0	018	

Таблина 1. Содержание микроэлементов в золе углей и пород участка "Спецугли". Павловского буроугольного месторождения. г/т

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 1

2021

19

Таблица 2. Резул	ьтаты анализа угл	тей учас	тка "Сп	ецугли	' Павло.	BCKOFO M	tecropor	кления	ботэм	ом масс-сп	ектромет	рии с и	ндукти	BHO-CB	язанно	і плазм	
Шифр пробы	Зольность, %	Hg	Be	Sc	>	C	Co	ïŻ	Cu	Zn	Ga	Ge	\mathbf{As}	Rb	Sr	Υ	Ag
IIIH-9	85.0	0.41	6.7	10.5	51	Ι	I	I	I	I	31	6	I	Ι	Ι	34.0	<0.1
IIIH-8	34.9	0.14	18.5	9.5	27	19	13	13	13	70	9.3	205	12.3	33.9	80.7	47.5	0.19
IIIH-7	31.1	0.19	20.0	15.3	23	18	16	35	29	104	7.9	129	25.8	25.5	77.3	68.2	0.18
III _H -6	10.8	0.06	7.6	1.5	17	14	5	10	15	98	3.5	429	21.6	6.1	45.3	16.3	0.15
IIIH-5	10.7	0.21	19.0	2.6	22	16	18	25	13	95	4.8	413	26.8	6.7	59.0	41.8	0.11
IIIH-4	26.3	0.37	19.7	7.3	45	27	19	23	16	67	8.7	211	34.1	28.0	66.6	37.3	0.16
IIIH-3	62.0	0.38	15.5	8.1	61	I	Ι	I	Ι	I	19.0	32	Ι	Ι	Ι	31.0	<0.1
IIIH-2	35.4	0.08	12.7	6.6	42	46	6	22	19	128	9.7	130	10.3	37.8	77.6	40.4	0.24
IIIH-1	79.0	0.36	12.9	9.7	76	I	I	I	I	I	30.0	<2	I	ļ	I	32.4	<0.1
Среднее в угл.	ях пласта Шн	0.18	16.3							94	7.3	253	26.4		67.8		
IIB-12	8.6	0.03	23.5	1.4	15	15	9	8	12	88	2.1	149	9.2	1.4	78.7	32.4	<0.1
IIB-11	17.8	0.03	22.3	11.0	15	15	7	10	11	84	4.2	167	12.2	10.4	80.4	31.7	0.14
IIB-10	14.8	0.04	22.3	6.3	12	17	9	11	15	75	3.2	203	11.8	2.9	77.5	31.1	0.11
IIB-9	8.4	0.03	25.9	2.0	11	15	8	6	7	76	2.7	211	11.1	2.6	83.1	31.0	<0.1
IIB-8	6.2	0.03	24.0	1.5	10	13	7	6	11	71	2.3	202	10.5	1.6	84.0	30.4	< 0.1
IIB-7	14.1	0.04	30.3	2.2	13	18	9	8	15	96	2.2	111	13.3	2.8	89.2	42.7	0.11
IIB-6	78.0	0.07	10.7	7.0	37	I	I	I	I	I	I	15	Ι	I	I	28.2	<0.1
IIB-5	6.8	0.03	20.9	1.2	16	12	7	5	10	44	2.7	216	8.4	1.9	83.9	28.7	< 0.1
IIB-4	22.1	0.05	25.4	3.8	18	18	4	×	14	102	4.4	117	12.5	15.5	84.8	44.4	0.17
IIB-3	10.4	0.04	14.5	2.7	30	17	4	5	12	100	4.7	517	10.1	7.2	77.4	23.2	< 0.1
IIB-2	78.0	0.04	11.3	9.4	73	I	I	I	I	I	23.9	19	I	I	I	31.8	<0.1
IIB-1	94.0	0.27	4.1	9.0	51	Ι	I	I	Ι	Ι	26.9	16	Ι	Ι	I	25.7	< 0.1
Среднее в угл	іях пласта Пв	0.04	23.2							82	3.2	210	11.0		82.1		
IIH-13	87.0	0.25	13.2	11.5	60	I	I	I	I	I	31.6	36	I	I	I	32.5	< 0.1
IIH-12	36.6	0.32	27.4	5.8	39	26.0	33.1	50.6	18.5	121	11.2	626	52.6	22.3	106.0	41.0	0.25
Шн-11	31.8	0.25	35.3	4.3	26	20.3	9.1	16.0	10.2	72	9.9	652	25.8	18.6	105.0	44.5	0.23
IIH-10	42.1	0.71	26.6	9.8	22	20.0	11.9	19.4	14.2	125	10.4	701	59.8	33.6	92.5	34.5	0.34
IIH-9	12.9	0.41	14.1	1.0	10	19.6	23.3	44.4	11.6	34	5.3	2050	159.0	2.0	65.5	19.0	< 0.1
IIH-8	8.1	0.09	32.5	1.7	12	13.9	5.6	15.5	12.2	66	5.6	1540	49.2	2.0	83.8	25.8	< 0.1
IIH-7	19.2	0.13	41.7	4.3	16	15.4	8.3	14.6	9.2	97	6.0	964	96.2	9.1	95.3	33.6	0.12
IIH-6	12.0	0.16	49.5	2.8	22	18.5	5.4	8.0	18.6	103	5.9	1090	17.1	4.4	105.0	36.5	0.13
IIH-5	13.6	0.15	26.8	1.8	11	56.4	7.1	52.2	15.9	1340	3.8	622	12.8	3.4	63.8	23.4	< 0.1
IIH-4	11.9	0.11	53.6	2.8	18	17.9	4.4	8.3	13.3	46	6.4	1120	14.8	2.7	104.0	39.5	< 0.1
IIH-3	12.3	0.32	53.6	4.4	21	16.3	4.9	5.9	16.6	578	5.8	1290	18.0	1.7	101.0	32.7	<0.1
IIH-2	40.2	0.39	31.5	6.8	47	27.2	4.5	8.6	14.0	79	9.9	644	20.3	29.4	96.7	38.4	0.21
IIH-1	86.0	0.72	10.0	11.0	70	I	I	I	I	I	27.8	39	Ι	I	I	29.8	<0.1
Среднее в угл	цях пласта IIн	0.24	35.7							238	7.3	1027	47.8		92.6		
Точность	0.102						Нижн	ий пред	(ел об	наружения	элемент	OB					
анализа	0.1.0	0.01	0.01	0.2		-	-		-	10	0.1	0.1	0.1	0.5	0.5	0.1	0.1
Шифр пробы	Зольность, %	Zr	ηŊ	Mo	Cd	Sn	Sb	C	Ba	REE+Y	W	ΙL	$^{\mathrm{Pb}}$	Bi	Тh		
IIIH-9	85.0	179	13.5	<0.5			3.3			202.3	2.9				10.2	3.	4

20

ВЯЛОВ и др.

