

УДК 553.94'493(574.3)

МЕТАЛЛОНОСНЫЕ УГЛИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ШУБАРКОЛЬ (ЦЕНТРАЛЬНЫЙ КАЗАХСТАН)

Ибрагимова Диана Андреевна¹,
podgornaya1992@mail.ru

Арбузов Сергей Иванович^{2,3},
siarbuzov@mail.ru

Портнов Василий Сергеевич¹,
vs_portnov@mail.ru

¹ Карагандинский технический университет имени Абылкаса Сагинова,
Республика Казахстан, 100056, г. Караганда, пр. Н. Назарбаева, 56.

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

³ Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,
Россия, 690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159.

Актуальность работы обусловлена возможностью использования углей не только как энергетического топлива, но и как источник ценных элементов-примесей (Ge, Re, Ga, Nb, Zr, Hf, Y, Au, PЗЭ и др.). Особенно это касается токсичных примесей, так как значительное их количество накапливается в золошлаковых отходах, а ряд элементов выносятся с газовой фазой или золой-уносом в атмосферу, что влияет на загрязнение окружающей среды.

Целью работы является оценка содержания элементов-примесей и форм их нахождения в углях и золах углей месторождения Шубарколь.

Объектами исследования являются угли и углевмещающие породы Шубаркольского месторождения (Центральный Казахстан).

Методы: углепетрографические исследования; ИК-спектрометрические и пиролитические; инструментальный нейтронно-активационный анализ, масс-спектрометрический метод с индуктивно связанной плазмой, сканирующая электронная микроскопия с рентгеноспектральным анализом.

Результаты. Выявлено обогащение углей Шубаркольского месторождения PЗЭ, Sc, Co, Cs, Zr, Ag и Ba. Пласт 2B3 ($A^d - 4,8\%$) отличается наибольшими содержаниями в разрезе Be, Sc, Co, Zr, Mo, W, Ag, Sb и U при повышенном по сравнению с кларком для угля содержанием V, Cs и Hg. Отдельные пласты (2B3 и 2B1), аномально обогащенные группой элементов и зола их углей, могут рассматриваться как редкометалльное комплексное оруденение. В золе угля пласта 2B3 выше минимально промышленных значений содержание группы металлов: Be (79,4 г/т), Sc (135 г/т), V (771 г/т), Co (493 г/т), Y (201 г/т), Zr (3328 г/т), Mo (130 г/т), Ag (5,4 г/т), Hf (63,5 г/т), сумма PЗЭ+Y (679 г/т). Выявлены минеральные формы редкоземельных элементов (циркон, бадделейт, монацит).

Ключевые слова:

месторождение Шубарколь, уголь, зола угля, элементы-примеси, формы нахождения, редкие элементы.

Введение

В связи с ростом спроса и масштабов добычи угля на месторождении Шубарколь (Центральный Казахстан) возникла необходимость оценки содержания элементов-примесей в углях и золе углей, что обусловило потребность в проведении специализированных исследовательских работ. Результаты исследований элементов-примесей в углях Шубаркольского месторождения участка Центральный-2 показали, что угли и зола углей характеризуются повышенным содержанием Be, Sc, Co, Zr, Mo, W, Ag, Sb и U при повышенных по сравнению с кларком для угля содержанием V, Cs и Hg.

В настоящее время опубликовано множество работ по изучению элементов-примесей в углях и золе углей, в которых говорится о промышленных концентрациях металлов. Особенно данная тема актуальна для стран с высоким уровнем угледобычи и большими ресурсами угля, таких как Китай, Россия, США, Австралия и другие. Наиболее хорошо изучена гер-

маниенность бурогоугольных месторождений, так как в настоящее время из углей попутно извлекают только германий. Месторождения подобного типа разрабатываются в Китае и на территории России, в Приморском крае. В Китае также извлекаются в промышленных масштабах Li и Ga [1, 2]. Редкоземельные элементы необходимы для разработки технологий эффективного использования энергии [3, 4]. Российские ученые выполняют комплексную оценку металлоносности углей многих месторождений [5–8]. В рассмотренных работах авторы выявили высокие, в том числе промышленно значимые, содержания ряда редких, в том числе редкоземельных элементов (Sc, Zr, Hf, Ta, Th, REE).

Проведенные ранее исследования по изучению угля в северной части Шубаркольского месторождения показали, что шубаркольский уголь обогащен группой редких элементов (Sc, Zr, Hf, Nb, Ta, REE), накопление которых обусловлено геохимической специализацией пород складчатого обрамления угле-

носных впадин, влиянием вулканизма и гидротермальных процессов на формирование угленосных отложений [9]. В работе [10] также была выявлена зависимость изменения минерального состава и содержания радиоактивных элементов в углях Центрального Казахстана от их возраста. Исследование токсичных элементов-примесей в углях месторождений Казахстана было проведено в работе [11].

Изучение минеральных форм элементов в углях и золах углей обусловлено необходимостью получения данных о возможности последующей разработки методов и технологий по их извлечению из углей [12–14].

В силу исторически сложившихся обстоятельств с наибольшей полнотой изучена металлоносность угольных бассейнов и месторождений бывшего СССР и Российской Федерации. Для большинства угольных месторождений Казахстана нет достоверных оценок среднего содержания в них элементов-примесей. Данным объектам посвящены фундаментальные обобщающие работы последней четверти прошлого века [15, 16], серии методических рекомендаций по оценке попутных компонентов. Эти работы являются основой для аналитического обзора металлоносности углей.

Геохимия углей Казахстана изучена недостаточно полно, изучение редких элементов углей стало проводиться относительно недавно. Месторождение Шубарколь разрабатывается с 1987 г. по настоящее время. Уголь отрабатывается в количестве 11,4 млн т в год, поставляется на промышленные предприятия, где в отвалах накапливаются отходы его сжигания [17, 18].

