

УДК 552.57, 552.52, 549.2

САМОРОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В УГЛЯХ И ЗОЛАХ УГЛЕЙ АЗЕЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ИРКУТСКОГО УГОЛЬНОГО БАСЕЙНА

С.С. Ильенко

Томский политехнический университет

E-mail: ilenokss@rambler.ru

Впервые дана оценка самородных форм нахождения элементов в углях и золе углей Азейского месторождения при помощи сканирующего электронного микроскопа с энерго-дисперсионным рентгеновским спектрометром. Обнаружено свыше 17 разновидностей самородных элементов, а также интерметаллических соединений. Рассмотрено соотношение элементов в углях и золе угля. Обсуждены условия образования самородных форм элементов.

Ключевые слова:

Уголь, зола угля, самородные элементы, интерметаллиды, сканирующая электронная микроскопия.

Key words:

Coal, coal ash, native elements, intermetallics, scanning electron microscopy.

Введение

С ростом потребления металлов для нужд современной промышленности угольные месторождения все чаще рассматриваются не только в качестве источника энергетического сырья, но и как источник ценных попутных элементов.

В ряде случаев установлено, что отходы утилизации углей содержат высокие, иногда промышленно значимые концентрации ценных элементов [1–3 и др.].

Делаются успешные попытки извлекать из углей определенные химические элементы. Однако их невысокая эффективность объясняется не только технологическими сложностями извлечения, но и недостаточной информацией о формах нахождения этих элементов в углях и отходах их сжигания. Поскольку формы нахождения являются определяющим фактором при выборе технологии получения редких, редкоземельных и радиоактивных металлов из углей и углеотходов, их исследование имеет большое практическое значение.

Основным методом изучения форм нахождения элементов в нашей работе является электронная микроскопия. Главное преимущество этого метода — высокая разрешающая способность, за счёт которой можно увидеть минеральные частицы размером до десятков нанометров и провести количественный рентгено-спектральный анализ с помощью энергодисперсионного спектрометра (ЭДС).

Характеристика объекта исследований

Объектом исследований является Азейское месторождение Иркутского угольного бассейна (рис. 1). Месторождение приурочено к эрозионно-тектонической депрессии в палеозойских отложениях. По степени метаморфизма угли зрелые бурые марки ЗБ. На 2002 г. запасы месторождения по категориям А+В+С₁ составляли 362,6 млн т [4]. Угли месторождения характеризуются повышенными содержаниями катион- и анион-формирующих элементов с постоянной валентностью (Lu, Yb, Sm, Eu, La, Ce, Nd, Th, Hf, Sc, Ta), а также Cr, Zn и Co

относительно среднего содержания в бурых углях мира по Юдовичу [5].



Рис. 1. Обзорная карта расположения Азейского месторождения: 1 – границы субъектов федерации; 2 – контуры угольных бассейнов; 3 – угольные бассейны и угленосные площади; 4 – основные угольные месторождения и районы

Методика исследований

Опробование углей Азейского месторождения проводилось борздовым методом, вкрест простирания угольных пластов по направлению от кровли к почве. Интервал опробования изменялся от 0,5 до 2 м. При детальном изучении изменчивости распределения элементов, особенно в контактовых

Таблица 1. Содержание элементов-примесей в углях и золе углей Азейского месторождения, г/т