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 1 2021

Таблица 2. Окончание																
IIIH-8	34.9	67	7.2	3.2	0.8	2.7	15.3	15.8	151	141.0	141.0	<0.5	23.0	0.2	10.4	2.8
IIIH-7	31.1	88	9.1	4.3	0.3	2.0	10.1	10.5	159	204.6	85.2	1.5	22.0	0.2	11.1	2.8
IIIH-6	10.8	21	3.2	2.7	0.4	1.7	25.5	1.0	60	38.9	229.0	<0.5	21.0	0.2	3.6	0.7
IIIH-5	10.7	27	2.5	4.5	0.4	0.8	25.7	3.4	95	104.4	224.0	0.7	11.0	0.2	6.2	1.6
III _H -4	26.3	47	4.6	4.7	0.3	1.7	18.1	12.5	125	110.2	143.0	0.9	14.0	0.2	11.3	3.0
IIIH-3	62.0	152	12.4	2.5			16.1			126.5	6.8				10.5	3.1
IIIH-2	35.4	97	9.2	4.0	0.3	1.8	10.0	15.3	155	133.6	96.7	<0.5	18.0	0.2	10.4	2.7
IIIH-1	79.0	186	16.9	2.3			5.5			168.3	3.6				11.1	4.0
Среднее в углях пласт	ra IIIH	58		3.9			17.5	9.8		122.1	153.2		18.2			
IIB-12	8.6	25	2.2	7.2	0.5	0.8	3.8	0.4	151	76.7	185.0	<0.5	9.0	<0.1	1.6	0.9
IIB-11	17.8	57	4.3	7.2	0.8	1.1	13.2	1.8	121	83.5	269.0	<0.5	9.0	0.2	3.5	1.0
IIB-10	14.8	45	4.2	7.4	0.9	1.4	6.2	0.9	87	80.5	243.0	<0.5	10.0	< 0.1	2.7	0.9
IIB-9	8.4	16	1.5	7.6	0.7	1.1	6.6	0.7	124	72.9	268.0	<0.5	8.0	< 0.1	1.7	0.6
IIB-8	6.2	16	1.6	4.7	0.5	0.4	2.4	0.5	114	70.9	307.0	<0.5	7.0	<0.1	1.9	0.7
IIB-7	14.1	56	4.6	3.9	1.0	2.3	9.7	0.9	127	110.3	137.0	<0.5	9.0	0.1	3.2	1.2
IIB-6	78.0	191	15.5	2.1			2.1			140.4	5.4				7.0	3.1
IIB-5	6.8	26	1.5	9.3	0.5	1.4	3.7	0.6	115	66.2	257.0	<0.5	10.0	<0.1	1.9	0.8
IIB-4	22.1	78	6.8	4.6	0.4	1.2	4.1	5.0	152	141.7	138.0	<0.5	13.0	0.1	5.0	1.4
IIB-3	10.4	35	3.1	8.9	0.3	2.4	11.7	2.0	132	60.6	427.0	<0.5	10.0	<0.1	2.9	1.2
IIB-2	78.0	230	21.0	2.1			0.1			127.1	7.3				8.6	3.9
IIB-1	94.0	213	17.8	<0.5			12.7			129.7	2.8				9.4	3.7
Среднее в углях пласт	ra IIB	39		6.8			6.8	1.4		84.5	247.9		9.4			
IIH-13	87.0	189	14.8	2.1			47.2			235.8	9.9				12.2	3.5
ІІн-12	36.6	128	9.5	10.9	0.5	2.5	242.0	9.6	162	128.8	193.0	0.8	20.9	0.3	11.2	3.8
IIH-11	31.8	100	10.7	9.4	0.4	2.6	277.0	7.4	150	133.9	201.0	0.5	18.0	0.1	8.4	3.0
IIH-10	42.1	100	15.9	8.7	0.5	3.1	293.0	11.2	192	112.8	205.0	1.9	20.1	0.2	11.7	3.4
ІІн-9	12.9	26	5.8	7.3	0.2	0.5	731.0	1.2	101	55.2	452.0	2.0	11.5	<0.1	2.3	1.1
IIH-8	8.1	13	1.2	9.8	0.4	0.7	628.0	1.1	113	65.0	376.0	1.1	10.0	<0.1	2.7	1.0
IIH-7	19.2	27	2.6	10.8	0.4	1.0	451.0	2.8	144	85.2	249.0	3.5	13.9	<0.1	3.9	1.7
Пн-6	12.0	21	1.8	19.8	0.5	1.0	493.0	1.4	150	88.0	298.0	<0.5	10.7	0.2	2.9	17.0
IIH-5	13.6	14	0.8	14.6	0.8	2.4	270.0	0.8	165	62.6	156.0	<0.5	37.5	0.2	1.7	2.0
Пн-4	11.9	24	1.4	17.0	0.5	1.3	495.0	1.1	134	100.0	271.0	<0.5	11.4	0.1	3.1	1.5
Пн-3	12.3	24	1.8	18.9	0.4	0.6	573.0	1.0	147	85.1	295.0	<0.5	15.3	0.1	4.1	1.5
ІІн-2	40.2	111	7.4	16.4	0.6	2.0	314.0	11.5	154	121.4	167.0	0.6	18.3	0.2	12.5	4.0
IIH-1	86.0	226	19.8	3.9			7.3			192.6	8.1				10.3	4.3
Среднее в углях пл	аста Шн	54		11.6			433.4	4.5		83.3	260.3		17.1			
Точность							H	ижний і	гредел	п обнаруже	ния элем	ICHTOB				
анализа	0.1%	2	0.1	0.5	0.1	0.2	0.1	0.1	n	0.005-0.01, Y - 0.1	0.15	0.5	1	0.1	0.01	0.1
Примечание. По углям - включены пересчитанне	- метод ISP М ме на уголь из	1S с пол золы да	ным ки нные по	CJOTHEIN Y. Zr. N	г разлож b. REE+	ением, с Ү. а таку	содержан ке пересч	ние в угл	е, г/т; е из зо	На – метод лы на порол	атомной v ланные 1	a6cop61	ии, сод гам почн	ержани(зы. кров	е в угле, ли, прос	г/т (в таблицу глоев пластов).
<i>Примечание</i> . По углям - включены пересчитанни	- метод ISP № ые на уголь из	1S с пол золы да	іным ки нные пс	CJOTHEIN Y, Zr, N	г разлож b, REE+	ением, с Ү, а такж	одержан ке пересч	ние в угл нитанны	е, г/т; е из зо	Нg – метод лы на пород	атомной у данные 1	абсорбі по пород	ии, с цам по	но	одержани очвы, кров	одержание в угле, очвы, кровли, прос

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СОПУТСТВУЮЩИХ ГЕРМАНИЮ

21

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 1 2021



Рис. 1. Геохимические ассоциации микроэлементов в углях (по данным табл. 2).

по [24]), имеются основания считать Ад промышленно ценным.

Таким образом, налицо наличие в углях Павловского месторождения, участка "Спецугли", сопутствующего германию оруденения нескольких "типов": редких рассеянных элементов (In, Cs, Sc, Rb, Ga, Tl), щелочно-земельных редких (Be, Sr), редкоземельных (REE+Y), цветных (Sb, Zn, Cu), легирующих (W, Mo), благородных (Ag) металлов.

Наиболее промышленно ценные микроэлементы, сопутствующие Ge, судя по их уровню содержаний, это W, Sb, REE+Y.

Как эти "типы" оруденения связаны между собой в угле и в золе углей? Выделенные геохимические ассоциации элементов-примесей на основе корреляционного анализа (ранговой корреляции) показаны на рис. 1 (для микроэлементов в угле) и на рис. 2, 3 (для микроэлементов в золе). На рис. 1 прямыми линиями отображены значимые положительные корреляционные связи, причем наиболее толстые линии соответствуют наиболее сильным связям. На рис. 2, 3 прямыми линиями отображены в том числе слабые (0.1-0.3) положительные корреляционные связи. Из рис. 1 следует, что непосредственно сопутствующие Ge микроэлементы – W, Sb, Mo, а также Hg и As, промышленно ценные содержания которых редки (Hg) или их не достигают (As). Ве и Sr – щелочно-земельные редкие металлы - сопутствуют Ge опосредствованно – через связь с Мо. Ga сопутствует Ge не напрямую, а через Sb, а Ni – через As. REE, образуя свою отдельную ассоциацию,

никак не связаны с Ge, W, Mo, Sb, коррелируют со Sc и многими другими микроэлементами, видимо, из-за общей их связи с зольностью. На рис. 1 можно выделить ассоциацию цветных металлов, и в ней – отдельные "группировки": Ni–Co, Pb–Cu–Cr–Sn; ассоциацию радиоактивных элементов (U–Th), ассоциацию Ba–Zn; Zr– Nb–Ag и др. Отметим, что существует общая, "зольная" ассоциация микроэлементов, имеющих положительную значимую корреляцию с зольностью больше критического значения 0.38: Hg, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Y, Zr, Nb, Ag, Sn, Cs, Ba, REE, Pb, Th, U. Слабая связь с зольностью отмечается у Sr, Zn, Sb.

