

УДК 552.57:550.42

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ УРАНА В УГЛЯХ И ТОРФАХ СЕВЕРНОЙ АЗИИ

С.И. Арбузов, С.С. Ильенко, А.В. Волостнов, С.Г. Маслов, В.С. Архипов

Томский политехнический университет
E-mail: siarbuzov@mail.ru

Изучены формы нахождения урана в углях и торфах. На примере различных месторождений Северной Азии показано, что в торфах, бурых и каменных углях преобладает рассеянная форма нахождения урана. Наряду с рассеянной формой, связанной с органическим веществом, установлены минеральные формы, представленные уранинитом, коффинитом и минералами, в которые уран входит в качестве изоморфной примеси (циркон, ксенотим и др.). Получены новые данные о соотношении минеральной и органической форм нахождения урана в углях и торфах. Показано изменение форм нахождения урана в ряду торф – бурый уголь – каменный уголь.

Ключевые слова:

Уголь, торф, геохимия, уран, формы нахождения.

Key words:

Coal, peat, geochemistry, uranium, modes of occurrence.

Введение

Изучение форм нахождения химических элементов в углях имеет большое значение для определения условий углеобразования, для разработки моделей поведения химических элементов при сжигании угля на тепловых электростанциях и для создания технологии комплексной переработки углей и золошлаковых отходов.

Формы нахождения урана в углях исследуются уже более полувека. На раннем этапе в 40–50-х гг. XX в. интерес представляли ураноносные угли как возможный источник U, поэтому изучались преимущественно уран-угольные месторождения [1, 2]. Впоследствии интерес к формам нахождения урана в углях был обусловлен потенциальной радиологической опасностью, связанной с использованием углей в энергетике. Было установлено, что формы нахождения U, наряду с технологией сжигания, определяют его поведение в процессе использования угля на тепловых электростанциях [3].

Достаточно длительный период исследования U в углях обусловил накопление многочисленных, часто противоречивых сведений о формах его нахождения в разных типах углей. Устоялось лишь представление о преимущественной связи урана в углях с органическим веществом [4–8]. Согласно обобщению [9], основанному на анализе обшир-

ной мировой литературы, для углей с нижекларковым содержанием U характерна преимущественно минеральная форма нахождения, а для углей, обогащенных ураном – органическая. Основным нерешенным вопросом является оценка баланса U по формам нахождения в разных типах угля при разных содержаниях. Кроме того, не ясен вопрос об изменении форм его нахождения в процессе диagenеза и угольного метаморфизма.

Методика исследований

Формы нахождения U изучались с использованием комплекса методов. Для исследования роли органического и минерального вещества в концентрировании урана использованы стандартные методики разделения торфа и бурого угля на групповые составляющие. Групповой состав торфа изучался путем последовательной экстракции битумов, водорастворимых и легкогидролизующих веществ (ВРВ и ЛГВ), а также гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК) по методике Инсторфа [10]. Из бурых углей экстрагировались битумы и гуминовые кислоты. Извлечение гуминовых веществ из бурых углей выполнено в соответствии с ГОСТ 9517-94, а битумов – по ГОСТ 10969-87. Во всех групповых составляющих торфа и бурого угля исследованы содержания U и выполнены балансовые расчеты. Вы-

деленные фракции изучались методом инструментального нейтронно-активационного анализа в ядерно-геохимической лаборатории кафедры геоэкологии и геохимии ТПУ (аналитик А.Ф. Судыко). Контроль качества осуществлялся параллельным исследованием исходной пробы и ее зольного остатка, полученного при озолении пробы при 800 °С, а также путем использования стандартных образцов сравнения. Всего изучен групповой состав 13 проб торфа и 5 проб бурого угля.

С этой же целью проведены эксперименты по химической деминерализации 9 проб угля по двум стандартным методикам с применением ацетата аммония, разбавленных и концентрированных кислот (HCl, HF и HNO₃) [11, 12]. Все полученные продукты, в том числе растворы, изучены на содержание урана.