Авторами проведены исследования по изучению углей центральной части месторождения Шубарколь, в результате которых установлено, что угольные пласты 2В1 и 2В3 характеризуются аномальным, вплоть до промышленно значимого, содержанием группы ценных металлов. Настоящая работа посвящена анализу геохимических особенностей углей месторождения Шубарколь и оценке перспектив их комплексного использования

Характеристика объекта исследования

Месторождение Шубарколь представляет собой мулду юрского возраста, сформировавшуюся на дислоцированных отложениях палеозоя. В геологическом строении фундамента и чехла угленосной впадины принимают участие терригенно-карбонатные породы верхнего девона и нижнего карбона, терригенные породы раннекаменноугольного возраста, а также слабо литифицированные продукты выветривания мезозоя и рыхлые отложения кайнозоя (рис. 1).

Юрская угленосная толща сложена осадочными, в основном обломочными породами. Среди них преобладают алевролиты, аргиллиты, песчаники и угли. Остальные литологические разности представлены конгломератами, гравелитами, сидеритами и известняками. Песчаники характеризуются слабой сортировкой обломочного материала и малой степенью

окатанности зерен. Среди обломков преобладают вулканиты кислого состава, также присутствуют кремнистые породы, кварц и полевые шпаты. Кроме того, встречаются единичные зерна биотита, циркона, апатита, хлорита. У алевролитов состав обломочного материала примерно такой же, как и у песчаников. Они характеризуются лучшей сортировкой обломочного материала, имеющего угловатую окатанность зерен, наличием прослоев и линз аргиллитов и сидеритов. Цемент глинистый, обломки пород обычно серицитизированы. Аргиллиты сложены микрочешуйчатым агрегатом слюдисто-глинистых минералов с большим количеством углистого материала [17].

Вещественный состав аргиллитов характеризуется низкой кремнекислотностью (SiO_2 – 51,9 %). Более высокие концентрации кремнезема встречаются в алевропесчаниках (SiO_2 – 62,9 %), алевролитах (SiO_2 – 59,8 %), песчаниках (SiO_2 – 67,2 %) и их сидеритизированных разностях (SiO_2 – 61,5 %). Также характерны невысокие содержания титана (<0,9 % TiO_2), повышенные концентрации глинозема (15,1–21,5 % Al_2O_3) и низкое содержание железа (0,76–1,57 % Fe_2O_3). Содержания магния и кальция в целом отражают состав обломочного материала.

Угленосные отложения залегают с резким угловым несогласием на подстилающих терригенно-карбонатных с примесью туфового материала отложениях карбоната возраста. В формировании особенностей геохимического спектра элементов-примесей в углях и в накоплении их повышенных концентраций ведущую роль играет состав пород области сноса, терригенный материал которой неоднороден. На юге, юго-западе и юго-востоке района месторождения распространены тела гранитоидов, которые могут рассматриваться как источник накопления таких металлов, как Be, Rb, Cs, Li, лантаноидов и радиоактивных элементов. Проявление ториевой природы в изучаемом районе связано с кислыми и субщелочными гранитоидами. Также с гранитоидами связано вольфрамовое и молибденовое оруденение на юго-востоке района [9, 10].

На юге, востоке и западе распространены разновозрастные, преимущественно девонские, вулканогенные отложения неоднородные по составу: от риолитов до андезитбазальтов и базальтов. С вулканитами в этом районе связаны проявления полиметаллов гидротермальной природы.

На юго-западе от месторождения Шубарколь известны месторождения и проявления меди Джезказганского типа. Кроме того, район перспективен на выявление железо-марганцевых руд Атасуйского типа. На юге района расположены Fe-рудные месторождения Каражал и Ушкатын, комплексное Ba–Zn–Pb месторождение Жайрем [19, 20].

Распространенные здесь базальтоиды могут рассматривать как источник ванадия, скандия, кобальта, никеля и других сидерофильных и халькофильных черных и цветных металлов [18].

