

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_yyalov@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 бурогольного 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 элементов-примесей [8, 10–14]. Разработаны технологии, патенты и методы по извлечению U, Au, Y, Sc, Ga, W, Mo 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 бурогольных 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 Пн мощностью 0.65 м, пласт Пв (0.6 м) и пласт Пнн (0.45 м), породы кровли и почвы этих пластов. Из пласта Пн отобрано 13 проб, включая пробы почвы и кровли пласта, сложенные углистым алевролитом, из пласта Пв – 12 проб, включая пробу почвы пласта (аргиллит), из пласта Пнн – 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 масс-спектрометрии *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 DRc*” (*Perkin Elmer*, США) с системой лазерного пробора (лазерной абляцией) *LSX200* (*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 бурогоугольного место-

рождения приведены в табл. 1 (по данным атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной 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 зола 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, Σ 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” Mo. 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). Ag обнаруживается лишь в угле (в золе элемент не установлен, видимо, содержится в концентрации ниже предела чувствительности аналитического метода). Возможно, Ag связано с органическим веществом (ОВ) углей и при озолении теряется. Поскольку в угле Ag обнаруживает содержания на уровне минимальной промышленной концентрации в золе (от 0.2 г/т,

Таблица 1. Содержание микроэлементов в золе углей и пород участка "Спецугли" Павловского бурогольного месторождения, г/т