Наименование пробы	Уголь					Глина	Зола угля		
	Аз-26-09	Аз-27-09	Аз-29-09	Аз-31-09	Аз-41-09	Аз-30-09	Аз-29-09	Аз-31-09	Аз-41-09
Na*	0,009	0,012	<0,009	0,005	<0,009	0,004	<0,009	0,19	<0,009
Ca*	1	0,4	0,5	0,4	0,6	0,5	5,4	7,6	5,7
Sc	42,3	19,6	13,3	14,3	41,5	10,1	185,1	297,7	388,0
Cr	63,3	17,8	21,9	21,4	147,9	6,8	321,1	404,4	1405,5
Fe*	1,1	0,48	0,50	0,52	0,76	1,5	6,8	10,7	6,6
Co	8,4	16,4	10,6	11,1	17,3	2,3	148,1	234,6	148,2
Zn	21,0	6,1	13,4	8,4	19,8	122,1	178,4	<10	200,1
As	5,4	<0,3	2,4	<0,3	17,1	1,6	<1	9,1	147,0
Br	4,0	2,3	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4	<1	<1	<1
Rb	<5	<5	<5	<5	<5	8,8	9,6	48,1	<10
Sr	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<40	<40	<40
Ag	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<1	<1
Sb	0,3	0,44	0,21	0,3	0,5	0,2	3,7	5,9	4,8
Cs	1,2	0,1	0,2	<0,5	<0,5	0,7	<0,1	<0,1	<0,1
Ba	<15	<15	<15	92,9	61,6	57,1	1384	660	698
La	47,4	8,5	34,5	13,9	81,9	73,4	520,9	327,7	751,7
Ce	72,6	16,4	60,0	25,9	136,5	128,1	672,8	461,5	1162,1
Nd	82,7	2,1	27,7	10,1	69,4	47,7	345,3	218,4	516,2
Sm	7,8	2,8	5,5	3	12,4	11,5	72,9	59,8	98,0
Eu	2,3	0,8	1,3	0,8	3,1	2,1	20,2	19,8	32,3
Tb	1,6	0,7	0,9	0,7	2,1	1,4	15,5	19,9	22,9
Yb	3,6	2,5	2,4	2,4	5,2	1,8	35,5	55,6	50,2
Lu	0,5	0,4	0,3	0,3	0,7	0,2	4,1	6,4	6,7
Hf	1,6	1,9	7,6	6,6	3,4	5,0	103,2	136,6	27,5
Ta	0,2	<0,05	1,21	1,01	0,8	1,6	17,4	27,9	7,1
Au	0,010	0,006	0,003	0,002	0,006	0,004	0,086	0,120	0,152
Th	5,9	3,9	16,0	12,7	15,7	11,1	228,1	340,1	156,2
U	1,5	1,4	3,4	3,8	2,6	3,2	54,5	81,9	23,1
Ad*	30,1	8,3	9,9	6,6	14,3	н/д	100	100	100

* – зольность, %.

зонах, размер секции уменьшался вплоть до 2 см (рис. 2). Вес исходной геохимической пробы составлял 0,5...1,5 кг. Из каждой пробы был отобран угольный образец для последующего исследования форм нахождения элементов-примесей.

Озоление проб при 850 °С с определением зольности проводилось в соответствии с ГОСТ 11022-95 в научно-исследовательской лаборатории по комплексному использованию горючих ископаемых Томского политехнического университета (ТПУ) (исполнитель Маслов С.Г.).

Изучение минеральных форм элементов в углях и золах углей проводилось в МИНОЦ «Урановая геология» при кафедре геоэкологии и геохимии ТПУ на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi S-3400N с ЭДС Bruker XFlash 4010 для проведения рентгеноспектрального анализа. Пробы исследовались при низком вакууме в режиме обратно-рассеянных электронов, с определением состава отдельных минералов ЭДС.

Отбор образцов для изготовления препаратов и последующего электронно-микроскопического исследования проводился на основании результатов нейтронно-активационного анализа. Подготавливались следующие разновидности препаратов:

- угольный образец, залитый эпоксидной смолой (шашка), отполированный с применением алмазных паст (до 0,01 мм) и напылённый углеродом для предотвращения накопления заряда на поверхности образца;

дом для предотвращения накопления заряда на поверхности образца;

- зола, цементированная эпоксидной смолой, отполированная с применением алмазных паст (до 0,01 мм), напылённая углеродом;
- угольная пыль (уголь, истёртый до 200 меш), нанесённая на углеродный скотч и обработанная сжатым газом для предотвращения загрязнения колонны микроскопа, напылённая углеродом;
- зола угля, нанесённая на углеродный скотч, обработанная сжатым газом, напылённая углеродом.

Формы нахождения металлов в углях и золах углей

По результатам электронно-микроскопических исследований была построена таблица встречаемости (табл. 2). Оценивать соотношение форм нахождения самородных элементов и интерметаллидов на основании электронной микроскопии некорректно, однако из таблицы видно, что во всех угольных образцах, включая тонштейны и золу угля, преобладает медно-цинковое интерметаллическое соединение переменного состава.

Благородные металлы (Au и Ag).