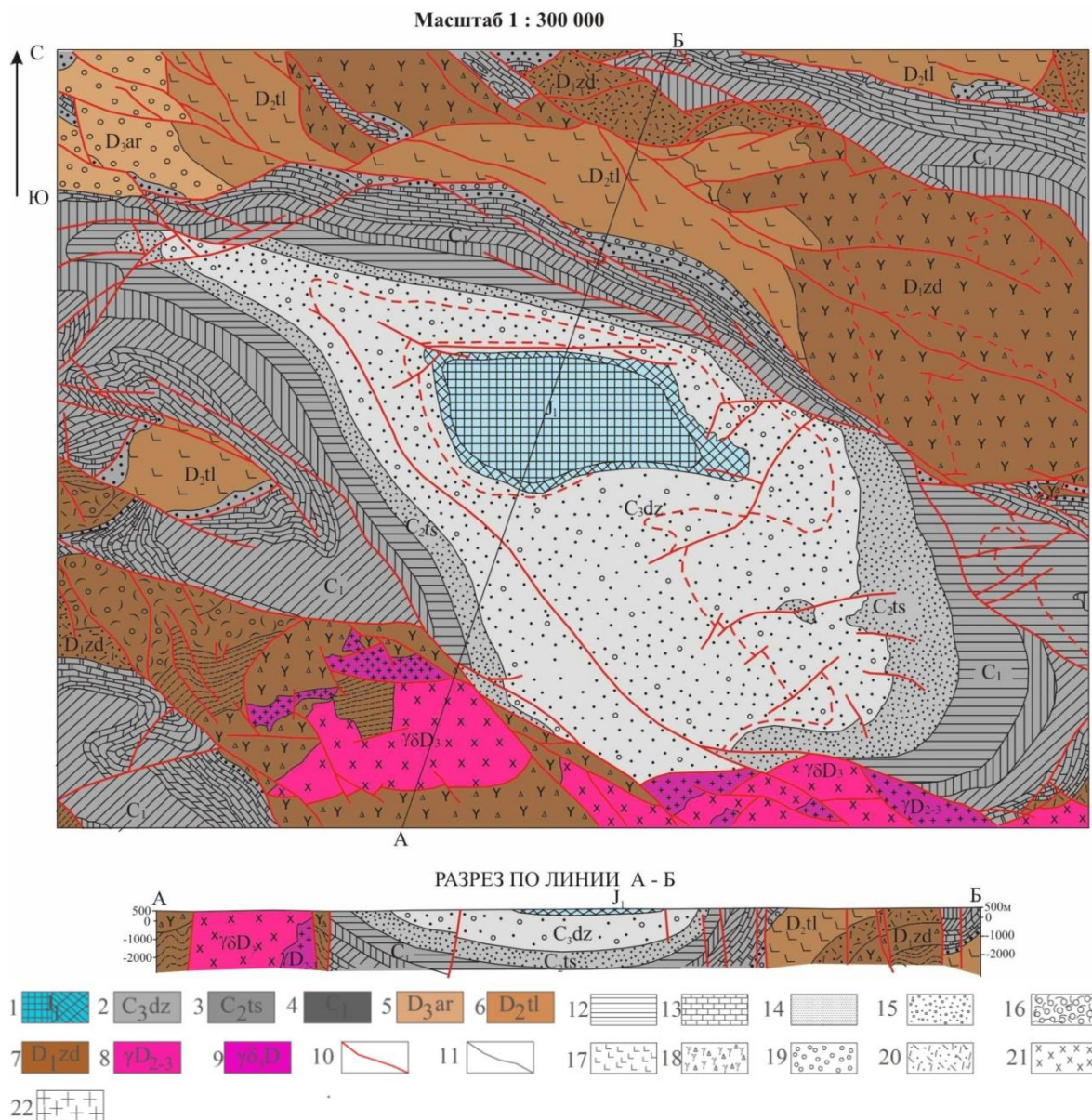


Рис. 1. Геологическая карта района месторождения Шубарколь (из отчета о детальной разведке Шубаркольского угольного месторождения, 1987 г. Карту составили В.Н. Завражнов, О.М. Володина). 1 – Нижняя юра (J_1). Сероцветная угленосная толща – аргиллиты, алевролиты, песчаники, угли. А) Верхний угольный горизонт; Б) Нижний угольный горизонт; 2 – Верхний карбон, Дзержказанская свита (C_{3dz}); 3 – Средний карбон, Таскудукская свита (C_{2ts}); 4 – Нижний карбон (C_1); 5 – Верхний девон Аиртауская свита (D_{3ar}) – преимущественно терригенные отложения; 6 – Средний девон, Талдысайская свита (D_{2tl}); 7 – Нижний девон, Желтымесская свита (D_{1zd}); 8 – Теректинский комплекс (γD_{2-3}); 9 – Карамендинский комплекс (γD_1); 10 – геологические границы свит; 11 – тектонические нарушения; 12 – мергели, доломиты; 13 – известняки; 14 – песчаники, алевролиты; 15 – красноцветные и сероцветные песчаники, алевролиты, аргиллиты с базальтными конгломератами в основании; 16 – песчаники и конгломераты с прослоями андезитовых порфиритов и туфы; 17 – андезито-базальты; 18 – туфы и лавы риолитов; 19 – алевролиты; 20 – породы кислого состава, преимущественно туфы; 21 – гранодиориты и кварцевые диориты; 22 – лейкократовые и биотитовые граниты

Fig. 1. Geological map of the Shubarkol deposit (from a detailed exploration report on the Shubarkol coal deposit, 1987, mapped by V.N. Zavrazhnov, O.M. Volodina). 1 – Lower Jurassic (J_1). Grey-coloured coal-bearing strata-mudstones, siltstones, sandstones, coals. А) Upper coal horizon; Б) Lower coal horizon; 2 – Upper Carboniferous, Dzhezkazgan formation (C_{3dz}); 3 – Middle Carboniferous, Taskuduk formation (C_{2ts}); 4 – Lower Carboniferous, (C_1); 5 – Upper Devonian, Airtausky formation (D_{3ar}) – predominantly terrigenous sediments; 6 – Middle Devonian, Talldysai formation (D_{2tl}); 7 – Lower Devonian, Zheltymes formation (D_{1zd}); 8 – Terektinskiy complex (γD_{2-3}); 9 – Karamendinsky complex (γD_1); 10 – geological boundaries of formations; 11 – tectonic faults; 12 – marls, dolomites; 13 – limestones; 14 – sandstones, siltstones; 15 – red-coloured and grey-coloured sandstones, siltstones, claystones with basalt conglomerates at the base; 16 – sandstones and conglomerates with interlayers of andesite porphyrites and tuffs; 17 – andesite basalts; 18 – tuffs and lavas of rhyolite; 19 – siltstones; 20 – acidic rocks, predominantly tuffs; 21 – granodiorites and quartz diorites; 22 – leucocratic and biotite granites

Угли сосредоточены в трех горизонтах: Верхнем, Среднем и Нижнем. Угли гумусовые с редкой примесью сапропелевого материала, относятся к каменным, марки Д (длиннопламенные). Угли малозольные, малосернистые (0,4 %) с незначительным содержанием фосфора, легко- и среднеобогатимые. Теплота сгорания около 7,4 тыс. ккал/кг; выход летучих веществ на сухое состояние (V^{daf}) от 11,0 до 39,0 %; толщина пластического слоя (Y) от 0 до 33 мм; показатель отражения витринита (R_0) от 0,6 до 2,0 %; сумма фюзенизированных компонентов от 5,0 до 80,0 %; зольность на сухое состояние (A^d) от 4,0 до 13,0 % [21].