Для изучения форм нахождения и характера распределения U выполнен большой объем исследований методом f-радиографии. Для этого использовались угольные петрографические шлифы. В качестве детектора осколков индуцированного деления урана применялся полиэтилентерефталат (ПЭТ). Облучение проводилось потоком нейтронов 10¹⁴...10¹⁶ нейтр./см²·с в зависимости от концентрации делящихся элементов. В качестве эталона использовался специальный состав на основе клея с известным содержанием U [13].

Минеральные формы нахождения урана в отдельных пробах угля и золы угля изучались также в МИНОЦ «Урановая геология» кафедры геоэкологии и геохимии ТПУ на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi S-3400N» с энергодисперсионным спектрометром «Bruker XFlash 4010». Эта методика позволяет идентифицировать и визуализировать минеральные формы микронной и нанометровой размерности, определять их элементный состав. Исследовано 45 образцов из различных месторождений Сибири и Дальнего Востока.

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

Результаты исследований и их интерпретация

Формы нахождения урана в торфе

С целью оценки форм нахождения урана на ранних стадиях углеобразования изучен групповой состав торфов низинного, верхового и переходного типа разной зольности с различными, но ниже-кларковыми его содержаниями (табл. 1).

Таблица 1. Содержание U и зольность исходных проб торфа

Элемент	Содержание элементов				
	Полуденовское	Айгарово	Васюганское-11	Березовая грива	Гусевское
U, г/т	0,09	0,35	0,16	0,36	0,32
A ^d , %	1,4	2,7	4,3	5,6	8,2

Примечание: A^d – зольность воздушно сухого торфа.

Согласно балансовым расчетам, в низинных торфах с высокой степенью разложения органического вещества основная масса U связана с гуминовыми кислотами (табл. 2). Суммарно в щелочную вытяжку (ГК и ФК) из торфа месторождения Гусевское извлекается 58,5 % U, тогда как в нерастворимый остаток – только 12,9 %. В малозольном торфе месторождения Айгарово на щелочную вытяжку приходится 48,5 % U, а на нерастворимый остаток – лишь 10,9 %. Значительное количество металла во всех случаях уходит во фракцию легкогидролизуемых и водорастворимых веществ. В связи с тем, что эта составляющая торфа извлекается из него путем обработки пробы 4...5 % HCl, в нее должен переходить сорбированный уран и металл, находящийся в виде легко растворимых соединений. Эта фракция является основным резервом для формирования собственных минералов урана в восстановительных условиях по механизму, детально изученному А.В. Коченовым и др. [14]. Роль битумов в концентрировании урана незначительна, что подчеркивает ведущую роль сорбционного механизма первоначального накопления металла в органическом веществе.

Таблица 2. Выход урана во фракции группового состава торфа

Групповой состав торфа	Выход фракций, %	Содержание U, г/т	Выход U во фракции, %
Верховой торф (месторождение Полуденовское)			
Исходный торф	100	0,090	100
Бензольный битум	7,5	<0,01	0,1
Водорастворимые и легкогидролизуемые вещества	38,6	0,062	26,6
Гуминовые кислоты	16,7	0,091	17,0
Фульвокислоты	15,2	0,042	7,1
Нерастворимый остаток	22,0	0,201	49,2
Верховой торф (месторождение Айгарово)			
Исходный торф	100	0,35	100
Бензольный битум	5,3	0,60	9,1
Водорастворимые и легкогидролизуемые вещества	38,9	0,28	31,5
Гуминовые кислоты	17,3	0,52	25,8
Фульвокислоты	24,2	0,32	22,7
Нерастворимый остаток	14,3	0,26	10,9
Низинный торф (месторождение Гусевское)			
Исходный торф	100	0,32	100
Бензольный битум	1,7		0,1
Водорастворимые и легкогидролизуемые вещества	40,6	0,22	28,5
Гуминовые кислоты	26,1	0,67	54,7
Фульвокислоты	19,5	0,062	3,8
Нерастворимый остаток	12,1	0,34	12,9