| Шифр пробы | Материал пробы | Зольность, % | Y | Zr | Nb | In | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | REE+Y | |
|------------------|-----------------------------------|--|-----|-----|------|------|------|------|------|-------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|-----|-------|--|
| Пв-9 | Углистый аргиллит, кровля пласта | 85.0 | 40 | 208 | 15 | 0.12 | 42 | 84 | 9 | 35 | 6 | 1 | 7 | 1 | 6 | 1 | 3 | 0 | 3 | 0 | 238 | |
| Пв-8 | Уголь | 34.9 | 136 | 193 | 20 | 0.15 | 42 | 90 | 11 | 45 | 11 | 2 | 15 | 2 | 19 | 4 | 13 | 1 | 12 | 1 | 404 | |
| Пв-7 | "-" | 31.1 | 202 | 282 | 29 | 0.16 | 81 | 154 | 20 | 80 | 19 | 3 | 24 | 3 | 26 | 6 | 18 | 2 | 18 | 2 | 658 | |
| Пв-6 | "-" | 10.8 | 151 | 194 | 29 | 0.06 | 32 | 71 | 9 | 40 | 11 | 2 | 15 | 2 | 14 | 4 | 14 | 2 | 14 | 2 | 360 | |
| Пв-5 | "-" | 10.7 | 391 | 251 | 23 | 0.21 | 64 | 154 | 22 | 104 | 31 | 6 | 42 | 7 | 57 | 13 | 39 | 5 | 36 | 5 | 976 | |
| Пв-4 | "-" | 26.3 | 142 | 179 | 17 | 0.21 | 40 | 88 | 11 | 49 | 13 | 2 | 17 | 2 | 21 | 4 | 13 | 2 | 13 | 2 | 419 | |
| Пв-3 | Углистый аргиллит, прослой | 62.0 | 50 | 245 | 20 | 0.12 | 30 | 60 | 7 | 26 | 5 | 1 | 6 | 1 | 7 | 1 | 5 | 0 | 5 | 0 | 204 | |
| Пв-2 | Уголь | 35.4 | 114 | 274 | 25 | 0.15 | 47 | 98 | 12 | 49 | 11 | 2 | 15 | 2 | 17 | 3 | 11 | 1 | 10 | 1 | 393 | |
| Пв-1 | Углистый аргиллит, почва пласта | 79.0 | 41 | 236 | 21 | 0.10 | 35 | 71 | 8 | 29 | 6 | 1 | 6 | 1 | 6 | 1 | 4 | 0 | 4 | 0 | 213 | |
| | Среднее в угле по пласту Пв | 24.9 | 229 | | | 0.16 | | | | | | | | | | | | | | | 535 | |
| Пв-12 | Уголь | 8.6 | 378 | 296 | 25 | 0.29 | 69 | 133 | 17 | 79 | 25 | 5 | 36 | 7 | 53 | 12 | 38 | 5 | 33 | 5 | 895 | |
| Пв-11 | "-" | 17.8 | 178 | 321 | 23 | 0.07 | 47 | 91 | 11 | 46 | 12 | 2 | 16 | 3 | 23 | 5 | 16 | 2 | 15 | 2 | 469 | |
| Пв-10 | "-" | 14.8 | 210 | 303 | 28 | 0.07 | 53 | 104 | 12 | 52 | 13 | 2 | 19 | 3 | 27 | 6 | 20 | 3 | 18 | 2 | 544 | |
| Пв-9 | "-" | 8.4 | 368 | 192 | 18 | 0.14 | 66 | 129 | 17 | 77 | 23 | 4 | 34 | 6 | 50 | 12 | 36 | 5 | 34 | 5 | 866 | |
| Пв-8 | "-" | 6.2 | 494 | 254 | 26 | 0.20 | 84 | 171 | 22 | 105 | 33 | 6 | 45 | 9 | 65 | 15 | 48 | 6 | 44 | 6 | 1153 | |
| Пв-7 | "-" | 14.1 | 303 | 397 | 32 | 0.11 | 75 | 144 | 17 | 78 | 22 | 4 | 28 | 5 | 39 | 9 | 27 | 3 | 25 | 3 | 782 | |
| Пв-6 | Углистый аргиллит, прослой | 78.0 | 36 | 245 | 19 | 0.10 | 31 | 60 | 6 | 25 | 5 | 0 | 5 | 0 | 5 | 1 | 3 | 0 | 3 | 0 | 180 | |
| Пв-5 | Уголь | 6.8 | 421 | 377 | 21 | 0.39 | 67 | 135 | 18 | 85 | 28 | 5 | 39 | 7 | 58 | 14 | 43 | 6 | 40 | 6 | 972 | |
| Пв-4 | Уголь | 22.1 | 201 | 354 | 30 | 0.12 | 77 | 153 | 17 | 72 | 17 | 3 | 22 | 4 | 28 | 6 | 19 | 2 | 18 | 2 | 641 | |
| Пв-3 | "-" | 10.4 | 223 | 333 | 29 | 0.27 | 48 | 102 | 12 | 54 | 16 | 3 | 23 | 4 | 33 | 8 | 26 | 3 | 25 | 3 | 583 | |
| Пв-2 | Углистый аргиллит | 78.0 | 40 | 295 | 26 | 0.11 | 26 | 47 | 5 | 19 | 4 | 0 | 4 | 0 | 5 | 1 | 4 | 0 | 4 | 0 | 163 | |
| Пв-1 | "-", почва пласта | 94.0 | 27 | 227 | 18 | 0.09 | 27 | 48 | 5 | 18 | 3 | 0 | 3 | 0 | 4 | 0 | 2 | 0 | 3 | 0 | 138 | |
| | Среднее в угле по пласту Пв | 12.1 | 314 | | | 0.18 | | | | | | | | | | | | | | | 767 | |
| Пн-13 | Углистый алевролит, кровля пласта | 87.0 | 37 | 217 | 17 | 0.13 | 51 | 104 | 11 | 39 | 7 | 1 | 7 | 1 | 6 | 1 | 3 | 0 | 3 | 0 | 271 | |
| Пн-12 | Уголь | 36.6 | 112 | 349 | 25 | 0.13 | 43 | 82 | 9 | 39 | 9 | 1 | 12 | 2 | 16 | 3 | 11 | 1 | 11 | 1 | 352 | |
| Пн-11 | "-" | 31.8 | 140 | 314 | 33 | 0.17 | 47 | 94 | 10 | 45 | 11 | 2 | 15 | 2 | 19 | 4 | 14 | 2 | 14 | 2 | 421 | |
| Пн-10 | "-" | 42.1 | 82 | 238 | 37 | 0.14 | 33 | 67 | 7 | 30 | 7 | 1 | 9 | 1 | 11 | 2 | 8 | 1 | 8 | 1 | 268 | |
| Пн-9 | "-" | 12.9 | 147 | 199 | 45 | 0.02 | 49 | 93 | 10 | 41 | 20 | 2 | 14 | 2 | 21 | 5 | 15 | 2 | 15 | 2 | 428 | |
| Пн-8 | "-" | 8.1 | 320 | 162 | 14 | 0.12 | 71 | 134 | 15 | 64 | 20 | 4 | 31 | 6 | 47 | 11 | 35 | 5 | 32 | 5 | 806 | |
| Пн-7 | "-" | 19.2 | 175 | 140 | 13 | 0.05 | 41 | 81 | 9 | 41 | 11 | 2 | 17 | 3 | 24 | 5 | 16 | 2 | 15 | 2 | 444 | |
| Пн-6 | "-" | 12.0 | 304 | 172 | 14 | 0.23 | 59 | 109 | 13 | 62 | 19 | 4 | 31 | 6 | 45 | 10 | 32 | 4 | 27 | 4 | 733 | |
| Пн-5 | "-" | 13.6 | 172 | 104 | 6 | 0.12 | 47 | 89 | 10 | 45 | 12 | 2 | 17 | 3 | 24 | 5 | 16 | 2 | 14 | 2 | 460 | |
| Пн-4 | "-" | 11.9 | 332 | 201 | 11 | 0.25 | 70 | 136 | 17 | 76 | 23 | 5 | 35 | 7 | 52 | 12 | 36 | 5 | 30 | 4 | 840 | |
| Пн-3 | "-" | 12.3 | 266 | 193 | 14 | 0.20 | 57 | 122 | 15 | 66 | 19 | 4 | 28 | 5 | 41 | 9 | 28 | 4 | 25 | 3 | 692 | |
| Пн-2 | "-" | 40.2 | 95 | 275 | 18 | 0.22 | 34 | 72 | 8 | 33 | 8 | 1 | 10 | 2 | 15 | 3 | 10 | 1 | 9 | 1 | 302 | |
| Пн-1 | Углистый алевролит, почва пласта | 86.0 | 34 | 263 | 23 | 0.09 | 41 | 87 | 8 | 31 | 6 | 0 | 5 | 0 | 5 | 1 | 3 | 0 | 3 | 0 | 224 | |
| | Среднее в угле по пласту Пн | 21.9 | 213 | | | 0.15 | | | | | | | | | | | | | | | 575 | |
| Точность анализа | 0.1% | 0.1 | 2 | 0.1 | 0.01 | 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 | 0.1 | 0.05 | |
| | | Нижний предел обнаружения элементов, г/т | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Таблица 2. Результаты анализа углей участка "Следугли" Павловского месторождения методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, г/т