Они представляют собой мощные сложные угольные залежи с изменяющимися по площади строением и мощностью. Верхний горизонт самый угленасыщенный (95 %) и мощный (рабочая мощность до 32 м), относительно однороден. Наиболее монолитный он в узле угленакопления на северо-западе мульды площадью около 10 км². Коэффициент угленосности на юге мульды достигает 15 %. Для всех угольных горизонтов характерны в той или иной степени конседиментационные нарушения: расщепления, выклинивания и замещения. Важной особенностью всех изученных пластов является низкое содержание фосфора [17].

Верхний горизонт, залегающий по всему месторождению, состоит из трех основных пластов – 2В, 1В и В0. Пласт 2В является верхним и залегает примерно в 100 м от поверхности в северной части исследуемой площади. При объединении всех угольных пачек (2В1, 2В2, 2В3, 2В4) он изменяется в мощности от 13 до 22 м и залегает в своей завершенной форме в центрально-северном и северо-западном участках. На юге участка пласт расщепляется на четыре отдельных пласта, а именно 2В4, 2В3, 2В2 и 2В1. Пласт 2В залегает над пластом 1В на расстоянии до 15 м (в среднем 6–8 м), сам преимущественно разветвляется на 1В22, 1В21 и 1В1. При их объединении мощность пласта достигает 11,5 м при средней мощности 7,55 м. Нижний пласт из трех, пласт В0, является маломощным угольным пластом, максимальная мощность которого достигает 6 м. Пласт разветвляется на верхний и нижний дочерние пласты.

Методика исследования

Опробование углей выполнено по двум сечениям бороздовым методом, вкрест простирания угольных пластов в направлении от почвы к кровле. Длина бороздовой пробы колебалась в зависимости от мощности пласта от 0,1 до 1,0 м, ширина борозды – 0,05 м (рис. 2). Всего из угольных пластов и углевмещающих пород участка Центральный 2 Шубаркольского месторождения было отобрано в 12 пластопересечениях 107 проб, в том числе 75 проб угля, и 32 пробы из углевмещающих пород и партингов.

Изучение вещественного состава проводилось комплексом современных аналитических методов. Состав микроэлементов изучали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП МС) на спектрометре Agilent 7700x (Agilent Techn., США) в аналитическом центре Дальневосточ-

ного геологического института ДВО РАН, г. Владивосток (зав. лабораторией Н.В. Зарубина). Одновременно для количественного анализа на редкоземельные, благородные и другие элементы использовался современный высокочувствительный нейтронно-активационный анализ (ИННА) с облучением тепловыми нейтронами на исследовательском ядерном реакторе ИРТ-Т института Ядерной физики в лаборатории ядерно-геохимических методов исследования Томского политехнического университета (зав. лабораторией А.Ф. Судыко). Озольнение проб проводилось согласно ГОСТ 11022-95 при температуре 800±15 °С в научно-исследовательской лаборатории по комплексному использованию горючих полезных ископаемых НИ ТПУ (зав. лабораторией С.Г. Маслов).



Рис. 2. Опробование угольных пластов бороздовым методом

Fig. 2. Trenching of coal seams using the trenching method

Из каждой пробы отбирался образец для анализа на электронном микроскопе. В процессе исследований выполнено изучение минеральных фаз в 12 пробах угля и золы угля. Кроме того, исследован групповой состав угля с целью ориентировочной оценки роли органического вещества в концентрировании элементов-примесей. Микроминеральный состав изучался на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi S-3400N с энерго-дисперсионным спектрометром Bruker X@Flash 4010/5010 для проведения рентгеноспектрального анализа в МИНОЦ «Урановая геология» при отделении геологии инженерной школы природных ресурсов НИ ТПУ (исполнитель С.С. Ильенко). Содержание ртути в угле и углевмещающих породах определяли методом беспламенной атомной абсорбции на приборе «РА-915+» с пиролизической приставкой «ПИРО-915» в МИНОЦ «Урановая геология», НИ ТПУ (исполнитель Н.А. Осипова).

Данный комплекс методов позволяет всесторонне изучить компоненты минерально-вещественного состава углей и углевмещающих пород. Опубликован ряд научных статей с данными, в которых представлены содержания микроэлементов в углях и вмещающих породах, определенные методом ИННА в сопоставлении с методом ICP MS [22, 23].

Для оценки среднего содержания использовался преимущественно расчёт средневзвешенного по мощности и, где необходимо, по зольности содержания элементов в углях и золах углей по сечениям опробования, применяемый при такого рода исследованиях, что позволяет получить более достоверные оценки средних содержаний в угольных пластах [24].

Результаты исследования и их обсуждение

Содержание элементов-примесей в углях и золах углей

Использование методики оценки среднего как средневзвешенного [24] позволило нам получить надежные оценки среднего содержания элементов-примесей в углях Шубаркольского месторождения. Проведенные ис-

следования показали, что угли изученных угольных пластов (1B21, 1B22, 2B1, 2B2, 2B3) участка Центральный-2 месторождения Шубарколь, характеризуются низкой зольностью и отличаются низким содержанием основных золообразующих элементов (табл. 1). В целом все пласты характеризуются сходным алюмосиликатным составом золообразующих элементов с отчетливым преобладанием кремнезема (SiO_2) и глинозема (Al_2O_3). Кремний-алюминиевое отношение составляет 1,8, что указывает на терригенную природу зольности [25]. Исключением является нижний пласт 1B21, он отличается высокой железистостью. В пластах 2B3 и 1B21 зольность углей на уровне 2,6–2,7 %, можно рассматривать ее как аномально низкую.