Связь с зольностью показывает, что многие микроэлементы были "доставлены" в древний торфяник путем привноса минерального вещества аквагенным путем. Нет связи с зольностью у В, у Ge, Мо – очень слабая отрицательная, у W – значимая отрицательная (-0.63), что свидетельствует о преобладающем вхождении данных металлов в OB углей.

Ассоциация Ge c Mo, Sb, Hg оказалась устойчивой, поскольку "перешла" и в золу углей (рис. 2). Интересен распад "зольной" ассоциации микроэлементов: положительные устойчивые корреляционные связи с золой сохранили только Cs и Rb, а связи Zr—Nb с зольностью упали ниже критического значения.

Редкоземельные элементы имеют тесную корреляцию, очень "дружны" между собой, при определении их в золе "отказались" от положительной корреляционной связи с зольностью (рис. 3). При-



Рис. 2. Геохимические ассоциации микроэлементов в золе углей (по данным табл. 2 с пересчетом на содержания в золе; кроме Y, Zr, Nb, REE – по данным табл. 1).



Рис. 3. Геохимические ассоциации редкоземельных и других элементов в золе углей (по данным табл. 1).

чина кроется в особенностях распределения этих элементов, показанных на рис. 4, если сгруппировать редкоземельные элементы на легкие (LREE), средние (MREE) и тяжелые (HREE), а Y – отдельно.

Рисунок 4 иллюстрирует очень важный вывод: максимальные концентрации всех групп REE и Y находятся в золе малозольных углей, что соотносится с результатами, представленными в [34]. В [35] было установлено, что на ранних стадиях углеобразовательного процесса в бурых углях основная масса редкоземельных элементов связана с OB.



Рис. 4. Распределение содержаний легких, средних и тяжелых REE и Y в угольной золе в зависимости от зольности.



Рис. 5. Относительное распределение концентраций легких, средних и тяжелых REE.

На рис. 5 показано относительное соотношение суммарных концентраций групп REE (легких, средних, тяжелых), причем наиболее ценные тяжелые (HREE) составляют заметную часть (13%).

Распределение ценных металлов по пластам имеет следующие особенности. Максимальная концентрация REE+Y в золе углей отмечается в среднем пласте (IIв) с наименьшей средней зольностью, хотя в углях содержания больше в верхнем пласте (с зольностью в два раза большей). Для Sb зафиксирован уникальный факт ураганного обогащения углей нижнего пласта (IIн) в среднем в десятки раз по сравнению с выше залегающими угольными пластами. Концентрации W аномально высоки в углях всех пластов, хотя в верхнем меньше примерно в 1.6–1.7 раза по сравнению со средним-нижним пластами. В нижнем пласте зафиксированы ураганные концентрации Zn (табл. 2). Отмечено, что нижний пласт характеризуется не только максимальной концентрацией германия и Sb: в нем наибольшие содержания Be, Mo, а также некоторых других элементов (табл. 2).

Особенности петрографического состава углей Павловского месторождения, в частности, участка "Спецугли", отмечались в [1, 3, 25, 27, 36]) и учитывались при выборе конкретных мацералов органического вещества углей (витринит, аттрито-витринит) и минеральных примесей (глины) для микрозондирования. На рис. 6–7 показаны объекты и места микрозондирования, а в табл. 3 представлены результаты анализа методом массспектрометрии с лазерной абляцией (лазерным пробоотбором) по ряду микроэлементов.



Рис. 6. Прослой витринита (в центре). Проходящий свет. Цепь точек анализа методом масс-спектрометрии с лазерным пробоотбором. Образец № 3 угля пласта IIн.

В аттрито-витрините, по сравнению с витринитом, несколько больше содержания Be, Sc, Co, Sr, Zr, Ag, Sn, Cs, $Y + \sum REE$ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), Y, Th, U. ATTрито-витринит формировался из привнесенных мелких обрывков растительных тканей, преимущественно в аллохтонных условиях, с соответственно более активным гидрогенным минеральным привносом (в т.ч. микроэлементов) по сравнению с более спокойными условиями застойной гелификации (с большим разложением растительных остатков), приведшими в конечном итоге углефикации к образованию витринита. В витрините, при большем разложении ОВ и поэтому соответственно большем количестве гуминовых и фульвокислот (особенно в малозольных палеоторфах вследствие большего количества ОВ), связывалось и накапливалось больше Ge, W, Sb, несколько больше Mo, As – элементов, сопутствующих германию, а также некоторых других (Nb, Ba, Tl. Bi).

Концентрации микроэлементов в минеральной примеси, представленной глинистым веществом, как правило, значительно меньшие, чем в угле (за исключением As, иногда In, Tl), и явно не могли внести основной или какой-то значимый вклад в общую концентрацию в угле (или в золе).

Неизбежен вопрос: почему кроме Ge в углях Павловского месторождения был образован именно такой тип оруденения: REE–W–Sb–Mo? Объяснения по генезису Ge были приведены в [1].

Участок "Спецугли" Павловского буроугольного месторождения расположен, по [37], как внутри Павловского угольного узла (обозначаемый по [37] как "0.0.16 УБ" эоцен-миоценового возраста), так и в Вознесенском Zn-редкометалльно-Sn-флюоритовом рудном районе (относящемся к Уссурийско-Вознесенской Mn—Feредкометалльно-флюоритовой минерагенической зоне, Ханкайской минерагенической субпровинции, Ханкайско-Буреинской металлогенической провинции. В Павловском узле имеются прояв-



Рис. 7. Аттрито-витринит. Проходящий свет. Цепь точек анализа методом масс-спектрометрии с лазерной абляцией (ниже трещины, в центре). Образец № 3 угля пласта IIн.

ления W, Pb, Fe, редких элементов, Ta, Nb, флюорита, а в Вознесенском рудном районе - U, Au, Ті [37]. В объяснительной записке к ГГК-1000 приводится, что с ордовикскими биотитовыми гранитами связаны оловорудная и вольфрамовая минерализации. Наиболее продуктивна на Sn и W мел-палеоценовая эпоха рудообразования, как и на полиметаллы, Au-Ag, B, Cu-Mo, Hg-Sb. C раннемеловыми коллизионными гранитами связаны уникальные скарново-грейзеновые месторождения вольфрама и проявления оловянновольфрамовой минерализации. Формированию позднемеловых габбро-гранитных ассоциаций обязаны своим происхождением основные месторождения и проявления олова и олова-полиметаллов с серебром, а также золотосеребряные проявления. Редкометалльно-флюоритовая и оловоцинковая минерализация Ханкайской субпровинции связана со становлением литий-фтористых гранитов вознесенского комплекса и талькмагнезитовой минерализацией, и проявилась в раннепалеозойскую (кембрий-ордовик) рудогенную эпоху. Отметим, что вольфрамовая минерализация, проявления которой связаны с этапом гранит-мигматитовых преобразований метагабброидных комплексов, проявилась еще в протерозойскую рудогенную эпоху. Рудопроявления этой эпохи выделяются только в древних структурах Ханкайской субпровинции [37].