Содержание Au в углях Азейского месторождения варьирует от <0,001 до 0,013 г/т, среднее содержание по изученным пробам – 0,005 г/т.

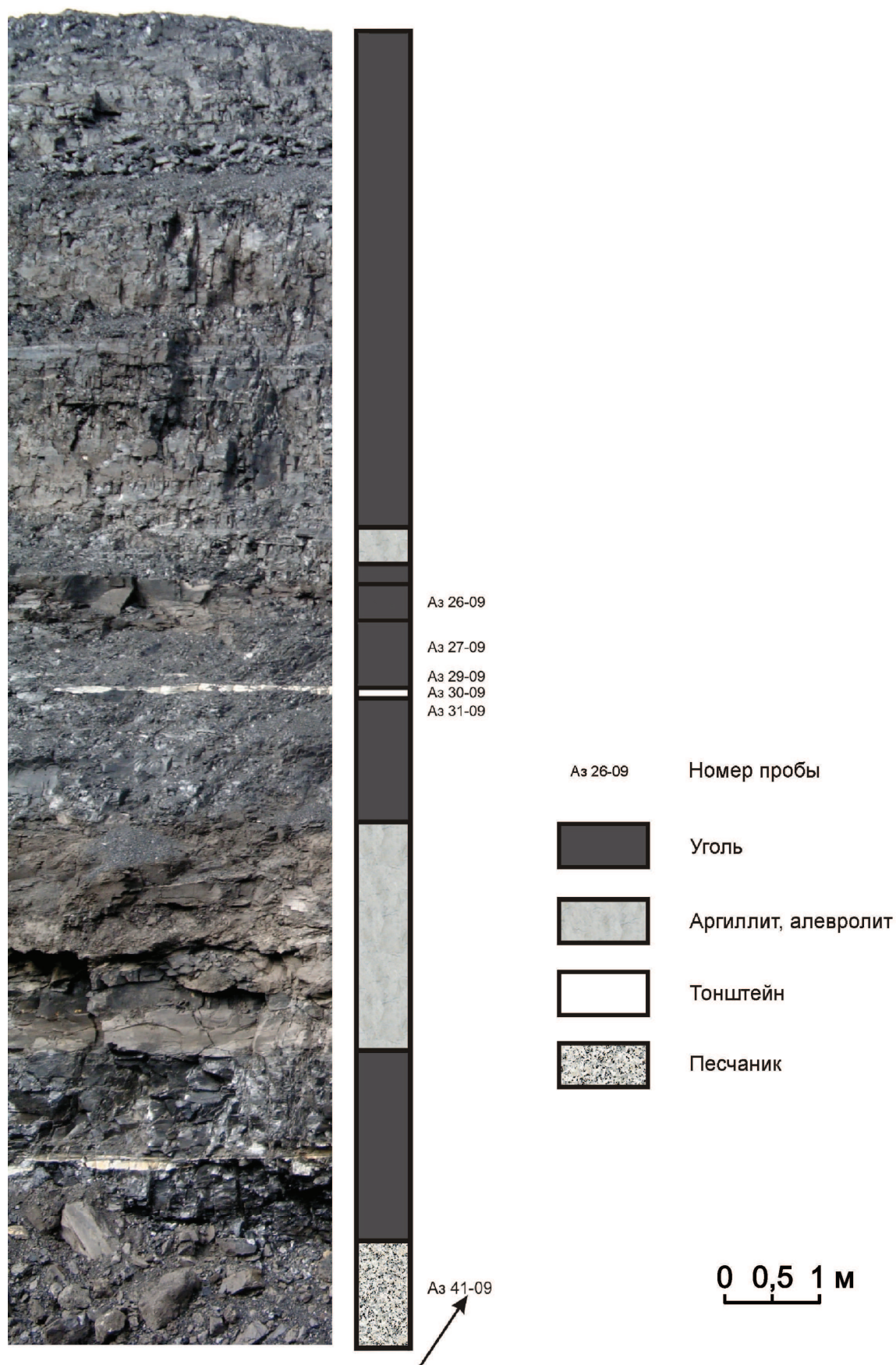


Рис. 2. Схема опробования пласта 2 (Азейское месторождение)