| Шифр пробы | Зольность, % | Hg | Be | Sc | V | Cr | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Rb | Sr | Y | Ag | |
|---------------------------|--------------|-------------------------------------|------|------|----|------|------|------|------|-------|------|------|-------|------|-------|------|------|--|
| ПН-9 | 85.0 | 0.41 | 6.7 | 10.5 | 51 | — | — | — | — | — | 31 | 9 | — | — | — | 34.0 | <0.1 | |
| ПН-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 | |
| ПН-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 | |
| ПН-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 | |
| ПН-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 | |
| ПН-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 | |
| ПН-3 | 62.0 | 0.38 | 15.5 | 8.1 | 61 | — | — | — | — | — | 19.0 | 32 | — | — | — | 31.0 | <0.1 | |
| ПН-2 | 35.4 | 0.08 | 12.7 | 6.6 | 42 | 46 | 9 | 22 | 19 | 128 | 9.7 | 130 | 10.3 | 37.8 | 77.6 | 40.4 | 0.24 | |
| ПН-1 | 79.0 | 0.36 | 12.9 | 9.7 | 76 | — | — | — | — | — | 30.0 | <2 | — | — | — | 32.4 | <0.1 | |
| Среднее в углях пласта ПН | 0.18 | 16.3 | — | — | — | — | — | — | — | 94 | 7.3 | 253 | 26.4 | — | 67.8 | — | — | |
| ПВ-12 | 8.6 | 0.03 | 23.5 | 1.4 | 15 | 15 | 6 | 8 | 12 | 88 | 2.1 | 149 | 9.2 | 1.4 | 78.7 | 32.4 | <0.1 | |
| ПВ-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 | |
| ПВ-10 | 14.8 | 0.04 | 22.3 | 6.3 | 12 | 17 | 6 | 11 | 15 | 75 | 3.2 | 203 | 11.8 | 2.9 | 77.5 | 31.1 | 0.11 | |
| ПВ-9 | 8.4 | 0.03 | 25.9 | 2.0 | 11 | 15 | 8 | 9 | 7 | 76 | 2.7 | 211 | 11.1 | 2.6 | 83.1 | 31.0 | <0.1 | |
| ПВ-8 | 6.2 | 0.03 | 24.0 | 1.5 | 10 | 13 | 7 | 9 | 11 | 71 | 2.3 | 202 | 10.5 | 1.6 | 84.0 | 30.4 | <0.1 | |
| ПВ-7 | 14.1 | 0.04 | 30.3 | 2.2 | 13 | 18 | 6 | 8 | 15 | 96 | 2.2 | 111 | 13.3 | 2.8 | 89.2 | 42.7 | 0.11 | |
| ПВ-6 | 78.0 | 0.07 | 10.7 | 7.0 | 37 | — | — | — | — | — | — | 15 | — | — | — | 28.2 | <0.1 | |
| ПВ-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 | |
| ПВ-4 | 22.1 | 0.05 | 25.4 | 3.8 | 18 | 18 | 4 | 8 | 14 | 102 | 4.4 | 117 | 12.5 | 15.5 | 84.8 | 44.4 | 0.17 | |
| ПВ-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 | |
| ПВ-2 | 78.0 | 0.04 | 11.3 | 9.4 | 73 | — | — | — | — | — | 23.9 | 19 | — | — | — | 31.8 | <0.1 | |
| ПВ-1 | 94.0 | 0.27 | 4.1 | 9.0 | 51 | — | — | — | — | — | 26.9 | 16 | — | — | — | 25.7 | <0.1 | |
| Среднее в углях пласта ПВ | 0.04 | 23.2 | — | — | — | — | — | — | — | 82 | 3.2 | 210 | 11.0 | — | 82.1 | — | — | |
| ПН-13 | 87.0 | 0.25 | 13.2 | 11.5 | 60 | — | — | — | — | — | 31.6 | 36 | — | — | — | 32.5 | <0.1 | |
| ПН-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 | |
| ПН-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 | |
| ПН-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 | |
| ПН-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 | |
| ПН-8 | 8.1 | 0.09 | 32.5 | 1.7 | 12 | 13.9 | 5.6 | 15.5 | 12.2 | 99 | 5.6 | 1540 | 49.2 | 2.0 | 83.8 | 25.8 | <0.1 | |
| ПН-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 | |
| ПН-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 | |
| ПН-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 | |
| ПН-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 | |
| ПН-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 | |
| ПН-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 | |
| ПН-1 | 86.0 | 0.72 | 10.0 | 11.0 | 70 | — | — | — | — | — | 27.8 | 39 | — | — | — | 29.8 | <0.1 | |
| Среднее в углях пласта ПН | 0.24 | 35.7 | — | — | — | — | — | — | — | 238 | 7.3 | 1027 | 47.8 | — | 92.6 | — | — | |
| Точность анализа | 0.1% | Нижний предел обнаружения элементов | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Шифр пробы | Зольность, % | Zr | Nb | Mo | Cd | Sn | Sb | Cs | Ba | REE+Y | W | Tl | Pb | Bi | Th | U | | |
| ПН-9 | 85.0 | 179 | 13.5 | <0.5 | — | — | 3.3 | — | — | 202.3 | 2.9 | — | — | 10.2 | — | — | 3.4 | |