Таким образом, имелись все предпосылки для формирования геохимической специализации углей Павловского месторождения на указанные металлы. При разрушении и выветривании рудопроявлений они попадали в древние торфяники и локализовались в торфяном (и затем — угольном) веществе. Кроме того, реальный источник германия, урана и, возможно, также ряда сопутствую-

$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	п/п	Мацерал или минеральная примесь	Be	Sc	V	Co	ïZ	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Rb	Sr	Zr	qN	Mo	
$ \begin{array}{c} \mbox{Therron-numbrative} & 237 (3.8) (3.3) (3.2) (3.1) (3.2) (3.3) (3$			303	16 20	614	17 50	10 30	215	08.3	18.8	3660	357	5 08	130	30 5	1 66	37	, ,
Brrpurur (прослой) \vec{v}_1 \vec{v}_1 \vec{v}_2 \vec{v}_1 \vec{v}_2 \vec{v}_2 \vec{v}_1 \vec{v}_2 \vec{v}_1 \vec{v}_2 \vec{v}_2 \vec{v}_1 \vec{v}_2 \vec{v}_1 \vec{v}_1 \vec{v}_2 \vec{v}_1 </td <td></td> <td>тицидтид-отидтту- - ,,-</td> <td>CUC 727</td> <td>13 80</td> <td>50 5</td> <td>0C./1</td> <td>14 90</td> <td>36.4</td> <td>118.0</td> <td>17.3</td> <td>00000</td> <td>348</td> <td>00.0</td> <td>010</td> <td>28.7</td> <td>1.85</td> <td>.77 27</td> <td>1 4</td>		тицидтид-отидтту- - ,,-	CUC 727	13 80	50 5	0C./1	14 90	36.4	118.0	17.3	00000	348	00.0	010	28.7	1.85	.77 27	1 4
$ \begin{array}{c} \mbox{Tr} \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \$		 Витринит (простой)	167	10.70	C.2C	6. / J	14.20 25 10	+.00 C L C	117.0	15.7	7730	413	О. Ц	1612	700./ 14.5	2 10 2 10		+ 0
Arrparto-arrpantur 273 120 673 91 121 273 121 123 233 651 130 651 133 651 133 651 133 651 133 651 133 651 133 651 133 651 133 651 133 651 133 651 133 651 651 133 651 651 133 651			<i>τ</i> υ τις	12 10	5.07	8 51	11 20	38.7	83.8	16.8	6880	474	. О н	173	555	CL C	.00 00	о с
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		Аттрито-витринит	278	12.30	47.5	9.81	13.40	40.6	91.0	12.7	2370	380	7.72	140	25.1	1.45	65.	
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		Глинистое вещество	42	7.35	20.3	2.43	5.86	21.3	49.7	2.5	338	471	Н.О.	31	3.8	0.22	13.	0
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		Аттрито-витринит	164	8.34	46.3	9.11	7.05	66.3	126.0	13.9	4390	369	н.о.	147	17.1	1.53	104.	0
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		Глинистое вещество	91	5.66	19.3	3.66	3.50	7.2	54.0	3.8	375	587	н.о.	48	4.1	0.31	27.	2
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		Витринит (прослой)	63	5.65	51.5	3.75	5.33	51.0	64.5	13.2	6910	458	н.о.	145	10.2	2.83	87.	7
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		- ₅₅ -	111	5.30	44.0	3.86	3.21	23.6	58.2	12.3	5790	440	н.о.	111	12.3	2.38	72.	2
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		Аттрито-витринит	175	8.34	33.5	9.24	6.82	13.1	60.8	11.6	1720	405	н.о.	184	19.9	1.08	73.	4
	Н	е пределы обнаружения элементов	1	0.1	1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
ATTPATTO-BRITPHITIE 4.41 4.84 1.37 5.75 1.32 5.01 5.00 5.01 1.74 4.93 6.74 1.63 $-^{-}$ $-^{-}$ 3.98 1.73 1.04 5.95 1.05 5.99 5.01 1.74 4.94 1.63 6.74 1.63 ATTPUTO-BITPUTUT 0.28 5.38 1.96 0.47 7.96 4.93 6.71 4.93 6.74 1.29 ATTPUTO-BITPUTUT 0.24 1.58 1.03 5.36 1.93 5.35 1.94 4.84 1.13 6.95 5.23 2.23 2.23 2.23 2.64 1.43 ATTPUTO-BITPUTUT 0.24 1.58 5.90 1.12 1.17 6.74 4.93 6.74 1.29 ATTPUTO-BITPUTUT 0.24 1.58 5.56 7.95 1.57 1.63 1.29 ATTPUTO-BITPUTUT 0.24 1.58 5.53 1.12 1.74 0.26 1.59 ATTPUTO-BITT		Мацерал или минеральная примесь	Ag	In	Sn	Sb	Cs	Ba	M	Π	Р	0	B		H	- <u>-</u>	D	
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		Аттрито-витринит	4.41	4.84	1.37	576	1.35	72.1	320	5.01	0.0	92	3.5	91	·9	74	1.59	6
BITPUINT (прослой) 0.24 1.58 1.64 400 0.59 570 1.34 4.94 1.80 0.62 -" -" 0.11 1.67 0.36 1.38 1.34 1.36 0.55 1.97 1.16 0.26 ATTPUTO-BITPUNET 0.22 3.58 1.37 1.36 5.33 2.31 1.95 0.36 1.95 1.97 1.16 0.26 ATTPUTO-BITPUNET 0.22 4.82 5.56 7.95 0.55 85.2 385 0.30 3.22 0.16 3.64 1.43 1.29 ATTPUTO-BITPUNET 0.22 1.86 1.29 0.57 1.06 0.75 3.64 1.43 1.29 5.76 0.33 1.10 0.21 0.11 1.07 3.64 1.43 1.03 5.76 1.38 1.29 0.16 0.23 3.28 1.12 1.12 0.75 Matupotere 0.10 0.21 <		- 52	3.98	4.73	1.04	485	1.61	199.0	281	2.91	÷	74	4	98	0	77	1.6	ŝ
-". 0.18 5.39 1.12 1170 0.56 173 840 2.34 2.34 2.34 1.35 1		Витринит (прослой)	0.24	1.58	1.64	1400	0.59	120.0	599	9.70	-	34	4	94	1.8	30	0.6	2
Аттрито-витринит 0.26 3.58 1.84 4.8 1.13 69.5 229 4.53 2.81 7.96 1.95 0.36 0.36 1.97 1.16 0.36 0.36 0.36 1.97 1.16 0.36 0.36 0.36 0.36 0.37 0.16 0.36 0.37 0.16 0.36 0.37 0.16 0.36 0.37 0.16 0.36 0.36 0.37 0.16 0.36 <th0.36< th=""> 0.36 0.36</th0.36<>		- ₅₅ -	0.18	5.39	1.12	1170	0.56	178.0	549	8.80	2	34	.6	36	4	4	1.29	6
Плинистое вещество 0.11 167 0.47 74 0.56 7.3 41 0.30 0.75 1.97 1.16 0.26 Аттрито-витринит 0.22 4.82 5.56 795 0.55 85.2 355 0.30 3.22 0.16 3.64 1.43 Витринит (прослой) 0.16 0.50 1.57 6.50 3.52 385 0.30 3.22 0.16 1.93 1.65 Аттрито-витринит 5.76 6.95 3.82 1080 0.60 147.0 400 0.19 1.12 2.66 5.74 1.69 0.73 Аттрито-витринит 6.27 1.86 1.25 1.01 0.1 0.1 0.1 1.12 2.66 5.74 1.69 Аттрито-витринит 6.27 1.86 1.26 3.71 1.91 0.11 0.73 1.16 0.73 1.16 0.73 Аттрито-витринит 84.6 1.23 1.29 1.48 1.24 1.79 1.16 </td <td></td> <td>Аттрито-витринит</td> <td>0.26</td> <td>3.58</td> <td>1.84</td> <td>448</td> <td>1.13</td> <td>69.5</td> <td>229</td> <td>4.53</td> <td>5</td> <td>23</td> <td>2.5</td> <td>81</td> <td>7.9</td> <td>96</td> <td>1.9</td> <td>0</td>		Аттрито-витринит	0.26	3.58	1.84	448	1.13	69.5	229	4.53	5	23	2.5	81	7.9	96	1.9	0