В верховом слабо разложившемся малозольном торфе месторождения Полуденовское роль гумусовых кислот в концентрировании урана существенно меньше. Здесь основная масса металла (49,2 %)

содержится в остаточной фракции, объединяющей в себе минеральное вещество и нерастворимые в NaOH лигнино-целлюлозный остаток. Но даже в таком торфе на гумусовые кислоты (ГК+ФК) приходится 24,1 % металла. Вместе с ураном, выделившимся во фракцию ВРВ и ЛГВ (мы полагаем, что в ней концентрируется главным образом сорбированный металл), это составляет в сумме 50,7 %. В остаточной фракции наряду с минеральной формой нахождения, по-видимому, содержатся и органические соединения в виде лигнино-целлюлозного остатка.

Следовательно, в хорошо разложившемся торфе с нижекларковым содержанием урана отчетливо преобладает органическая форма его нахождения. Уменьшение степени разложения сопровождается снижением роли гуминовых кислот в концентрировании урана. В слаборазложившемся торфе, особенно с крайне низкими уровнями накопления U, роль органического вещества в концентрировании металла уменьшается. Но даже в этом случае она сопоставима с ролью минерального вещества.

Гуминовые кислоты в большинстве случаев являются концентраторами U. Носителем U в слабо-разложившихся торфах с низким выходом гуминовых веществ может быть остаточная фракция. Однако, учитывая, что суммарный выход металла в щелочную вытяжку (ФК+ГК) и во фракцию легкогидролизуемых веществ во всех случаях превышает 50 %, можно сделать вывод, что основным носителем U во всех типах низкзолных торфов является органическое вещество. Металл концентрируется в нем как в виде прочных комплексных гуматов, так и в сорбированном виде.

Итак, результаты исследования торфов свидетельствуют, что даже в пробах с весьма низким содержанием U (0,09...0,36 г/т) кластогенное вещество имеет второстепенное значение в его концентрировании. Дальнейшее накопление урана в процессе изменения торфяной залежи и превращения ее в угольный пласт может быть обусловлено главным образом за счет инфильтрационных процессов, в основе которых лежит сорбционное концентрирование. Из этого следует, что в низко- и средне-золных незрелых бурых углях с разным содержанием U в основном должна преобладать органическая, а не минеральная форма его нахождения.

Формы нахождения урана в бурых и каменных углях

Важная роль органического вещества в концентрировании урана в углях подтверждается данными по изучению углей различных месторождений Северной Азии. Сопоставив содержание U в золе угля и в углевещающих породах различных месторождений и бассейнов, можно сделать вывод, что роль органического вещества в накоплении урана для угля не менее значима, чем для торфа. Так, в золе угля разных месторождений Минусинского бассейна содержится в 3,3...4,2 раза больше U, чем в углевещающих породах [15]. Если рассматривать вме-

щающие породы в качестве источника кластогенного U в углях бассейна, то очевидно, что большая часть металла накопилась в результате сорбции на органическом веществе из водных растворов.

Из общих представлений о геохимии урана можно заключить, что кластогенное вещество не играет определяющей роли в его концентрировании в рядовых углях. Приняв среднюю зольность угля 20 %, среднее содержание U в углях – 2,4 г/т [16], в осадочных породах – 3,2 г/т [17], можно приблизительно рассчитать, что на долю кластогенного вещества приходится в среднем около 27 % от массы металла в угле. Даже если предположить, что в формировании углей участвуют лишь глинистые осадки с содержанием 3,7 г/т U, то и в этом случае вклад кластогенного вещества не превысит 31 %. Из этого следует, что обломочные урансодержащие минералы, такие как циркон, ксенотим и другие не являются основной формой его нахождения в углях. Кластогенный материал может быть существенным фактором накопления U в углях лишь при их высокой зольности, либо в случае весьма низкого его содержания.