Таблица 2. Окончание

| | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------|------|-----|------|------|-----|-----|-------|------|-----|---------------------|-------|------|------|------|------|------|
| ПН-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 |
| ПН-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 |
| ПН-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 |
| ПН-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 |
| ПН-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 |
| ПН-3 | 62.0 | 152 | 12.4 | 2.5 | | 1.8 | 16.1 | | 155 | 126.5 | 6.8 | | 18.0 | 0.2 | 10.5 | 3.1 |
| ПН-2 | 35.4 | 97 | 9.2 | 4.0 | 0.3 | | 10.0 | 15.3 | | 133.6 | 96.7 | <0.5 | | 0.2 | 10.4 | 2.7 |
| ПН-1 | 79.0 | 186 | 16.9 | 2.3 | | | 5.5 | | | 168.3 | 3.6 | | | | 11.1 | 4.0 |
| Среднее в углях пласта ПН | | 58 | | 3.9 | | | 17.5 | 9.8 | | 122.1 | 153.2 | | 18.2 | | | |
| ПВ-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 |
| ПВ-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 |
| ПВ-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 |
| ПВ-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 |
| ПВ-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 |
| ПВ-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 |
| ПВ-6 | 78.0 | 191 | 15.5 | 2.1 | | | 2.1 | | | 140.4 | 5.4 | | | | 7.0 | 3.1 |
| ПВ-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 |
| ПВ-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 |
| ПВ-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 |
| ПВ-2 | 78.0 | 230 | 21.0 | 2.1 | | | 0.1 | | | 127.1 | 7.3 | | | | 8.6 | 3.9 |
| ПВ-1 | 94.0 | 213 | 17.8 | <0.5 | | | 12.7 | | | 129.7 | 2.8 | | | | 9.4 | 3.7 |
| Среднее в углях пласта ПВ | | 39 | | 6.8 | | | 6.8 | 1.4 | | 84.5 | 247.9 | | 9.4 | | | |
| ПН-13 | 87.0 | 189 | 14.8 | 2.1 | | | 47.2 | | | 235.8 | 6.6 | | | | 12.2 | 3.5 |
| ПН-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 |
| ПН-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 |
| ПН-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 |
| ПН-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 |
| ПН-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 |
| ПН-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 |
| ПН-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 |
| ПН-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 |
| ПН-1 | 86.0 | 226 | 19.8 | 3.9 | | | 7.3 | | | 192.6 | 8.1 | | | | 10.3 | 4.3 |
| Среднее в углях пласта ПН | | 54 | | 11.6 | | | 433.4 | 4.5 | | 83.3 | 260.3 | | 17.1 | | | |
| Точность анализа | 0.1% | 2 | 0.1 | 0.5 | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 3 | 0.005-0.01, Y - 0.1 | 0.15 | 0.5 | 1 | 0.1 | 0.01 | 0.1 |

Нижний предел обнаружения элементов

Примечание. По углям — метод ISP MS с полным кислотным разложением, содержание в угле, г/т; Hg — метод атомной абсорбции, содержание в угле, г/т (в таблицу включены пересчитанные на уголь из золы данные по Y, Zr, Nb, REE+Y, а также пересчитанные из золы на породу данные по породам почвы, кровли, прослоев пластов).