Аттрито-витринит (12) 4.82 5.56 795 85.2 385 0.33 0.32 0.16 3.64 1.43 Пинистое вещество 3.36 1.58 1.590 116 0.20 270 66 5.14 0.73 2.10 1.93 0.59 Витринит (прослой) 0.16 2.60 1.52 1290 0.77 61.0 665 0.13 1.155 8.92 1.41 0.73 Аттрито-витринит 6.01 0.01 0.1		Глинистое вещество	0.11	1.67	0.47	74	0.56	17.3	41	0.30	0	75	1.9	76	Ξ	9	0.20	9
Глинистое вещество 3.36 1.58 15.90 116 0.27 610 63.14 0.73 2.10 1.93 0.59 -"- -"- -"- 0.16 2.60 1.52 1290 0.77 610 605 0.13 1.55 8.92 1.11 0.54 0.57 -w- -w- 5.76 6.95 3.82 1080 0.60 170 6.13 1.55 8.92 1.47 0.54 Mauepau uun winepan.mawrtrob 0.01 <th< td=""><td></td><td>Аттрито-витринит</td><td>0.22</td><td>4.82</td><td>5.56</td><td>795</td><td>0.55</td><td>85.2</td><td>385</td><td>0.30</td><td>3</td><td>22</td><td>0.</td><td>16</td><td>Э.</td><td>54</td><td>1.4</td><td>~</td></th<>		Аттрито-витринит	0.22	4.82	5.56	795	0.55	85.2	385	0.30	3	22	0.	16	Э.	54	1.4	~
Витринит (прослой) 0.16 2.60 1.52 120 0.17 6.05 0.13 1.55 8.92 1.11 0.54 -"- 5.76 6.95 3.82 1080 0.60 147.0 492 0.13 1.55 8.92 1.47 0.73 Аттрито-витринит 6.27 1.86 12.50 391 1.09 95.7 239 5.43 1.12 2.66 5.74 1.69 Аттрито-витринит 6.27 1.86 12.50 301 0.0 9.53 1.12 2.66 5.74 1.69 0.73 Аттрито-витринит 0.01 0.01 0.12 0.1 0.1 0.1 0.1 1.03 9.53 1.12 2.74 9.40 1.69 1.69 1.69 1.69 1.66 1.67 0.73 1.10 9.71 1.24 1.69 1.73 1.35 7.88 1.39 106.46 8.63 1.73 1.35 7.88 1.39 106.46 1.66 1.63 <td></td> <td>Глинистое вещество</td> <td>3.36</td> <td>1.58</td> <td>15.90</td> <td>116</td> <td>0.20</td> <td>27.0</td> <td>99</td> <td>5.14</td> <td>0</td> <td>73</td> <td>6</td> <td>10</td> <td>1</td> <td>93</td> <td>0.59</td> <td>6</td>		Глинистое вещество	3.36	1.58	15.90	116	0.20	27.0	99	5.14	0	73	6	10	1	93	0.59	6
-"- -"- -"- -"- 5.76 6.95 3.82 1080 0.61 470 492 0.13 1.55 8.92 1.47 0.73 ний предел обнаружения элементов 0.01 0.01 0.2 0.1		Витринит (прослой)	0.16	2.60	1.52	1290	0.77	61.0	605	0.12	4	00	0.	19		1	0.5°	4
Аттрито-витринит 6.27 1.86 1.26 3.74 1.69 3.74 1.69 3.74 1.69 ний прелел обнаружения элементов 0.01 0.2 0.1 <th< td=""><td></td><td>- ,;-</td><td>5.76</td><td>6.95</td><td>3.82</td><td>1080</td><td>0.60</td><td>147.0</td><td>492</td><td>0.13</td><td>1.</td><td>55</td><td>8</td><td>92</td><td>1.</td><td>47</td><td>0.7</td><td>ŝ</td></th<>		- ,;-	5.76	6.95	3.82	1080	0.60	147.0	492	0.13	1.	55	8	92	1.	47	0.7	ŝ
ний предел обнаружения элементов 0.01 0.01 0.01 0.01 0.1 0.1 0.1 0.1 0.1		Аттрито-витринит	6.27	1.86	12.50	391	1.09	95.7	239	5.43	Ξ	2	2.0	56	5.	74	1.69	6
Мацерал или минеральная примесь Y La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu ZREE -"- -"- 84.6 12.20 19.10 2.73 12.90 4.52 0.85 8.53 1.48 12.40 2.77 7.73 1.35 7.88 1.39 106.46 -"- 84.9 14.20 2.510 3.05 14.70 4.14 1.03 9.28 1.64 2.77 7.73 1.35 7.88 106.46 -"- 84.9 14.20 5.63 0.80 3.75 1.13 0.27 2.94 0.89 5.95 13.70 112.64 12.40 2.75 0.42 2.94 0.58 2.95 112.64 112.64 12.80 5.85 1.83 1.71 1.86 1.36 2.95 1.72 112.64 12.40 0.72 1.93 1.76 1.76 2.95 1.36 2.95 1.36	Ξ	ий предел обнаружения элементов	0.01	0.01	0.2	0.1	0.1	0.1	0.15	0.1	0.	3	0.	1	0.	_	0.1	
Аттрито-витринит 84.6 12.20 19.10 2.73 12.90 4.52 0.85 8.53 1.48 12.40 2.74 9.40 1.69 9.46 1.71 99.71 -"- 84.9 14.20 25.10 3.05 14.70 4.14 1.03 9.28 1.64 12.40 2.73 1.35 7.88 1.39 106.46 -" 84.9 14.20 25.10 3.05 14.70 4.14 1.03 9.28 1.64 12.40 2.77 7.3 1.35 7.88 1.99 16.46 -" 63.0 7.23 11.70 1.66 8.45 2.97 0.61 6.33 1.71 5.46 0.89 5.31 172 112.64 Arrpuro-Burpuhur 86.6 12.40 0.49 2.93 1.18 0.18 2.04 0.53 2.05 2.05 2.05 2.05 2.05 2.05 2.05 2.05 2.05 2.06 2.05 2.06 2.05	<u> </u>	Мацерал или минеральная примесь	Υ	La	Ce	Pr	ΡN	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Ēr	Tm	Yb	Lu D	REE
-"- 84.9 14.20 25.10 3.05 14.7 1.03 9.28 1.64 12.40 2.57 7.73 1.35 7.88 1.39 106.46 Витринит (прослой) 28.9 3.29 5.63 0.80 3.75 1.13 0.27 2.94 0.49 3.92 0.76 2.75 0.42 2.94 0.58 29.67 -" 63.0 7.23 11.70 1.66 8.45 2.97 0.61 6.33 1.71 5.46 0.89 5.92 1.72 1.35 7.88 1.35 63.73 -" 63.0 7.23 1.16 8.45 2.97 0.61 6.33 1.01 8.63 5.91 1.36 8.63 1.37 8.61 9.53 1.71 8.69 9.53 1.72 1.36 9.53 1.72 112.64 Arrpuro-burpuntur 160.6 1.34 1.23 0.51 1.37 0.61 1.36 0.73 1.36 0.73 1.36 <td< td=""><td> </td><td>Аттрито-витринит</td><td>84.6</td><td>12.20</td><td>19.10</td><td>2.73</td><td>12.90</td><td>4.52</td><td>0.85</td><td>8.53</td><td>1.48</td><td>12.40</td><td>2.74</td><td>9.40</td><td>1.69</td><td>9.46</td><td>.71 9</td><td>17.6</td></td<>		Аттрито-витринит	84.6	12.20	19.10	2.73	12.90	4.52	0.85	8.53	1.48	12.40	2.74	9.40	1.69	9.46	.71 9	17.6
Витринит (прослой)28.93.295.630.803.751.130.272.940.493.920.762.750.422.940.5829.67-"63.07.2311.701.668.452.970.616.331.048.531.715.460.895.921.72112.64-"86.612.4026.302.8415.805.580.969.891.8112.802.758.901.360.231.72112.64Аттрито-витринит86.612.4026.302.8415.805.580.969.891.8112.802.758.901.360.2420.59Аттрито-витринит15.42.614.490.492.931.180.182.040.322.610.714.690.7951.46Аттрито-витринит46.85.588.821.236.692.370.514.950.957.811.460.7951.46Витринит (прослой)19.81.953.080.462.170.822.710.553.540.732.060.731.760.70Витринит (прослой)19.81.953.080.462.170.822.370.553.540.732.061.730.4027.48Синистов вещество23.42.790.824.341.230.262.710.553.540.732.061.790.702.142.9 <t< td=""><td></td><td>- ,;-</td><td>84.9</td><td>14.20</td><td>25.10</td><td>3.05</td><td>14.70</td><td>4.14</td><td>1.03</td><td>9.28</td><td>1.64</td><td>12.40</td><td>2.57</td><td>7.73</td><td>1.35</td><td>7.88</td><td>.39 10</td><td>6.46</td></t<>		- ,;-	84.9	14.20	25.10	3.05	14.70	4.14	1.03	9.28	1.64	12.40	2.57	7.73	1.35	7.88	.39 10	6.46