Следовательно, в зависимости от условий формирования угольных пластов U в них может накапливаться либо в результате сорбции на органическом веществе, либо в составе кластогенного материала. Однако, даже в органической массе угля уран может находиться не только в форме металло-органических комплексов и в сорбированном виде, но и в аутигенной микроминеральной форме.

Приближенно оценить тип минерального вещества и его роль в накоплении урана можно с использованием методов химической деминерализации угля и с помощью радиографических методов.

Деминерализация бурых углей показала, что в них велика роль сорбированных форм U, простых и комплексных гуматов, извлекаемых из угля ацетатом аммония и концентрированной соляной кислотой (рис. 1, а). Иногда значительные количества U связаны с растворимыми в HF алюмосиликатами и силикатами.

Деминерализация каменного угля путем его обработки концентрированной HCl и HF не привела к полному извлечению урана (рис. 1, б). В золе остаточного угля зольностью менее 1 % во всех случаях концентрация U превысила 100 г/т при его содержании в золе исходных проб от 1,7 до 3,2 г/т. В остаточной фракции сохраняется около 75 % от валового количества U в пробе. Характерно, что из угля марки Д соляной кислотой выщелачивается существенно большее количество U (35,1 г/т в сухом остатке), чем из высокометаморфизованного угля марки ОС (20,6 г/т), несмотря на то, что в первом случае его содержание в исходном угле почти вдвое ниже, чем во втором. Вероятно, в результате метаморфизма угля уменьшилась доля сорбированных форм U за счет изменения структуры органического вещества, снижения его сорбционной способности и формирования аутигенных минералов.

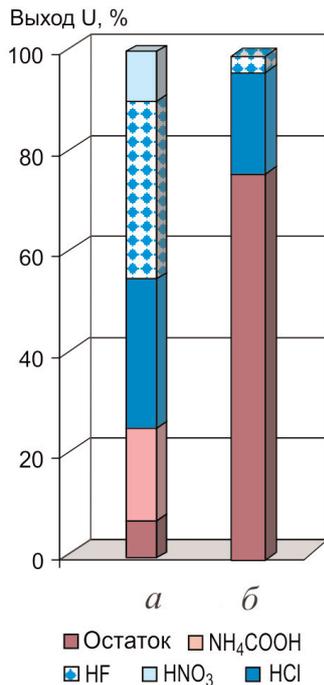


Рис. 1. Выход урана в продукты химической деминерализации: а) бурый; б) каменный уголь

Полученные результаты указывают также на то, что глинистые и другие алюмосиликатные минералы не являются основными носителями U в зрелом каменном угле, так как обработка пробы плавиковой кислотой, растворяющей эти минералы, привела к выходу в раствор лишь около 9 % металла. Обработка угля соляной кислотой обусловила переход в растворенное состояние в среднем менее 20 % от общего количества U. Это указывает на небольшой процент сорбированного на органическом и минеральном веществе урана и на незначительную роль в его накоплении карбонатов и неустойчивых к воздействию концентрированной HCl силикатов. В остаточном деминерализованном угле U может концентрироваться либо в устойчивых к действию кислот акцессорных минералах, либо в металлоорганических соединениях. Кроме того, в угольной матрице могли сохраниться и неустойчивые аутигенные минералы, не вскрытые и не доступные для кислот из-за слишком малых размеров. Исследование зольного остатка этих проб на электронном микроскопе показало наличие в нем многочисленных зерен циркона, монацита и ксенотима. Причем, если циркон нередко имеет вид аллотигенных обломков, то монацит и ксенотим отличаются отчетливо выраженным аутигенным характером выделений.

Аналогичные результаты получены группой американских исследователей, изучивших 10 проб углей разной степени зрелости и из разных месторождений и бассейнов США с использованием другой методики ступенчатого выщелачивания [12]. По этим данным, из углей низкой степени углефикации (бурые угли и лигниты) солянокис-

лой вытяжкой извлекается 40...60 % урана, а из каменных углей – не более 18 %. HF 48 % выщелачивает 26...27 % U в первом случае и не более 23 % – во втором. Эти результаты позволили им сделать вывод о нахождении U в низкозрелых углях преимущественно в виде хелатов, около 25 % – в силикатах или, в меньшей степени, в оксидах.