Таблица 2. Встречаемость самородных элементов

Наименование пробы	Уголь			Тонштейн	Зола угля		
№ пробы	Аз 26-09	Аз 27-09	Аз 29-09	Аз 30-09	Аз 29-09	Аз 31-09	Аз 41-09
Au	1	–	–	–	–	2	1 Au (Ni)
Au-Cu-Ag	5	–	–	1	–	2	1
Ag	–	–	–	–	–	1	1
Cu-Sn	–	–	–	–	–	5	–
Cu-Sn-Co	–	–	–	1+1 Cu-Sn (Co)	–	1 Cu-Sn (Co)	–
Fe-Cu-Sn (Zn)	–	–	–	1	–	–	–
Sn-Ni-Cu (Zn)	–	–	–	–	–	1	–
Sn-Ni-Zn	–	–	–	–	–	1	–
Cu	–	–	–	–	–	4	–
Cu-Zn	15	5	5	5	–	19	7
Cu-Ni-Zn	1	–	–	1	–	4	–
Cu-Ni	1	–	–	–	–	–	1
Ni	–	–	–	–	–	6	2
Zn	–	–	–	2	1	5	–
W	–	–	–	–	–	–	2
W-Co	–	–	–	–	–	–	2 +1W (Co)

При изучении углей и зол углей Иркутского бассейна на СЭМ, Au и Ag обнаружены в самородной форме (Au), Au (Cu), Au (Ni), Au-Cu-Ag, Ag (рис. 3). Максимальные размеры частиц достигают 7...8 мкм в длину, 5 мкм в ширину.

В угле и золе угля основной формой нахождения золота является Au-Cu-Ag соединение. Проба золота выдержана (Au 59,9...61,9 %), но содержания меди и серебра варьируют в широких пределах (Cu 25,15...33,15 %, Ag 4,94...13,19 %). Важной особенностью является тот факт, что в угле почти все включения золота были найдены в органическом веществе. Лишь одно зерно обнаружено в каолините.

В золе угля, отобранного непосредственно под тонштейном, выявлено несколько частиц самородного золота (Au), Au-Cu-Ag и Ag нанометровых размеров (табл. 2).

Единственная частица Au, содержащая примесь Ni (Au – 96,26 %) размером ~500 нм в длину найдена в глинистом веществе угля.

Помимо самородных форм в угле и золах углей установлены сульфиды Ag (аргентит, Ag_2S), а также не диагностированный минерал Ag_7CuS_5 .

Элементы халькофилы (Sn, Cu, Ni, Zn)

Олово. Сплавами Sn оказались обогащены тонштейн и уголь на контакте с тонштейном. Основной формой нахождения Sn в образцах тонштейна и прилегающего к нему угля является интерметаллические соединения Cu-Sn-Co в различных порциях.

В тонштейне выявлены зерна $Cu_{11}Sn(Co)$, $Cu_{12}SnCo_2$ и $(Cu,Sn,Zn)_3Fe_7$. Размеры минеральных выделений не превышают 3 мкм. Форма зёрен неправильная.

В золе притонштейнового угля (под тонштейном) выявлены интерметаллические соединения переменного состава: $Cu_{24}Sn$, $(Ni,Cu)_3Sn_4(Zn)$, $(Ni,Zn)_3Sn_4$. Самородное олово образует гладкие, ксеноморфные выделения размером до 4 мкм, а

зёрна сложного состава имеют чешуйчатую и губчатую формы.

Кроме того, в этих же образцах обнаружены касситерит (SnO_2) и ромарчит (SnO).

Медь. Наиболее часто в углях месторождения Cu встречалась в виде Cu-Zn соединений с различным соотношением металлов (в основном Cu_3Zn_3). Размеры их в угле варьируют от сотен нм до первых десятков мкм. В золе найдены частицы до 25 мкм в длину. В золе угля, подстилающего тонштейн, на частице сажи обнаружены несколько почковидных образований Cu-Zn состава со значительно различающимися содержаниями Cu – от 7,7 до 81,8 %.

Часто встречаются сплавы Cu-Ni-Zn. Содержание Cu в них колеблется в широких пределах (14...57 %). Форма их выделений разнообразна. Зёрна с высоким содержанием Cu имеют более неровную, пористую поверхность. Размеры зёрен варьируют от сотен нм до 8 мкм.