-"- 63.0 7.23 11.70 1.66 8.45 2.97 0.61 6.33 1.04 8.53 1.71 5.46 0.89 5.92 1.23 63.73 Аттрито-витринит 86.6 12.40 26.30 2.84 15.80 5.58 0.96 9.89 1.81 12.80 5.76 9.53 1.72 112.64 Аттрито-витринит 86.6 12.40 26.30 2.84 15.80 5.58 0.96 9.89 1.81 12.40 0.23 1.71 8.66 9.53 1.75 8.90 1.36 9.53 1.76 112.64 Аттрито-витринит 46.8 5.58 8.82 1.23 6.69 2.37 0.51 4.95 0.73 1.36 0.74 20.59 Аттрито-витринит 19.8 1.95 3.08 0.46 2.17 0.56 2.71 0.55 3.54 0.73 2.04 0.73 2.06 7.48 Витринит (прослой) 19.8 1.95 3.0		Витринит (прослой)	28.9	3.29	5.63	0.80	3.75	1.13	0.27	2.94	0.49	3.92	0.76	2.75	0.42	2.94 (.58 2	9.67
Аттрито-витринит86.612.4026.302.8415.805.580.969.891.8112.802.758.901.369.531.72112.64Глинистое вещество15.42.614.490.492.931.180.182.040.322.610.511.400.231.360.2420.59Аттрито-витринит46.85.588.821.236.692.370.514.950.957.811.400.231.790.7420.59Витринит (прослой)19.81.953.080.462.170.820.181.510.553.540.732.200.301.730.4027.48Витринит (прослой)19.81.953.080.462.170.820.181.510.553.540.732.200.301.730.4027.48С2.140.593.361.062.710.553.540.732.200.301.730.4027.48С2.2.42.722.470.593.361.062.750.641.700.291.690.7621.88-uu22.411.1018.902.2111.003.980.827.911.390.010.010.160.173.6117.99-uu21.411.1018.902.010.010.010.010.010.010.010.010.010.01		- ₅₅ -	63.0	7.23	11.70	1.66	8.45	2.97	0.61	6.33	1.04	8.53	1.71	5.46	0.89	5.92	.23 6	3.73
Глинистое вещество 15.4 2.61 4.49 0.49 2.93 1.18 0.18 2.04 0.32 1.40 0.23 1.36 0.24 20.59 Аттрито-витринит 46.8 5.58 8.82 1.23 6.69 2.37 0.51 4.95 0.95 7.81 1.45 4.91 0.71 4.69 0.79 51.46 Аттрито-випринит 19.8 1.95 5.38 0.82 4.34 1.23 0.26 2.71 0.55 3.54 0.71 4.69 0.73 1.73 0.40 27.48 Витринит (прослой) 19.8 1.95 3.08 0.46 2.17 0.82 3.54 0.73 2.20 0.30 1.73 0.40 27.48 Витринит (прослой) 19.8 1.95 3.08 0.46 2.17 0.82 2.35 0.64 1.70 0.20 1.73 0.40 2.74 0.79 1.799 0.40 2.748 -"- 22.4 2.72 2.47 <td></td> <td>Аттрито-витринит</td> <td>86.6</td> <td>12.40</td> <td>26.30</td> <td>2.84</td> <td>15.80</td> <td>5.58</td> <td>0.96</td> <td>9.89</td> <td>1.81</td> <td>12.80</td> <td>2.75</td> <td>8.90</td> <td>1.36</td> <td>9.53</td> <td>.72 11</td> <td>2.64</td>		Аттрито-витринит	86.6	12.40	26.30	2.84	15.80	5.58	0.96	9.89	1.81	12.80	2.75	8.90	1.36	9.53	.72 11	2.64
Аттрито-витринит 46.8 5.58 8.82 1.23 6.69 2.37 0.51 4.95 0.95 7.81 1.45 4.91 0.71 4.69 0.79 51.46 Глинистое вещество 23.4 3.29 5.38 0.82 4.34 1.23 0.26 2.71 0.55 3.54 0.70 1.73 0.40 27.48 Витринит (прослой) 19.8 1.95 3.08 0.46 2.17 0.82 0.73 2.75 0.54 1.77 0.70 1.73 0.40 27.48 Витринит (прослой) 19.8 1.95 3.08 0.46 2.17 0.82 2.71 0.55 3.54 0.73 1.70 0.20 17.9 0.40 27.48 22.4 2.72 2.47 0.59 3.36 1.06 0.25 2.32 0.43 3.27 0.64 1.79 0.26 2.03 0.78 0.40 2.18 22.4 11.10 18.90 2.21 11.00 3.92 0.43 3.27 0.66 1.61 0		Глинистое вещество	15.4	2.61	4.49	0.49	2.93	1.18	0.18	2.04	0.32	2.61	0.51	1.40	0.23	1.36 (.24 2	0.59
Глинистое вещество 23.4 3.29 5.38 0.82 4.34 1.23 0.26 2.71 0.55 3.54 0.73 2.20 0.30 1.73 0.40 27.48 Витринит (прослой) 19.8 1.95 3.08 0.46 2.17 0.82 0.18 1.51 0.39 2.75 0.64 1.70 0.29 1.69 0.36 -"- 22.4 2.72 2.47 0.59 3.36 1.06 0.25 2.32 0.43 3.27 0.60 2.04 2.03 0.40 21.89 -"- 22.4 2.72 2.47 0.59 3.36 1.06 0.25 2.31 0.43 3.27 0.60 2.04 0.79 2.03 0.40 21.88 -"- 71.4 11.10 18.90 2.21 11.00 3.98 0.82 7.91 1.39 10.10 2.01 0.34 2.03 0.40 21.88 71.4 11.10 18.90 2.		Аттрито-витринит	46.8	5.58	8.82	1.23	6.69	2.37	0.51	4.95	0.95	7.81	1.45	4.91	0.71	4.69 (5 62.0	51.46
Витринит (прослой) 19.8 1.95 3.08 0.46 2.17 0.82 0.18 1.51 0.39 2.75 0.64 1.70 0.29 1.69 0.36 17.99 -"- 22.4 2.72 2.47 0.59 3.36 1.06 0.25 2.32 0.43 3.27 0.60 2.04 0.34 203 0.40 21.88 -"- 71.4 11.10 18.90 2.21 11.00 3.98 0.82 7.91 1.39 10.10 2.21 21.88 Аттрито-витринит 71.4 11.10 18.90 2.21 11.00 3.98 0.82 7.91 1.39 10.10 2.21 1.23 84.77 ний предел обнаружения элементов 0.1 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.005 0.01 0.01 0.005 0.01 0.01 0.005 0.01 0.01 0.005 0.01 0.005 0.01 0.005 0.01 0.005 0.01 0.005 0.01 0.005 0.01 0.005 0.01 0.005 0.01 0.01<		Глинистое вещество	23.4	3.29	5.38	0.82	4.34	1.23	0.26	2.71	0.55	3.54	0.73	2.20	0.30	1.73	.40 2	27.48
-"- 22.4 2.72 2.47 0.59 3.36 1.06 0.25 2.32 0.43 3.27 0.60 2.04 0.34 2.03 0.40 21.88 Аттрито-витринит 71.4 11.10 18.90 2.21 11.00 3.98 0.82 7.91 1.39 10.10 2.21 6.61 1.04 6.27 1.23 84.77 ний предел обнаружения элементов 0.1 0.01 0.01 0.01 0.005 0.005 0.01 0.005 0.01 0.005 0.01 0.005 0.01 0.005 0.01 0.005 0.01 0.005 0.01 0.005 0.01 0.005 0.01 0.005 0.01 0.005 0.01 0.005 0.01 0.005 0.01 0.005 0.01 0.005 0.01 0.01 0.005		Витринит (прослой)	19.8	1.95	3.08	0.46	2.17	0.82	0.18	1.51	0.39	2.75	0.64	1.70	0.29	1.69 (.36]	17.99
Аттрито-витринит 71.4 11.10 18.90 2.21 11.00 3.98 0.82 7.91 1.39 10.10 2.21 6.61 1.04 6.27 1.23 84.77 ний предел обнаружения элементов 0.1 0.01 0.01 0.005 0.005 0.01 0.01 0.005 0.01 0.005 0.01 0.005 0.01 0.005 0.01 0.005 0.01 0.005 0.01 0.005 0.01 0.005 0.01 0.005 0.01 0.005 0.01 0.01 0.005 0.01 0.005 0.01		- ₅₅ -	22.4	2.72	2.47	0.59	3.36	1.06	0.25	2.32	0.43	3.27	0.60	2.04	0.34	2.03	.40	21.88
ний предел обнаружения элементов 0.1 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.005 0.005 0.001 0.005 0.01 0.005 0.01 0.005 0.01 0.005 0.01 0.005		Аттрито-витринит	71.4	11.10	18.90	2.21	11.00	3.98	0.82	7.91	1.39	10.10	2.21	6.61	1.04	6.27	.23 8	4.77
	Ξ	ий предел обнаружения элементов	0.1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.005	0.005	0.01	0.005	0.01	0.005	0.01	0.005	0.01	0.005	