Одним из наиболее надежных и наглядных методов оценки форм нахождения урана в углях является метод f-радиографии, широко применяемый для изучения характера распределения и уровней накопления U в горных породах и минералах. Этот метод не получил широкого распространения в практике изучения углей в связи с определенными техническими сложностями его осуществления [18].

Радиографические исследования показали, что основная масса U в углях с низкими (околокарковыми) его содержаниями представлена рассеянной формой. Наиболее типичны равномерно рассеянные треки, но встречается и иное распределение. На рис. 2 представлены различные типы распределения урана в углях на примере нескольких угольных пластов Минусинского, Кузнецкого и Канско-Ачинского бассейнов. В углях с рядовым содержанием U преобладает равномерное рассеяние треков (рис. 2.1), но встречаются и одиночные скопления («звезды»), свидетельствующие о наличии в угле урансодержащих аксессуаров (рис. 2.2). Кроме того, отмечаются одиночные участки неравномерного скопления треков (рис. 2.3), реже – микропрожилковые выделения (рис. 2.4), указывающие на постдиагенетическое перераспределение U в угольной матрице. В прикровельной части пласта встречаются скопления треков в виде линейных зон (рис. 2.5). Над отдельными участками иногда отмечаются скопления высокой плотности (рис. 2.6).

В углях с аномальным содержанием U также преобладает форма рассеяния. При этом характерно неравномерное распределение U, но основная его масса сосредоточена не в собственных минералах и даже не в виде изоморфной примеси в аксессуарах, а в виде скоплений в органическом веществе (рис. 2.7, 2.8).

Следовательно, радиографические исследования свидетельствуют о преимущественно рассеянном распределении U в угле как с околокарковым, так и с аномальным его содержанием. Скопления урана в виде «звезд» распространены ограниченно и играют второстепенную роль в общем балансе U в угле.

В то же время метод f-радиографии не позволяет идентифицировать минералы микро- и нанометровой размерности.

Наличие в углях не диагностируемых при радиографических исследованиях микро- и наноминералов подтверждено при исследовании углей с разными уровнями накопления U на сканирующем электронном микроскопе с высоким разрешением. Установлено, что даже при рядовом содержа-