Таблица 1. Среднее содержание основных золообразующих окислов в угольных пластах, %

Table 1. Average content of major ash-forming oxides in coal seams, %

Элементы/Elements	Пласты угля/Coal seams								Среднее/Average
	1B21	1B22	2B1н.п.	2B1в.п.	2B2н.п.	2B2в.п.	2B3	2B4	
SiO_2	0,50	2,82	3,51	3,88	3,84	3,47	2,42	4,04	3,1
TiO_2	0,012	0,049	0,065	0,065	0,054	0,056	0,059	0,078	0,054
Al_2O_3	0,38	1,65	1,47	2,20	2,12	2,47	1,39	1,94	1,70
Fe_2O_3	0,83	0,34	0,15	0,19	0,27	0,22	0,12	0,18	0,32
MnO	0,0096	0,0051	0,0009	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,0032
MgO	0,068	0,076	0,063	0,063	0,087	0,067	0,068	0,086	0,076
CaO	0,099	0,21	0,091	0,14	0,11	0,11	0,085	0,12	0,13
Na_2O	0,12	0,13	0,12	0,11	0,17	0,10	0,10	0,13	0,13
K_2O	0,009	0,060	0,056	0,068	0,11	0,079	0,044	0,088	0,070
P_2O_5	0,0028	0,007	0,0047	0,035	0,015	0,031	0,010	0,10	0,031
ППП/LOI	97,97	93,53	93,8	92,8	93,2	93,39	95,70	93,25	94,5
Сумма/Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100
A^d , %	2,2	5,9	6,3	7,2	7,2	7,2	4,8	7,3	6,1
V^{dat} , %	44,9	44,8	47,6	47,6	45,2	45,2	44,7	44,3	45,5
Мощность, м/Thickness, m	1,80	2,70	0,98	1,08	2,45	0,90	0,45	2,80	13,16

Примечание: ППП – потери при прокаливании.

Note: LOI – losses of ignition.

Исследован большой спектр элементов-примесей в углях, золах углей и вмещающих породах. Изученный спектр включает все основные токсичные и ценные элементы-примеси, в том числе группу редких и благородных металлов. Среднее содержание элементов-примесей (табл. 2) для разреза в целом ниже кларковых значений, определенных М.П. Кетрис и Я.Э. Юдовичем для каменных углей мира [26–28]. Исключением является кобальт, повышенные содержания которого отмечены по всему разрезу, особенно в пластах 2B1 и 2B3. Надкларковыми значениями также характеризуются Cs и Ba.

Распределение элементов-примесей в разрезе по пластам неравномерно. Пласты 2B1 и 2B3 обогащены на фоне других пластов большой группой элементов

В пласте 2B1 установлено превышение по сравнению с угольным кларком содержаний Be, Sc, V, Co, Ni, Zn, Y, Zr, Mo, Ag, Cd, Sb, Cs, Ba и Hg. При этом зольность у него невелика (A^d – 6,3 %), что обуславливает аномально высокие концентрации многих элементов в золе угля. Пласт 2B3 характеризуется аномальным составом и низкой зольностью (A^d – 4,8 %). Он отличается наибольшими содержаниями в разрезе Be, Sc, Co, Zr, Mo, W, Ag, Sb и U при повы-

шенных по сравнению с кларком для угля содержаниями V, Cs и Hg.

Повышенное по сравнению с кларком содержание Co и Ni также отмечено в пластах 1B22 и 2B1. Пласт 2B2 имеет повышенные содержания Zr, Ag и Cs, а пласт 2B4 – Sr, Ba, Zr и Cs. При этом пласт 2B4 имеет более высокую зольность, чем залегающие ниже пласты.

Пласт 1B21 отличается пониженным содержанием большинства элементов, что обусловлено его аномально низкой зольностью (A^d – 2,2 %). Он обогащен железом и марганцем, что может быть связано со специфической Fe–Mn металлогенной региона, где распространено Fe–Mn гидротермально-осадочное оруденение Атасуйского типа.

Исследования золы углей показали, что отдельные угольные пласты аномально обогащены Mo (до 130 г/т), Sc (до 135 г/т), Ag (до 5,4 г/т) и Be (до 79 г/т). Пласты 2B3 и 2B1 аномально обогащены группой элементов. В пласте 2B3 в золе угля установлены выше минимально промышленных значений содержания Be (79,4 г/т), Sc (135 г/т), V (771 г/т), Co (493 г/т), Y (201 г/т), Zr (3330 г/т), Mo (130 г/т), Ag (5,4 г/т), Hf (63,5 г/т), суммы P3Э+Y (679 г/т).