пазерной аблянией) г/т Ċ TDIATA AMOUTVAND Таблина 3. Результаты микпоанализа (масс-

26

ВЯЛОВ и др.

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА **№** 1

²⁰²¹

щих им металлов в углях — это граниты фундамента Павловского месторождения, существовавшие во время формирования угленосной формации в виде (в форме) выступов позднепалеозойских магматических кислых пород внутри или на бортах наложенных кайнозойских впадин. Их возраст составляет около 250 млн лет (гранитоиды рязановского комплекса ($\gamma P_3 r_3$), они широко распространены в пределах Павловского месторождения и участка "Спецугли". На гранитном фундаменте обнаружена мощная (до 70 м) кора выветривания каолинового профиля [37], таким образом из гранитов неизбежно выносились различные микроэлементы — не только германий, но и другие ценные металлы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований установлены следующие особенности распределения элементов и генетические аспекты их накопления в углях:

– потенциально промышленная металлоносность углей Павловского месторождения, участка "Спецугли", не ограничивается только германием. Имеется наличие целого ряда промышленно ценных микроэлементов. Значительные превышения над минимальными промышленными концентрациями [24] в изученных углях характерны для Sb (до 200 раз и более), W (до 100 раз и больше), Be (до 12 раз), Cs (до 6 раз); в золе: REE+Y (более 3 раз), In (до 10 раз). Наиболее промышленно ценные микроэлементы, сопутствующие Ge – W, Sb, REE+Y;

– в углях развито сопутствующее германию оруденение нескольких "типов": редких рассеянных элементов (In, Cs, Sc, Rb, Ga, Tl), щелочноземельных редких (Be, Sr), редкоземельных (ΣREE+Y), цветных (Sb, Zn, Cu), легирующих (W, Mo), благородных (Ag) металлов. На основании наличия потенциально промышленных концентраций и рудных ассоциаций металлов налицо новая парадигма для изучения металлоносных угольных месторождений: в них могут быть заключены комплексные руды ценных металлов разных типов;

– основная роль в концентрации не только германия [1], но и многих сопутствующих ему микроэлементов принадлежит OB. Концентрации микроэлементов в глинистом минеральном веществе не оказывают заметного влияния на общую концентрацию в углях (исключения – As, возможно, In, Tl;

 непосредственно в угольных пластах более высокие концентрации не только Ge [1], но и Be,
 W, Mo, Sb приурочены к малозольным зонам внутри пластов. В древнем торфянике с меньшим количеством минеральных примесей было больше OB, которое активно взаимодействовало с Be,
 W, Sb, Mo и способствовало их накоплению; – в витрините, по сравнению с аттрито-витринитом, установлено больше W, Sb, несколько больше Mo, As – элементов, сопутствующих германию, а также некоторых других – из-за большего разложения OB (будущего витринита), большего количества гуминовых и фульвокислот, с которыми связывалось и накапливалось большее количество металлов;

– концентрации Sb, W, Be, Mo, Zn вслед за Ge [1] являются наибольшими в нижнем угольном пласте IIн, который непосредственно залегает на мощной (до 70 м) коре выветривания палеозойских гранитоидов фундамента, каолинового профиля. Пласт IIн наиболее обогащен элементами, поскольку торфонакопление данного пласта происходило непосредственно на коре выветривания;

– на основании тесной корреляционной связи многих элементов с зольностью можно считать, что они поступали в древний торфяник из области сноса, богатой рудопроявлениями металлов (REE, W, Sb, Zn, Sr), затем оказавшихся характерными и для углей. Высокие концентрации Sb и Zn в углях нижнего пласта явно вызваны их привносом из близко расположенных разрушающихся рудных объектов этих металлов. Налицо влияние металлогении региона на особенности металлоносности углей в результате процесса т.н. "гидрогенного" рудогенеза.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Вялов В.И., Олейникова Г.А., Наставкин А.В. // XTT. 2020. № 3. С. 42. [Solid Fuel Chemistry, 2020, vol. 54, no. 3, p. 163. https://doi.org/10.3103/S0361521920030118]. https://doi.org/10.31857/S0023117720030111
- Середин В.В. // Угольная база России. Т. VI (Сводный, заключительный). Основные закономерности углеобразования и размещения угленосности на территории России. М.: ООО "Геоинформмарк", 2004. С. 471. ISBN 5-900357-13-9, ISBN 5-900357-15-5.
- 3. Вялов В.И., Ларичев А.И., Кузеванова Е.В., Богомолов А.Х., Гамов М.И. // Региональная геология и металлогения. 2012. № 51. С. 96.
- 4. Подгаецкий А.В., Воробьева И.М., Петренко Д.Б., Самойлова Е.К. // Отечественная геология. 2016. № 3. С. 13.
- Методическое руководство по изучению и оценке месторождений угля на германий и другие редкие элементы / Под общей ред. Ф.Я. Сапрыкина и В.В. Богданова. М.: Недра, 1967. С. 36.
- Кизильштейн Л.Я. Экогеохимия элементов-примесей в углях. Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ, 2002. 296 с. ISBN 5-87872-182-1.