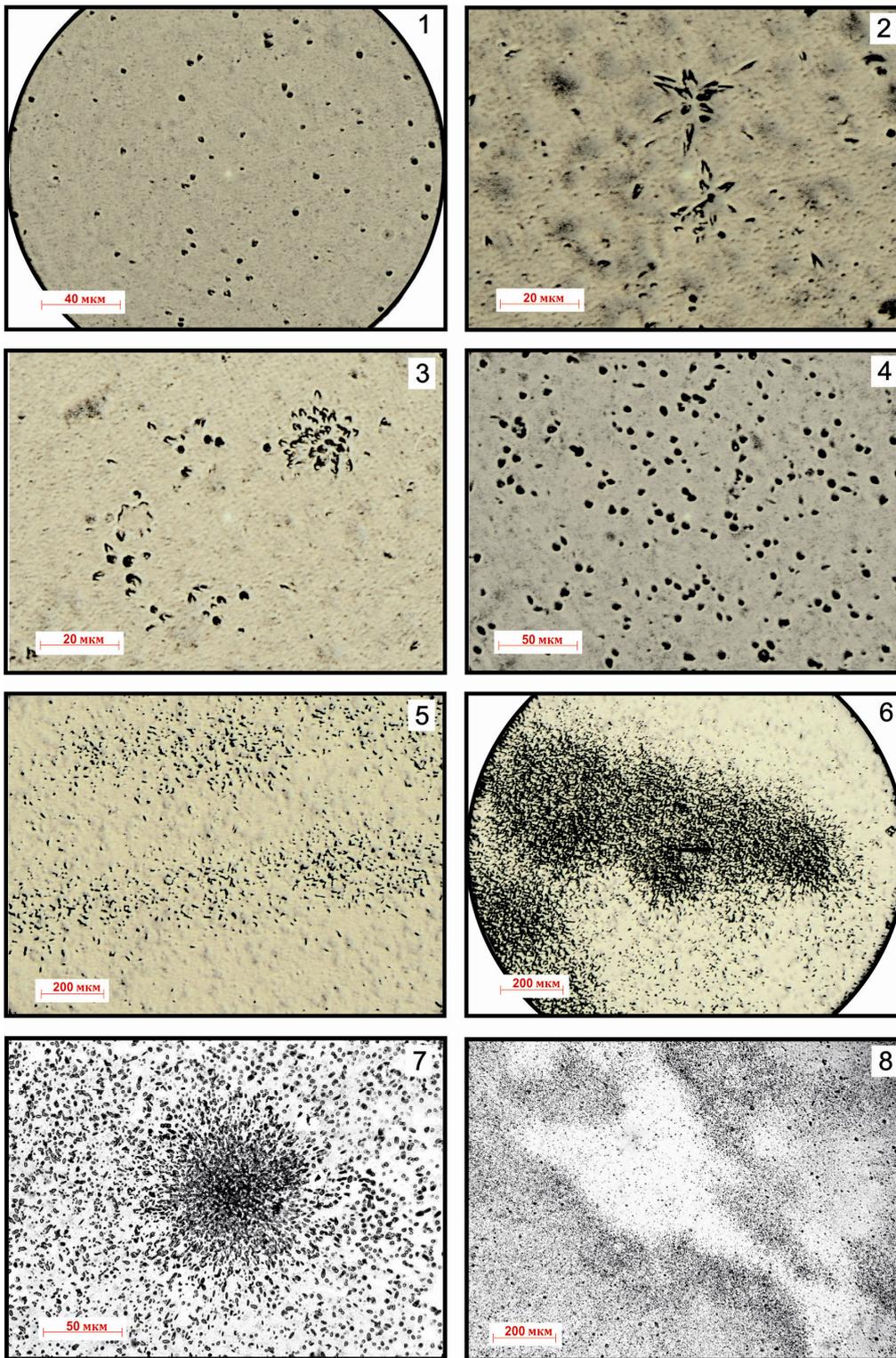


Рис. 2. Характер распределения урана в углях по данным f -радиографии. Детектор ПЭТ. Типы распределения в пластах: 1 Двуххаршинный. Равномерное распределение; 2) Двуххаршинный. Включения урансодержащих акцессориев («звезды»); 3) I. Включения урансодержащих акцессориев («звезды») с зоной обогащения ураном; 4) III. Сетчатое распределение урана; 5) III. Линейные зоны обогащения ураном; 6) III. Скопление треков над фосфатом; 7) Итатский. Локальное скопление треков в ураноносных углях; 8) Итатский. Неравномерное распределение треков в ураноносных углях