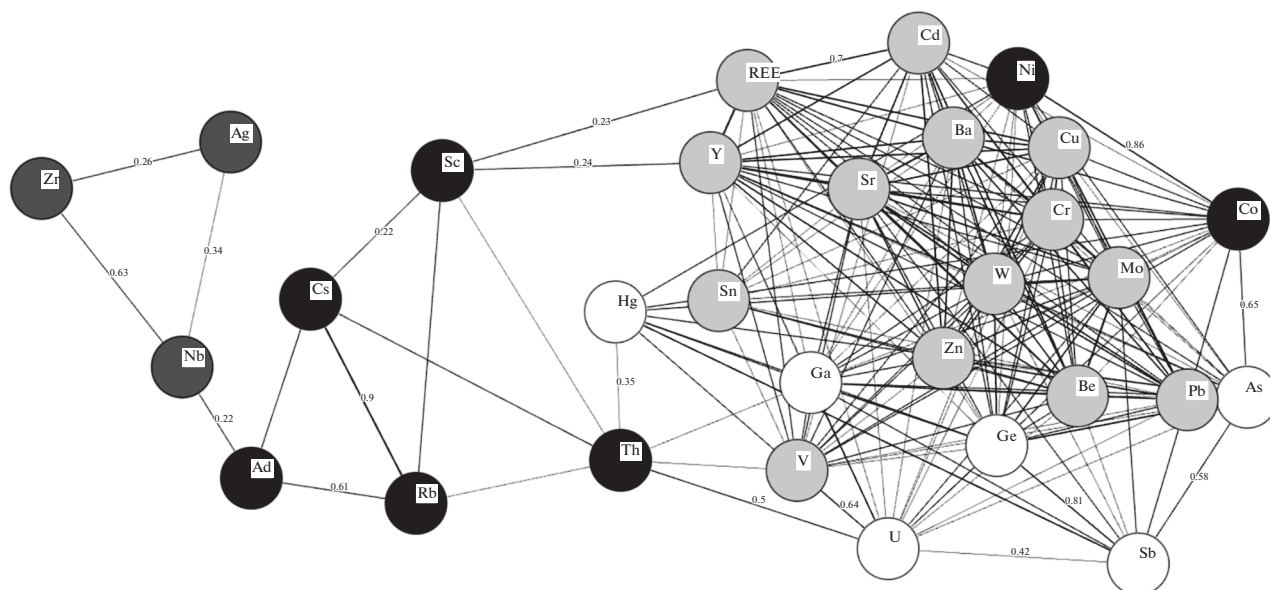


Рис. 2. Геохимические ассоциации микроэлементов в золе углей (по данным табл. 2 с пересчетом на содержания в золе; кроме Y, Zr, Nb, REE – по данным табл. 1).