В органическом веществе угля найдено несколько зёрен Cu_4Ni . Размеры зёрен от 5 до 8 мкм в длину.

Пористые частицы самородной меди (Cu) выявлены в золе угля. Размеры частиц от 0,5 до нескольких мкм.

Помимо сплавов в угле встречаются следующие минералы, содержащие медь: $(Cu,Ni)FeS$, Cu_4S_3 , $CuFeS_2$, $PbS(Cu)$.

Никель. В основном никель был найден в золе подстилающего тонштейн угля. Зёрна в длину достигают 1,5...2 мкм, однако была найдена частица размером 7 мкм (рис. 3). В золе угля выявлен агрегат самородного Ni и Cu_3Zn_2 .

Помимо сплавов в угле были обнаружены: $Ni(OH)_2$ и соединение Ni-Fe-Co-S.

Цинк. В основном самородная форма элемента обнаружена в золе угля притонштейновой зоны (под тонштейном). Два включения были найдены в пробе тонштейна, одно включение находилось в органическом веществе, другое – в алюмосиликатной массе. Фибриллярное зерно Zn ~6,5 мкм в дли-

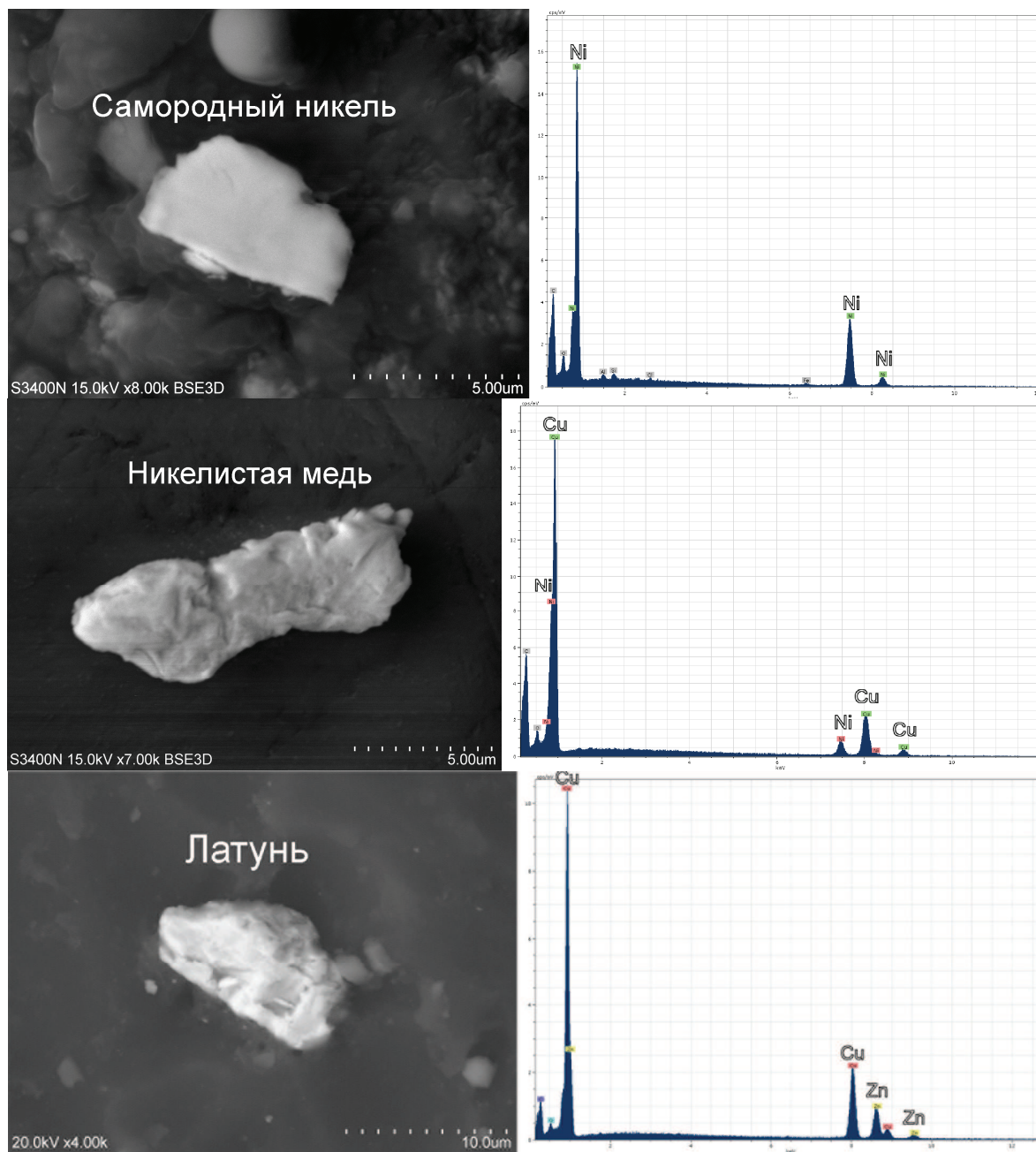


Рис. 3. Минералы, найденные в угле и золе угля Азейского месторождения

ну нашлось в золе угля, отобранного над тонштейном. Нередко встречается ZnS .

Вольфрам. Самородная форма W и W_4Co выявлены только в золе угля (рис. 3). Размеры зёрен не превышают 1...1,5 мкм. В одной из частиц W была определена 0,9 % примесь Co . В основном все частицы имеют неправильную форму, одна из них – сферической формы.

Остальные минералы W в углях месторождения представлены шеелитом ($CaWO_4$), гюбнеритом ($MnWO_4$) и вольфрамитом ($(Fe, Mn)WO_4$). Также в золе было обнаружено соединение $(W, Co)_2O_9$.

На спектрах самородных металлов часто видны пики C , O , Al , Si и прочих породообразующих эле-

ментов. В одних случаях это фоновые пики элементов матрицы, в которой находится включение. В других на поверхности зёрен могут образовываться плёнки оксидов, карбонатов и галогенидов [6]. По мнению А.П. Сорокина [7] это связано «с тонкой структурной организацией минералов».

Обсуждение результатов

В настоящее время имеется ограниченное число публикаций, в которых упоминается наличие самородных форм элементов либо природных сплавов в угле. В основном эти публикации посвящены формам нахождения золота. Вопрос самородных форм нахождения элементов в целом наиболее раскрыт в