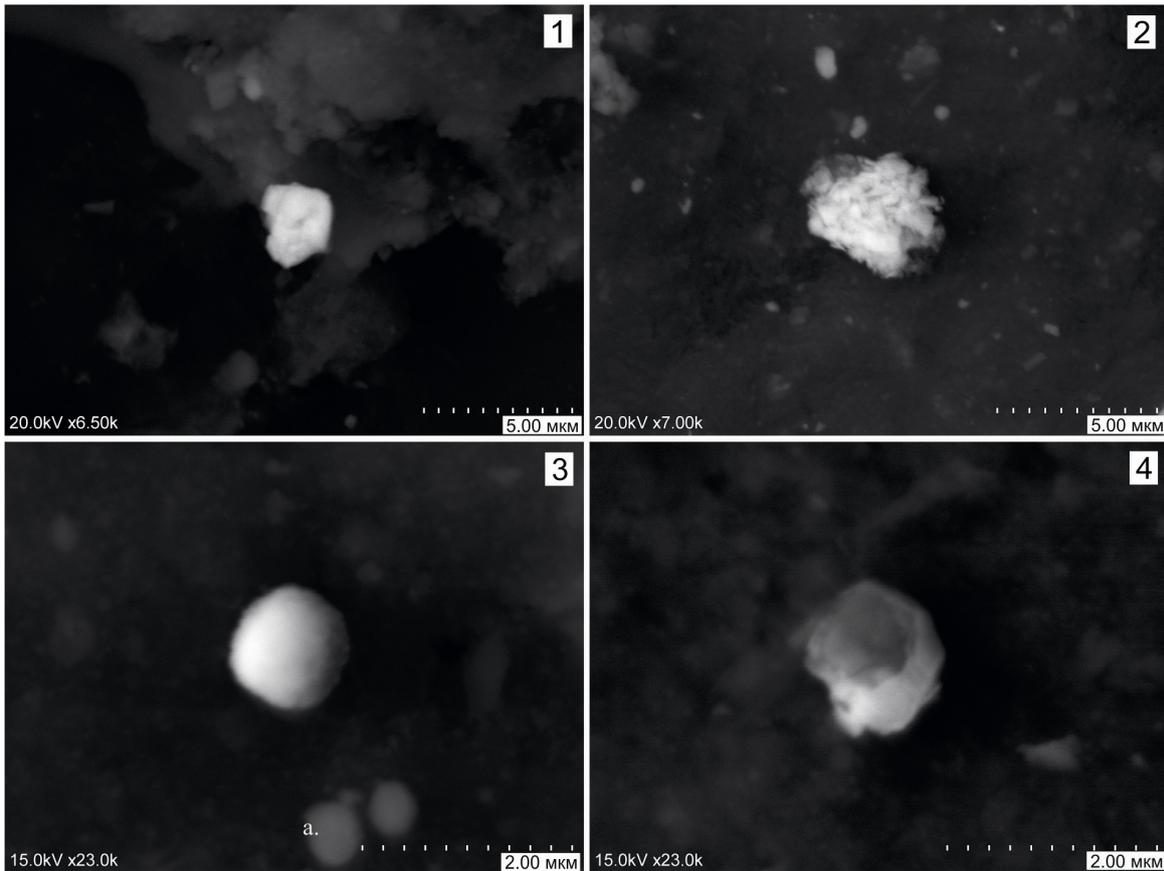


Рис. 3. Включения урановых минералов в углях Азейского месторождения Иркутского бассейна: 1, 2) коффинит; 3, 4) уранинит

нии U в углях могут образовываться его собственные минералы. Этот факт установлен впервые и требует детальной теоретической проработки. До сих пор существовала точка зрения, высказанная еще в середине прошлого века, что при низких содержаниях урана до 0,1 % в углях его собственные минералы не образуются [2]. В более поздних работах уранинит и коффинит обнаружены в углях с более низкими, но все-таки аномально повышенными содержаниями U (>10 г/т) [4].

Обычно размер минеральных включений оксидов и силикатов U в изученных образцах не превышает 1,5 мкм, лишь иногда достигает 3 мкм (рис. 3). Форма минеральных выделений различная, но чаще встречаются неправильные изометричные, иногда скорлуповатые образования.

Заключение

Проведенные комплексные исследования показали, что во всех типах торфов и углей Северной Азии органическое вещество играет важную роль

в концентрировании урана. На ранних стадиях углеобразования в большинстве нормальнозольных торфов и бурых углей основная масса урана накапливается в органическом веществе в сорбированном виде и в форме прочных гуматных комплексов. В процессе углефикации в связи с изменением структуры органического вещества происходит изменение соотношения форм нахождения урана. Возрастает роль минеральных форм его нахождения, главным образом за счет новообразованных акцессорных минералов (уранинит, коффинит, циркон, монацит, апатит, ксенотим и др.). В определенных условиях в углях даже с крайне низкими содержаниями U (<2 г/т) могут формироваться собственные его минералы (окислы и силикаты). Главные золотообразующие алюмосиликатные, силикатные и карбонатные минералы (каолинит, гидрослюда, сидерит и др.) не играют существенной роли в концентрировании урана в углях.