Таблица 2. Среднее содержание элементов-примесей в пластах угля, г/т

Table 2. Average impurity element content of coal seams, ppm

Элементы Elements	Пласты угля/Coal seams								Среднее Average	Кларк для угля* Clark for coal*
	1B21	1B22	2B1н.п	2B1в.п.	2B2н.п	2B2в.п.	2B3	2B4		
Li	1,1	3,79	6,1	6,6	3,4	4,8	2,5	3,3	3,7	14±1
Be	0,36	1,14	2,9	1,2	0,57	1,72	3,5	0,73	1,1	2,0±0,1
Sc	0,56	3,40	6,0	4,1	1,8	3,8	7,8	2,9	3,0	3,7±0,2
V	1,35	12,8	30,9	20,6	7,5	17,2	30,5	11,0	12,8	28±1
Cr	2,5	6,7	13,9	8,1	5,0	7,4	7,6	6,1	6,4	17±1
Co	4,8	14,0	31,7	10,9	4,1	5,4	20,2	5,2	9,7	6,0±0,2
Ni	10,1	19,8	19,6	10,9	9,3	7,0	13,2	6,0	11,7	17±1
Cu	10,1	9,0	13,5	13,6	8,3	8,7	9,0	7,2	9,3	16±1
Zn	3,7	11,1	69,6	8,3	6,4	10,6	23,3	16,2	14,8	28±2
Ga	0,40	2,9	4,8	5,0	2,6	3,9	4,8	3,3	3,0	6,0±0,2
Ge	0,09	1,50	1,6	0,91	0,26	0,9	5,4	0,69	0,95	2,4±0,2
As	1,1	1,9	5,7	3,2	2,7	4,0	4,8	2,3	2,7	9,0±0,7
Se	0,15	0,39	0,76	0,59	0,32	0,46	0,5	0,28	0,37	1,6±0,1
Br	3,2	4,1	3,7	3,0	5,6	3,1	3,4	3,9	4,0	6,0±0,8
Rb	0,30	5,0	13,2	10,5	10,2	6,6	5,0	7,1	6,9	18±1
Sr	7,3	20,5	19,5	108	37,0	75,7	14,6	164	63,0	100±7
Y	2,6	5,6	13,7	8,4	4,2	6,9	8,6	5,4	5,9	8,2±0,5
Zr	3,7	27,1	56,4	37,7	22,9	69,7	165	36,4	35,8	36±3
Nb	0,20	0,84	1,4	1,6	0,83	1,3	1,7	1,1	0,98	4,0±0,4
Mo	0,81	1,70	3,3	1,3	0,56	1,9	7,2	1,3	1,6	2,1±0,1
Ag	0,027	0,086	0,16	0,12	0,054	0,15	0,26	0,09	0,092	0,10±0,02
Cd	0,034	0,077	0,24	0,082	0,047	0,09	0,14	0,05	0,076	0,2±0,04
Sn	0,07	0,27	0,44	0,50	0,32	0,45	0,42	0,42	0,33	1,4±0,1
Sb	0,06	0,88	1,4	0,62	0,23	1,4	3,3	0,53	0,71	1,0±0,09
Cs	0,031	0,67	4,0	1,4	1,4	1,2	1,5	1,2	1,2	1,1±0,12
Ba	39,9	137	352	240	87,4	133	83,2	319	176	150±20
La	2,0	5,5	9,2	11,2	6,7	7,4	3,6	7,2	6,4	11±1
Ce	3,6	12,1	19,4	23,6	13,4	16,9	8,4	14,8	13,4	23±1
Sm	0,29	0,95	1,78	1,59	0,83	1,3	0,95	0,89	0,97	2,2±0,1
Eu	0,06	0,21	0,41	0,31	0,14	0,26	0,24	0,17	0,20	0,43±0,02
Gd	0,31	0,90	1,98	2,0	0,76	1,3	1,26	0,85	0,95	2,7±0,2
Tb	0,045	0,16	0,35	0,26	0,11	0,20	0,20	0,15	0,16	0,31±0,02
Yb	0,12	0,38	1,02	0,61	0,33	0,50	0,65	0,43	0,43	1,0±0,07
Lu	0,12	0,053	0,17	0,088	0,04	0,068	0,10	0,057	0,075	0,20±0,01
Hf	0,07	0,49	1,1	0,93	0,52	1,30	2,8	0,79	0,72	1,2±0,1
Ta	0,012	0,050	0,094	0,085	0,054	0,062	0,088	0,079	0,060	0,3±0,02
W	0,11	0,39	0,56	0,42	0,20	0,63	1,1	0,42	0,38	0,99±0,11
Re**	0,7	1,1	0,79	0,76	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,88	
Tl	0,30	0,73	0,44	0,31	0,45	0,50	0,18	0,25	0,43	0,58±0,04
Au**	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	0,0044
Hg	88,2	64,7	59,2	286	104	39,3	156	39,1	88,9	100±10
Pb	1,3	4,5	7,4	5,8	2,8	5,7	4,5	3,4	3,9	9,0±0,7
Th	0,31	2,3	3,6	4,6	2,1	3,0	2,4	2,4	2,4	3,2±0,1
U	0,19	1,4	2,2	1,5	0,67	1,4	2,4	0,92	1,1	1,9±0,1
A ^d ,%	2,2	5,9	6,3	7,2	7,2	7,2	4,8	7,3	6,1	–

Примечание: * – по [28] жирным шрифтом выделены значения, превышающие кларки для угля; ** – в мг/т.

Note: * – according to [28] values in bold are above the clarks for coal; ** – in ppb.

Формы нахождения РЗЭ

Формы нахождения элементов – важный показатель условий образования угля, природы формирования в нем геохимических аномалий, а также это важный показатель, который определяет технологию извлечения ценных элементов-примесей из углей. В последнее время возрос интерес к РЗЭ, поэтому определение форм их нахождения особенно важно. Повышенное содержание РЗЭ и других сопутствующих элементов в углях месторождения Шубарколь предполагает наличие фаз-концентраторов данных элементов. Это может быть как минеральное, так и органическое вещество.

В процессе исследования элементов-примесей в углях выполнено изучение минеральных фаз и груп-

пового состава угля с целью ориентировочной оценки доли органического вещества в концентрировании элементов-примесей. Методом нейтронно-активационного анализа изучен состав элементов-примесей в каждой выделенной фракции, а также в промежуточных продуктах, и выполнен расчет баланса вещества по каждому элементу.