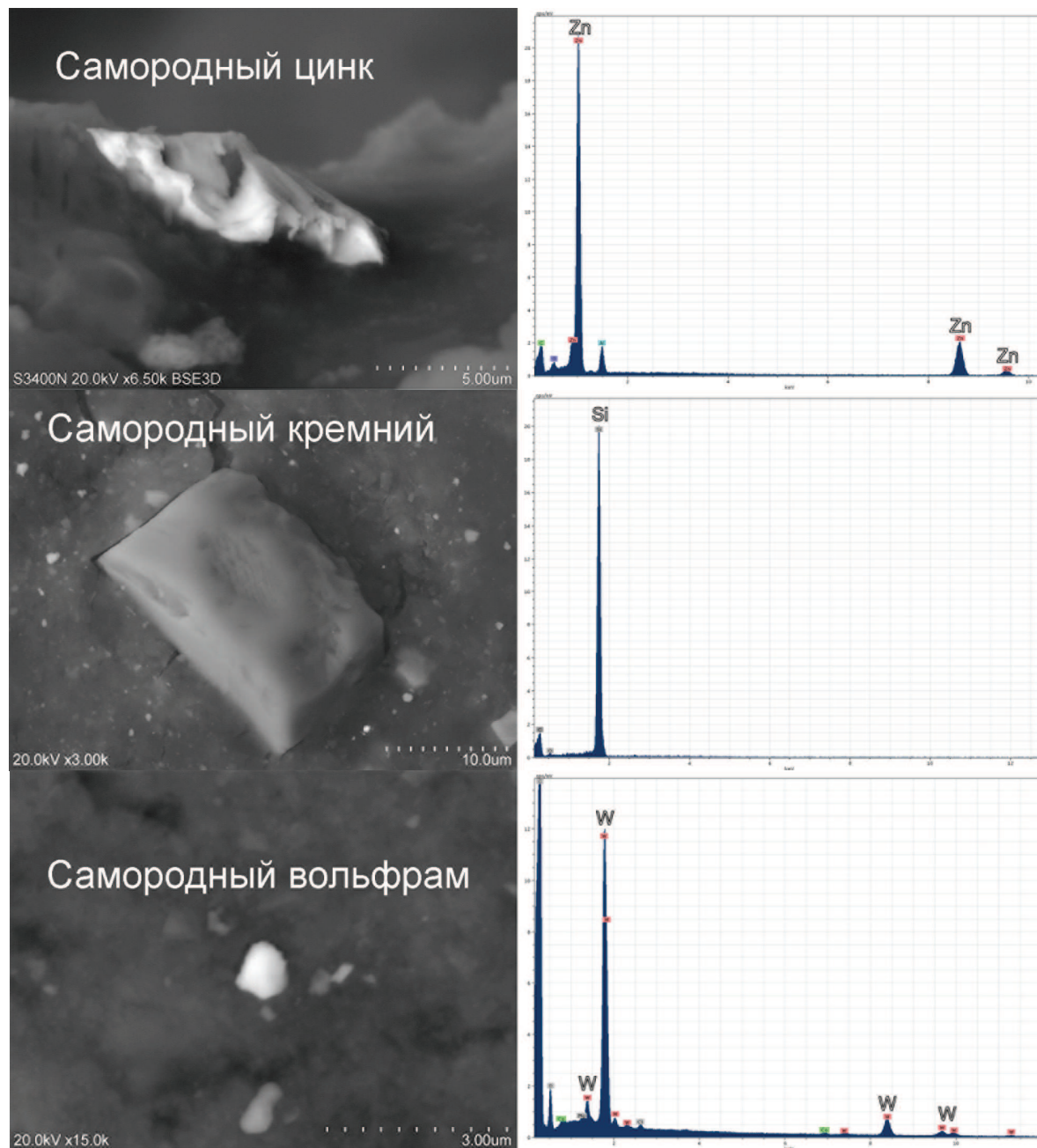


Рис. 3. Минералы, найденные в угле и золе угля Азейского месторождения (Продолжение)

публикациях В.В. Середина [6, 8]. Наличие самородных элементов в угле упоминается R.V. Finkelman [9, 10], С.И. Арбузовым и др. [11, 12].

В.В. Серединым [6, 13] при изучении кайнозойских угленосных депрессий восточной части России на СЭМ были найдены самородные металлы (Al, Si, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Pd, Ag, Cd, Sn, Ta, W, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi) и неметаллы (S, As, Se, Sb), и природные сплавы металлов (Fe-Cr-Ni, Ni-Cu, Ni-Sn, Zn-Cu, Sn-Cu, Sn-Pb, Sn-Pb-Bi, Au-Ag, Ag-Hg, Au-Hg, Au-Cu, Pt-Fe, Pt-Pd) и металлов с неметаллами (Pb-Se, Pb-Sb). Размеры включений достигали нескольких миллиметров. Такие же самородные элементы обнаружены

А.П. Сорокиным и В.И. Рождествой [7], изучавшими бурые угли Ерковецкого месторождения.

Поскольку практически все минералы и элементы, найденные в угле, находились в органическом веществе, можно сделать вывод, что это аутигенные образования.

Для образования самородных форм элементов необходимы сильные восстановительные условия. Такие условия минерализации могут быть следствием: активности гидротермальных систем, обогащённых H и CH₄; образования C-H газов из органического вещества в стадию углефикации, само органическое вещество (в угле и ископаемой древесине) [8].

По Азейскому месторождению нет никаких литературных данных о гидротермальной активности. В изученных пробах отсутствуют минеральные прожилки и следы преобразования первичного вещества, которые можно интерпретировать как гидротермально-метасоматические изменения. Всё это говорит в пользу того, что формирование самородной минерализации происходило *in situ* в процессе торфонакопления или последующей углефикации. Эпигенетическое накопление самородных металлов или интерметаллических соединений из подземных вод могло иметь место только в прикровельной и припочвенной частях пласта.