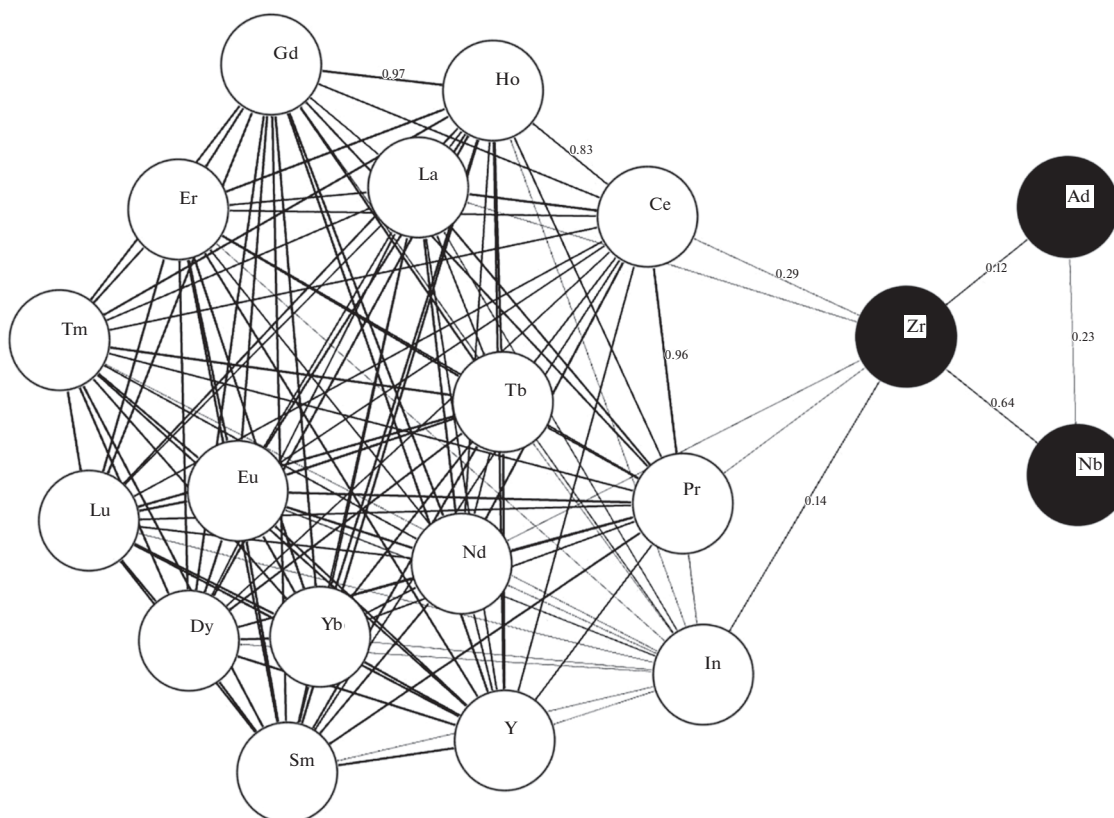


Рис. 3. Геохимические ассоциации редкоземельных и других элементов в золе углей (по данным табл. 1).

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 ОВ.

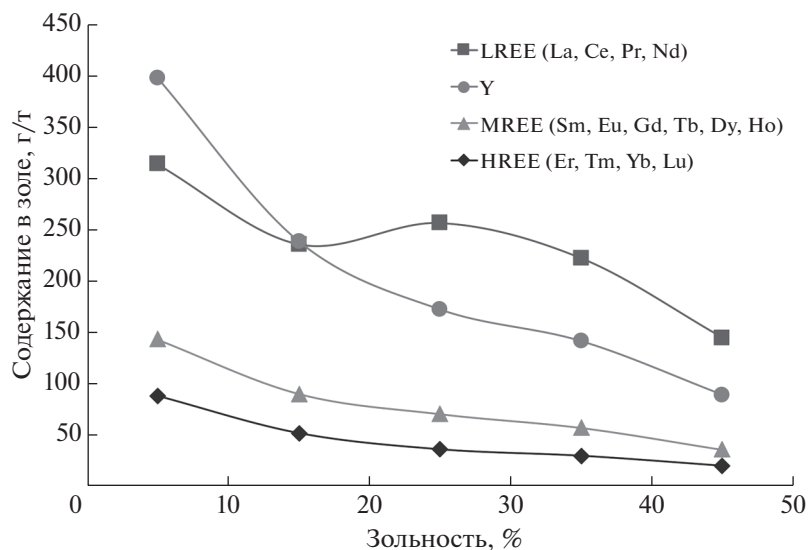


Рис. 4. Распределение содержаний легких, средних и тяжелых REE и Y в угольной золе в зависимости от зольности.

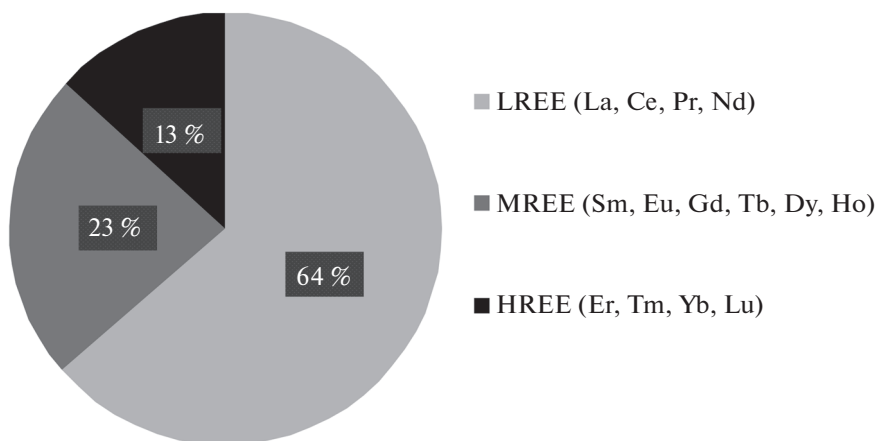


Рис. 5. Относительное распределение концентраций легких, средних и тяжелых REE.

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 (Пв) 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 (Пн) 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, атритито-витринит) и минеральных примесей (глины) для микрондирования. На рис. 6–7 показаны объекты и места микрондирования, а в табл. 3 представлены результаты анализа методом масс-спектрометрии с лазерной абляцией (лазерным пробоотбором) по ряду микроэлементов.

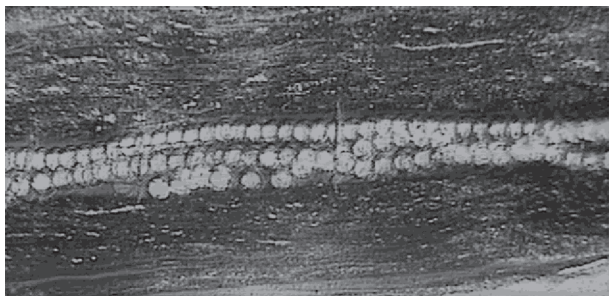


Рис. 6. Прослой витринита (в центре). Проходящий свет. Цепь точек анализа методом масс-спектрометрии с лазерным пробоотбором. Образец № 3 угля пласта Пн.