Анализ элементного состава угольных фракций показал, что РЗЭ концентрируются в большинстве случаев в остаточном угле, что говорит о возможной их связи с неорганическим веществом (табл. 3). Однозначный вывод сделать нельзя, так как не менее 20 % лантаноидов содержится в органическом веществе во фракции гуминовых кислот. Несмотря на крайне низкий выход этих кислот, в них сконцентрировано от 20

до 55 % РЗЭ. Возможно наличие других органических соединений РЗЭ в составе фракции остаточного угля. В целом можно признать, что La, Ce, Eu, Sm, Tb частично связаны с фракцией остаточных гуминовых кислот, не типичных для зрелых каменных углей. Распределение РЗЭ по фракциям группового состава представлено в табл. 3.

Таблица 3. Распределение РЗЭ по фракциям группового состава (пласт 2В4)

Table 3. REE distribution by group composition fractions (coal seam 2B4)

Фракции группового состава Coal phases	Выход фракций, % Phase yield, %	Содержание элементов, г/т Elements content, ppm						
		La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
Исходный уголь Initial coal	100	5,6	11,9	0,77	0,22	0,23	0,78	0,11
Битум/Bitumen	0,3	0,06	0,12	0,01	0,0	0,0	0,01	0,0
Общие ГК Common humic acids	2,6	82,7	154	12,1	3,6	4,9	7,2	0,85
Остаточный уголь Residual coal	97,1	3,5	8,1	0,46	0,12	0,11	0,61	0,09
		Выход фракций/Phase yield, %						
Исходный уголь Initial coal	100,0	100	100	100	100	100	100	100
Битум/Bitumen	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Общие ГК Common humic acids	2,6	38,6	33,5	41,0	42,3	55,2	23,8	20,4
Остаточный уголь Residual coal	97,1	61,1	66,2	58,6	57,4	44,7	75,9	79,0

В углях с разным, в том числе нижекларковым, содержанием РЗЭ значительная доля элементов приходится на гуминовые вещества, что доказывает важную роль органического вещества в накоплении лантаноидов в угле независимо от их валового содержания в пробе. С органическим веществом в форме гуматов связано 38,9 % лантана и 33,8 % церия. Доля тербия в связи с гуматами еще выше – 55,5 %. Другие органические комплексы в составе остаточного угля не исследовались. Наличие органо-минеральных комплексов РЗЭ в углях свидетельствует о накоплении их из водных растворов. Источником РЗЭ могут служить насыщенные обломками риолитов углевещающие породы или гранитоиды обрамления.

Роль минерального вещества в концентрировании РЗЭ можно оценить по данным электронно-микроскопических исследований. Исходя из литературных данных, самой распространенной минеральной формой нахождения лантаноидов в углях считаются фосфаты редких земель [29–31].

Проведены исследования минеральных фаз на электронном микроскопе в 11 пробах угля и 1 пробе золы угля. В силу низкой зольности углей месторождения Шубарколь ($A^d \sim 6,1$ %) кластогенные микроминеральные частицы встречаются довольно редко и размеры их, как правило, малы (в среднем менее 3 мкм). Наиболее часто встречаются силикаты и

алюмосиликаты (кварц, каолинит, монтмориллонит, реликты полевых шпатов, мусковит-иллит). Форма выделения каолинита зависит от минерала, который он замещает. Попадаются агрегаты, состоящие из игольчатых, шестоватых кристаллов. Реликты полевых шпатов могут быть как хорошо сохранившимися, так и сильно корродированными. На отдельных участках они замещены каолинитом. Кристаллы достигают 45 мкм в длину. Иллит в чистом виде не встречается, но попадаются чешуйки мусковита, в разной степени замещенные иллитом. Степень замещения отражается в облике кристаллов – от гладких чешуек до рыхлых (землистых).

В угле встречаются цирконы в виде длиннопризматических кристаллов и их осколков (рис. 3, а, б). Из 11 изученных проб обнаружено единственное зерно бадделита со следами окатанности (рис. 3, в). В зерне (4 мкм), имеющем форму ракушки, выявлена примесь иттрия. Обращает на себя внимание единичная находка горсейкита в виде натечного образования на частице угля (рис. 4, а). К редким находкам относится турмалин (эльбаит), выявленный только в золе угля, где он встречается довольно часто.

Барит выявлен не во всех 11 пробах, но там, где он есть, встречается довольно часто. Он может иметь различную форму. Встречаются призматические, уплощенные кристаллы, игольчатые, пластинчатые и таблитчатые. Примесь стронция в барите достигает 6 %. Корреляции между содержанием стронция и формой кристаллов нет, в пластинчатых кристаллах содержание стронция может быть как ниже предела обнаружения, так и на уровне 3–4 %.

Наибольший интерес представляют образцы с содержанием РЗЭ. При исследовании образца Ш-39-19 (пласт 2В1) в одной из минеральных фаз можно выделить длиннопризматический (столбчатый) кристалл фосфата РЗЭ. Длина кристалла ~7 мкм (рис. 5, а).

При исследовании угольной пыли (проба Ш-99-19, пласт 2В3) были обнаружены следующие микроминералы: каолинит, пирит, сульфат железа, циркон, фосфат РЗЭ, рутил, кварц. Также выявлен алюмофосфат бария, по составу точно соответствующий горсейкиту (рис. 4, а). Форма выделения минерала неправильная. Размер ~20 мкм в длину. Наблюдаются следы коррозии. Рутил в угольной пыли встречается в виде сильно корродированных зерен (рис. 4, б). Размер зерен не превышает 6 мкм в длину. Обнаружен призматический кристалл циркона размером 1,5 мкм в длину (рис. 3, а). В данной пробе довольно часто, по сравнению с другими пробами, встречаются фосфаты редких земель. Фосфаты представлены хорошо ограниченными призматическими кристаллами и их обломками (рис. 5, б). Минимальный размер зерен не превышает 1 мкм в длину, максимальный ~5 мкм в длину. По составу минерал соответствует монациту. Монацит – единственный обнаруженный редкоземельный минерал. Форма кристаллов призматическая. Следов окатанности на большинстве обнаруженных кристаллов нет.