Из табл. 2 видно, что обогащение притонштейновой зоны угольного пласта было незначительным либо не имело места. Пробы характеризуются зольностью ниже средней по углям месторождения (A^d – 9,9 и 6,6 % для угля надтонштейновой и подтонштейновой зоны соответственно). На фоне высоких концентраций множества элементов в тонштейне угли на контакте характеризуются сравнительно скромными значениями, не превышающими средние содержания этих элементов в углях месторождения в целом. Исходя из низкой зольности и низкого содержания элементов примесей, можно предположить, что формирование тонштейна происходило в условиях верхового торфяника. Самородные элементы были обнаружены только в золе угля подтонштейновой зоны (табл. 2). Вероятно,

наличие тонштейнов (породных прослоев) в угле способствует образованию самородной минерализации, несмотря на то, что приконтактный уголь не обогащается этими элементами от тонштейна.

В восстановительной среде торфяника, как правило, происходит образование сульфидов [14]. Угли Азейского месторождения характеризуются низкими содержаниями серы, что подтверждается редкими находками сульфидов, представленных хорошо огранёнными кристаллами пирита и единичными зёрнами киновари. В то же время в пробах углей и золы угля обнаружено множество самородных элементов-халькофилов и их интерметаллических соединений. Эти находки позволяют предположить, что в условиях восстановительной среды при малой сернистости происходит образование самородных металлов и их интерметаллидов.

Заключение

В угле и золе угля Азейского месторождения найдено свыше 17 разновидностей самородных элементов и интерметаллических соединений. Все включения располагаются в органическом веществе угля, за редкими исключениями. Средний размер частиц составляет 1,5...2 мкм. Исключением являются соединения Си, достигающие десятков микрон в длину. Самородные элементы и интерметаллические соединения образованы в сильных восстановительных условиях при малой сернистости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юровский А.З. Минеральные компоненты твердых горючих ископаемых. – М.: Недра, 1968. – 214 с.
2. Леонов С.Б., Федотов К.В., Сенченко А.Е. Промышленная добыча золота из золошлаковых отходов тепловых электростанций // Горный журнал. – 1998. – № 5. – С. 67–68.
3. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Ценные элементы-примеси в углях. – Екатеринбург: УРОПАН, 2006. – 538 с.
4. Угольная база России. Т. III. Угольные бассейны и месторождения Восточной Сибири. – М.: ООО «Геоинформцентр», 2002. – 488 с.
5. Ketris M.P., Yudovich Ya.E. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals // International Journal of Coal Geology. – 2009. – V. 78. – P. 135–148.
6. Seredin V.V. Elemental metals in metalliferous coal-bearing strata // Proceed. ICCS'97. – Essen: DGMK, 1997. – V. 1. – P. 405–408.
7. Сорокин А.П., Рождествина В.И. Благородные металлы в бурых углях // Самородное золото: типоморфизм минеральных ассоциаций, условия образования месторождений, задачи прикладных исследований: Всеросс. конф. – М.: ИГЕМ РАН, 2010. – Т. I. – С. 223–226.
8. Середин В.В. Металлоносность углей: условия формирования и перспективы освоения // Угольная база России. Т. VI (Сводный, заключительный). Основные закономерности углеобразования и размещения угленосности на территории России. – М.: ООО «Геоинформ-марк», 2004. – 779 с.
9. Finkelman R.B. Modes of occurrence of trace elements in coal // U.S. Geol. Surv. Open-File Rep. – 1981. – № 81–99. – P. 322.
10. Finkelman R.B. Modes of occurrence of environmentally-sensitive trace elements in coal // Environmental aspects of trace elements in coal. – New York: Springer-Verlag, 1995. – P. 24–44.
11. Арбузов С.И., Ершов В.В. Геохимия редких элементов в углях Сибири. – Томск: Изд. дом «Д-Принт», 2007. – 468 с.
12. Арбузов С.И., Ильенок С.С. Благородные металлы в бурых углях // Самородное золото: типоморфизм минеральных ассоциаций, условия образования месторождений, задачи прикладных исследований: Всеросс. конф. – М.: ИГЕМ РАН, 2010. – Т. I. – С. 44–46.
13. Seredin V.V. The Au–PGE Mineralization at the Pavlovsk Brown Coal Deposit, Primorye // Geology of Ore Deposits. – 2004. – V. 46. – № 1. – P. 36–63.
14. Кизильштейн Л.Я. Роль состава органического вещества в процессах аутигенного минералообразования // Геохимия современных и ископаемых осадков. – М.: Наука, 1982. – С. 174–178.

Поступила 31.05.2013 г.