Работа выполнена по Федеральной целевой программе «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Breger J.A., Deul M., Rubinstein S. Geochemistry and mineralogy of a uraniferous lignite // *Economic Geology*. – 1955. – V. 50. – № 2. – P. 206–226.
2. Вайн Дж.Д. Урансодержащие угли в США // Матер. Междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии. – Женева, 8–20 августа 1955 г. – Т. 6: Геология урана и тория. – Женева, 1955. – С. 525–531.
3. Кизильштейн Л.Я. Экогеохимия элементов-примесей в углях. – Ростов-н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ, 2002. – 296 с.
4. Finkelman R.B. Modes of occurrence of trace elements in coal // *U.S. Geol. Surv. Open-File Rep.* – 1981. – № 81–99. – 322 p.
5. Finkelman R.B. Modes of occurrence of environmentally – sensitive trace elements in coal // *Environmental aspects of trace elements in coal* / Eds. D.J. Swaine, F. Goodarzi. – Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1995. – P. 24–50.
6. Swine D.J. Trace elements in coal. – London: Butterworths&Co, 1990. – 278 p.
7. Vassilev S.V., Eskenszky G.M., Tarassov M.P., Dimov V.I. Mineralogy and geochemistry of a vitrain lens with unique trace element content from Vuche Pole coal deposit, Bulgaria // *Geologica Balcanica*. – 1995. – V. 25. – № 3–4. – P. 111–124.
8. Karayagit A.I., Gayer R.A., Ortae F.F., Goldsmith S. Trace elements in the Lower Pliocene fossiliferous Kangal lignites, Sivas, Turkey // *Int. J. of Coal Geol.* – 2001. – V. 47. – № 2. – P. 73–89.
9. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Неорганическое вещество углей. – Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – 422 с.
10. Лиштван И.И., Король Н.Т. Основные свойства торфа и методы их определения. – Минск: Наука и техника, 1975. – 320 с.
11. Radmacher W, Mohrhauer P. Die direkte Bestimmung des Mineralstoff – gehalters von steinkohlen // *Brennstoff – Chemie*. – 1955. – V. 36. – № 15–16. – S. 236–239.
12. Finkelman R.B., Palmer C.A., Krasnow M.R., et. al. Combustion and leaching behavior of elements in the Argonne Premium coal samples // *Energy Fuels*. – 1990. – V. 4. – № 6. – P. 755–767.
13. Сарнаев С.И., Рихванов Л.П. Опыт по созданию эталона для определения урана методом f-радиографии // Радиографические методы исследования в радиогеохимии и смежных областях. Тез. докл III Всес. радиогеохимического совещ., г. Томск, 11–15 июня 1991 г. – Новосибирск, 1991. – С. 75–77.
14. Коченов А.В., Королев К.Г., Дубинчук В.Т., Медведев Ю.Л. Об условиях осаждения урана из водных растворов по экспериментальным данным // *Геохимия*. – 1977. – № 11. – С. 1711–1716.
15. Арбузов С.И., Ершов В.В. Геохимия редких элементов в углях Сибири. – Томск: Издат. дом «Д-Принт», 2007. – 468 с.
16. Ketris M.P., Yudovich Ya.E. Estimations of Clarkes for carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals // *Int. J. Coal. Geol.* – 2009. – V. 78. – № 2. – P. 135–148.
17. Григорьев Н.А. Среднее содержание химических элементов в горных породах, слагающих верхнюю часть континентальной земной коры // *Геохимия*. – 2003. – № 7. – С. 785–792.
18. Волостнов А.В., Арбузов С.И. Новые данные по формам нахождения урана в углях Центральной Сибири, полученные методами f-радиографии // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека. Матер. II Междунар. конф. г. Томск, 18–22 октября 2002 г. – Томск: Изд-во «Тандем-Арт», 2004. – С. 119–122.

Поступила 12.01.2011 г.