- 7. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Токсичные элементыпримеси в ископаемых углях. Екатеринбург: УрО PAH, 2005. 650 c. ISBN 5-7691-1521-1.
- 8. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Ценные элементы-примеси в углях. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 538 с. ISBN 5-7691-1698-6.
- 9. Арбузов С.И. // Изв. Томск. политехн. ун-та. 2007. T. 311. № 1. C. 77.
- 10. Шпирт М.Я. // Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. 2012. № 1 (9). С. 42.
- 11. Шпирт М.Я., Рашевский В.В. Микроэлементы горючих ископаемых. М.: Кучково поле, 2010. 384 с. (серия "Библиотека горного инженера". Т. 5. Кн. 4). ISBN 978-5-9950-0091-4.
- 12. Сорокин А.П., Чантурия В.А., Рождествина В.И., Кузьминых В.М., Жмодик С.М. // ДАН. 2012. Т. 446. № 6. C. 672. [Doklady Earth Sciences, 2012, vol. 446, no. 2, p. 1215.
 - https://doi.org/10.1134/S1028334X12100182].
- 13. Сорокин А.П., Рождествина В.И., Кузьминых В.М., Жмодик С.М., Аношин Г.Н., Митькин В.Н. // Геология и геофизика. 2013. Т. 54. № 7. С. 876. [Russian Geology and Geophysics, 2013, vol. 54, no. 7, p. 671. https://doi.org/10.1016/j.rgg.2013.06.003].
- 14. Вялов В.И., Богомолов А.Х., Наставкин А.В., Кузеванова Е.В., Шишов Е.П., Чернышев А.А. // Георесурсы. 2019. Т. 21. № 2. С. 53. https://doi.org/10.18599/grs.2019.2.53-62
- 15. Труфанов А.В., Труфанов В.Н., Гамов М.И., Рыбин И.В., Рылов В.Г. Способ извлечения элементов-примесей из минерального сырья. Пат. 2542202 РФ // Б.И. 2015. № 5. 17 с.
- 16. Алексейко Л.Н., Таскин А.В., Черепанов А.А., Юдаков А.А. // Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. 2016. № 1 (17). С. 22.
- 17. Кузьминых В.М., Сорокин А.П., Борисов В.Н., Чурсина Л.А. Устройство для извлечения золота из дымовых газов при сгорании природных углей. Пат. 155764 РФ // Б.И. 2015. № 29. 7 с.
- 18. Кузьминых В.М., Сорокин А.П., Чурсина Л.А. Способ извлечения золота из золошлаковых отходов. Пат. 2607112 РФ // Б.И. 2017. № 1. 5 с.
- 19. Кузьминых В.М., Сорокин А.П., Чурсина Л.А., Борисов В.Н. Способ извлечения золота из бурых и каменных углей. Пат. 2634835 РФ // Б.И. 2017. № 31. 8 с.
- 20. Олейникова Г.А., Вялов В.И., Фадин Я.Ю. // ХТТ. 2019. № 3. C. 51. [Solid Fuel Chemistry, 2019, vol. 53, no. 3, p. 175. https://doi.org/10.3103/S03615219190300781. https://doi.org/10.1134/S0023117719030083
- 21. Dai S., Finkelman R.B. // Intern. J. Coal Geology. 2018. V. 186. P. 155.
 - https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.06.005
- 22. Неженский И.А., Вялов В.И., Мирхалевская Н.В., Чернышев А.А. // Региональная геология и металлогения. 2013. № 54. С. 99.
- 23. Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации. На 01.01.2019 г. Вып. 28. Рассеянные элементы. М.: ФГБУ Российский федеральный геологический фонд, 2019. С. 9.
- 24. Вялов В.И., Наставкин А.В. // ХТТ. 2019. № 5. С. 63. [Solid Fuel Chemistry, 2019, vol. 53, no. 5, p. 314. https://doi.org/10.3103/S0361521919050112]. https://doi.org/10.1134/S0023117719050116

- 25. 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 c. ISBN 5-900357-15-5.
- 26. Олейникова Г.А., Кудряшов В.Л., Вялов В.И., Фадин Я.Ю. // XTT. 2015. № 2. С. 51. [Solid Fuel Chemistry, 2015, vol. 49, no. 2, p. 109. https://doi.org/10.3103/S0361521915020093]. https://doi.org/10.7868/S0023117715020097
- 27. Вялов В.И., Волкова И.Б., Беленицкая Г.А., Петров О.В., Волков В.Н., Волкова Г.М., Голицын М.В., Гуревич А.Б., Богомазов В.М., Гинзбург А.И., Кизильштейн Л.Я., Гальчиков В.В., Золотов А.П., Игнатьев Г.А., Косинский В.А., Коломенская В.Г., Молозина Т.Н., Парпарова Г.М., Пронина Н.В., Соколова Г.В., Щербакова С.В. Петрологический атлас ископаемого органического вещества. С.-Пб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2006. 604 c. ISBN 5-93761-089-X.
- 28 Олейникова Г.А., Шишлов В.А., Фадин Я.Ю. // XTT. 2015. № 4. C. 58. [Solid Fuel Chemistry, 2015, vol. 49, no. 4, p. 254. https://doi.org/10.3103/S0361521915040084]. https://doi.org/10.7868/S0023117715040088
- 29. Середин В.В., Кременеикий А.А., Трач Г.Н., Коваленко С.В., Семенов Е.Ф. // Разведка и охрана недр. 2006. № 9–10. C. 37.
- 30. Середин В.В., Томсон И.Н. // ДАН. 2008. Т. 420. № 6. C. 799. [Doklady Earth Sciences, 2008, vol. 421, no. 5, p. 745. https://doi.org/10.1134/S1028334X08050073].
- 31. Seredin V.V., Dai S. // Intern. J. Coal Geology. 2012. V. 94. P. 67.

https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.11.001

- 32. Dai S., Chekryzhov I.Yu., Seredin V.V., Nechaev V.P., Graham I.T., Hower J.C., Ward C.R., Ren D., Wang X. // Gondwana Research. 2016. V. 29. No. 1. P. 60. https://doi.org/10.1016/j.gr.2015.07.001
- 33. Seredin V.V., Finkelman R.B. // Intern. J. Coal Geology. 2008. V. 76. No. 4. P. 253. https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.07.016
- 34. Крапивенцева В.В., Вялов В.И., Наставкин А.В., Чернышев А.А., Шарова Т.В. Состав и распределение редкоземельных элементов в углях и углистых глинах Ушумунского буроугольного месторождения в Бирофельдском грабене Среднеамурского осадочного бассейна и оценка их промышленного потенциала // Тектоника, глубинное строение и минерагения Востока Азии: IX Косыгинские чтения: материалы Всероссийской конференции, 13-15 сентября 2016. Хабаровск: ИТиГ им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН, 2016. С. 301. ISBN 978-5-7442-1575-0.
- 35. Арбузов С.И., Финкельман Р.Б., Ильенок С.С., Маслов С.Г., Межибор А.М., Блохин М.Г. // ХТТ. 2019. № 1. C. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2019, vol. 53, no. 1, p. 1. https://doi.org/10.3103/S0361521919010026]. https://doi.org/10.1134/S002311771901002X
- 36. Гамов М.И., Наставкин А.В., Труфанов А.В., Шарова Т.В. // Изв. вузов. Сев.-Кав. регион. Ест. науки. 2012. № 4. C. 93.
- 37. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1000000 (третье поколение). Лист L-(52), 53; (К-52, 53) – оз. Ханка. Объяснительная записка. СПб.: Картограф. ф-ка ВСЕГЕИ, 2011. 684 с.

28