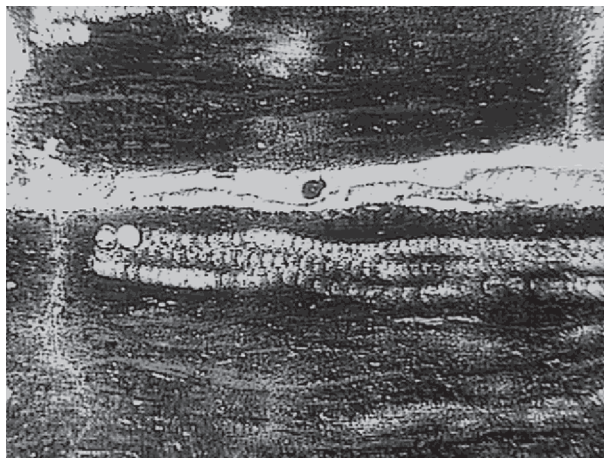


Рис. 7. Аттрито-витринит. Проходящий свет. Цепь точек анализа методом масс-спектрометрии с лазерной абляцией (ниже трещины, в центре). Образец № 3 угля пласта Пн.

В аттрито-витрините, по сравнению с витринитом, несколько больше содержания Be, Sc, Co, Sr, Zr, Ag, Sn, Cs, Y + Σ REE (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), Y, Th, U. Аттрито-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 меньше, 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 бурогольного 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 (относящаяся к Уссурийско-Вознесенской Mn–Fe-редкометалльно-флюоритовой минерагенической зоне, Ханкайской минерагенической субпровинции, Ханкайско-Буреинской металлогенической провинции. В Павловском узле имеются прояв-

ления W, Pb, Fe, редких элементов, Ta, Nb, флюорита, а в Вознесенском рудном районе – U, Au, Ti [37]. В объяснительной записке к ГКК-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, В, Cu–Mo, Hg–Sb. С раннемеловыми коллизионными гранитами связаны уникальные скарново-грейзеновые месторождения вольфрама и проявления оловянно-вольфрамовой 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 оловяноцинковая 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 сопутствующих

Таблица 3. Результаты микроанализа (масс-спектрометрии с лазерной абляцией), г/г

| № п/п | Мацерал или минеральная примесь | Be | Sc | V | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Rb | Sr | Zr | Nb | Mo | |
|--------------------------------------|---------------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|------|-------|------|-------|--------|
| 1 | Атритро-витринит | 303 | 16.20 | 61.4 | 17.50 | 19.30 | 21.5 | 98.3 | 18.8 | 3660 | 357 | 5.08 | 139 | 39.5 | 1.66 | 32.2 | |
| 2 | “-“ | 237 | 13.80 | 52.5 | 8.73 | 14.90 | 36.4 | 118.0 | 17.3 | 2420 | 348 | н.о. | 219 | 38.7 | 1.85 | 54.4 | |
| 3 | Витринит (прослой) | 87 | 10.70 | 70.3 | 5.10 | 25.10 | 27.2 | 117.0 | 15.2 | 7230 | 413 | н.о. | 161 | 14.5 | 3.10 | 66.0 | |
| 4 | “-“ | 222 | 12.10 | 72.3 | 8.51 | 11.20 | 38.2 | 83.8 | 16.8 | 6880 | 424 | н.о. | 173 | 25.5 | 2.72 | 99.2 | |
| 5 | Атритро-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 | 65.7 | |
| 6 | 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 | |
| 7 | Атритро-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 | |
| 8 | 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 | |
| 9 | 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 | |
| 10 | “-“ | 111 | 5.30 | 44.0 | 3.86 | 3.21 | 23.6 | 58.2 | 12.3 | 5790 | 440 | н.о. | 111 | 12.3 | 2.38 | 72.7 | |
| 11 | Атритро-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 | |
| Нижние 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 | |
| № п/п | Мацерал или минеральная примесь | Ag | In | Sn | Sb | Cs | Ba | W | Tl | Pb | Bi | Th | U | | | | |
| 1 | Атритро-витринит | 4.41 | 4.84 | 1.37 | 576 | 1.35 | 72.1 | 320 | 5.01 | 0.92 | 3.91 | 6.74 | 1.59 | | | | |
| 2 | “-“ | 3.98 | 4.73 | 1.04 | 485 | 1.61 | 199.0 | 281 | 2.91 | 1.74 | 4.98 | 6.77 | 1.63 | | | | |
| 3 | Витринит (прослой) | 0.24 | 1.58 | 1.64 | 1400 | 0.59 | 120.0 | 599 | 9.70 | 1.34 | 4.94 | 1.80 | 0.62 | | | | |
| 4 | “-“ | 0.18 | 5.39 | 1.12 | 1170 | 0.56 | 178.0 | 549 | 8.80 | 2.34 | 9.36 | 4.14 | 1.29 | | | | |
| 5 | Атритро-витринит | 0.26 | 3.58 | 1.84 | 448 | 1.13 | 69.5 | 229 | 4.53 | 2.23 | 2.81 | 7.96 | 1.95 | | | | |
| 6 | Глинистое вещество | 0.11 | 1.67 | 0.47 | 74 | 0.56 | 17.3 | 41 | 0.30 | 0.75 | 1.97 | 1.16 | 0.26 | | | | |
| 7 | Атритро-витринит | 0.22 | 4.82 | 5.56 | 795 | 0.55 | 85.2 | 385 | 0.30 | 3.22 | 0.16 | 3.64 | 1.43 | | | | |
| 8 | Глинистое вещество | 3.36 | 1.58 | 15.90 | 116 | 0.20 | 27.0 | 66 | 5.14 | 0.73 | 2.10 | 1.93 | 0.59 | | | | |
| 9 | Витринит (прослой) | 0.16 | 2.60 | 1.52 | 1290 | 0.77 | 61.0 | 605 | 0.12 | 4.00 | 0.19 | 1.11 | 0.54 | | | | |
| 10 | “-“ | 5.76 | 6.95 | 3.82 | 1080 | 0.60 | 147.0 | 492 | 0.13 | 1.55 | 8.92 | 1.47 | 0.73 | | | | |
| 11 | Атритро-витринит | 6.27 | 1.86 | 12.50 | 391 | 1.09 | 95.7 | 239 | 5.43 | 1.12 | 2.66 | 5.74 | 1.69 | | | | |
| Нижний предел обнаружения элементов | | 0.01 | 0.01 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.15 | 0.1 | 0.3 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | | | | |
| № п/п | Мацерал или минеральная примесь | Y | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | ΣREE |
| 1 | Атритро-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 |
| 2 | “-“ | 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 | 1.39 | 106.46 |
| 3 | 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 |
| 4 | “-“ | 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 |
| 5 | Атритро-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 | 1.72 | 112.64 |
| 6 | 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 | 0.24 | 20.59 |
| 7 | Атритро-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 |
| 8 | 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 |
| 9 | 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 |
| 10 | “-“ | 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 |
| 11 | Атритро-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 |
| Нижний 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 | |

Примечание. Точки микрондирования №№ 1–6 – образец Пн-3; №№ 7–11 – Пн-5

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 сложенных 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), щелочно-земельных редких (Be, Sr), редкоземельных ($\Sigma REE+Y$), 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 ОБ. 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 ОБ, 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 ОБ (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 Пн, который непосредственно залегает на мощной (до 70 м) коре выветривания палеозойских гранитоидов фундамента, каолинового профиля. Пласт Пн 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 привнесением 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

1. Вялов В.И., Олейникова Г.А., Наставкин А.В. // ХТГ. 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>]
2. Середин В.В. // Угольная база России. Т. VI (Сводный, заключительный). Основные закономерности углеобразования и размещения угленосности на территории России. М.: ООО “Геоинформ-марк”, 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.
5. 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.
6. 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 элементы-примеси в ископаемых углях. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 650 с. 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. Т. 311. № 1. С. 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. С. 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. С. 51. [Solid Fuel Chemistry, 2019, vol. 53, no. 3, p. 175. <https://doi.org/10.3103/S0361521919030078>. <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., Мирхалева 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 с. ISBN 5-900357-15-5.
26. Олейникова Г.А., Кудряшов В.Л., Вялов В.И., Фадин Я.Ю. // ХТТ. 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., Парнарова Г.М., Пронина Н.В., Соколова Г.В., Щербакова С.В. Петрологический атлас ископаемого органического вещества. С.-Пб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2006. 604 с. ISBN 5-93761-089-X.
28. Олейникова Г.А., Шишов В.А., Фадин Я.Ю. // ХТТ. 2015. № 4. С. 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., Кременецкий А.А., Трач Г.Н., Коваленко С.В., Семенов Е.Ф. // Разведка и охрана недр. 2006. № 9–10. С. 37.
30. Середин В.В., Томсон И.Н. // ДАН. 2008. Т. 420. № 6. С. 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 бурогоугольного 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., Ильенко С.С., Маслов С.Г., Межибор А.М., Блохин М.Г. // ХТТ. 2019. № 1. С. 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. С. 93.
37. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1000000 (третье поколение). Лист L-(52), 53; (K-52, 53) – оз. Ханка. Объяснительная записка. СПб.: Картограф. ф-ка ВСЕГЕИ, 2011. 684 с.