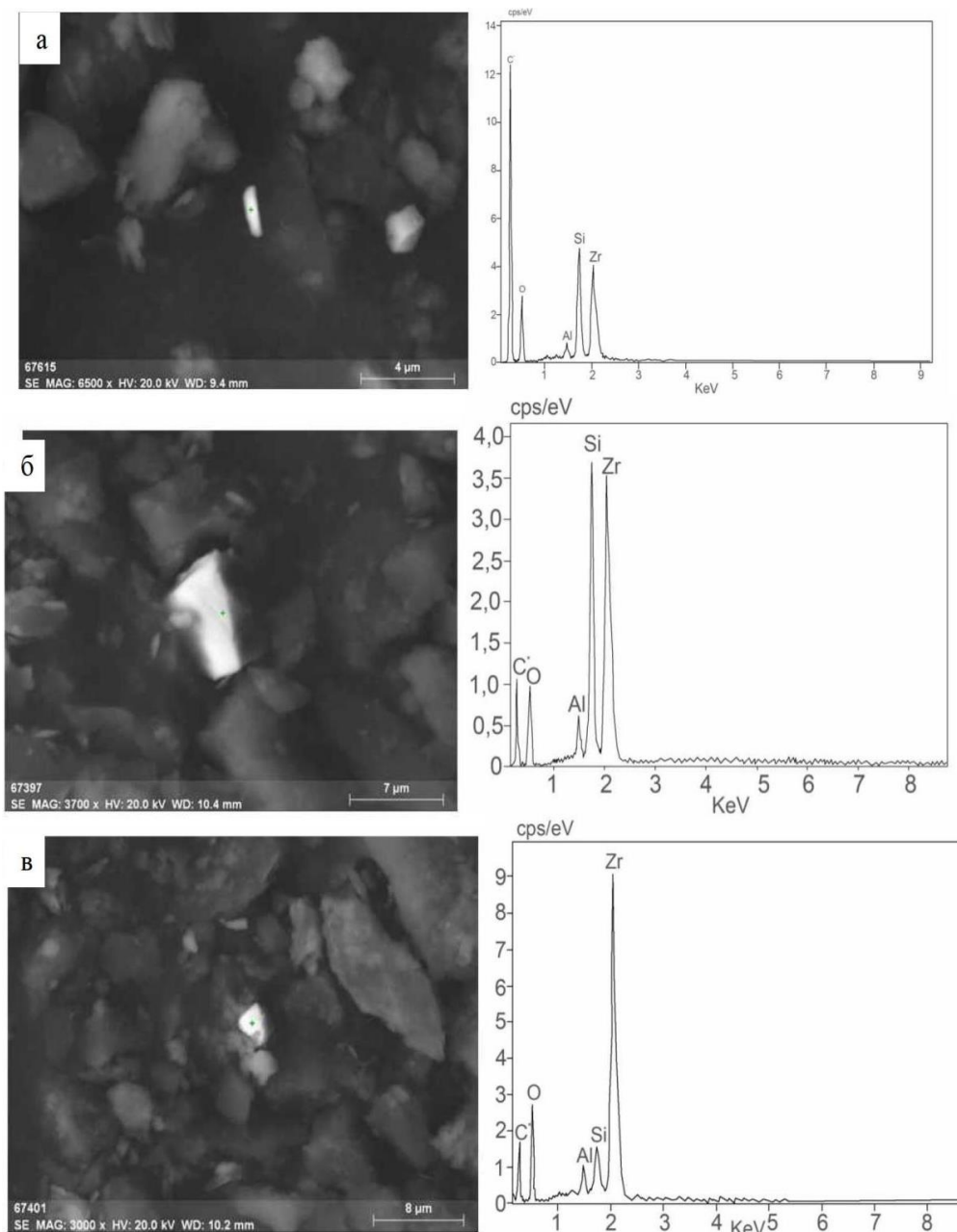


Рис. 3. Цирконы (а, б) и бадделейит (в) и их энергодисперсионный спектр
Fig. 3. Zircons (a, б) and baddeleyite (в) and their energy dispersion spectra

В золе угля обнаружены следующие минералы: каолинит, оксиды железа, ангидрит, натровый алюмосиликат, монацит, циркон, оксиды олова, бесформенная частица оксида олова. Морфологически агрегат напоминает пленки, образующиеся при озолении, но может быть и сильно корродированным агрегатом касситерита (рис. 6, а). В составе частицы выявлена примесь свинца (2 %). В алюмосиликатных пленках выявлено зерно циркона. Форма для него не характерная, огранки не наблюдается. В составе циркона присутствует иттрий ~3 %. Размер частицы ~6 мкм в длину (рис. 6, б). Встречаются и более типичные для циркона формы, длиннопризматические. Размер частиц не превышает 2 мкм в длину.

Таким образом, электронно-микроскопические исследования показали, что в углях распространены

лишь весьма тонкие минеральные фазы ценных элементов-примесей, не превышающие 100 мкм. Это означает, что получение промышленных концентратов РЗЭ (лантаноидов, иттрия и скандия) непосредственно из угля невозможно. Крайне мелкие выделения этих минералов требуют дробления и истирания угля до 10 мкм. Малая доля минеральных фаз ценных элементов-примесей в углях, большие затраты на измельчение угля и отсутствие рентабельной технологии извлечения минеральных фаз из угольной пыли ограничивают возможность извлечения ценных элементов непосредственно из угля. Учитывая низкую легучесть исследованных ценных элементов-примесей при сжигании угля, наиболее рациональна в данном случае переработка золошлаков.

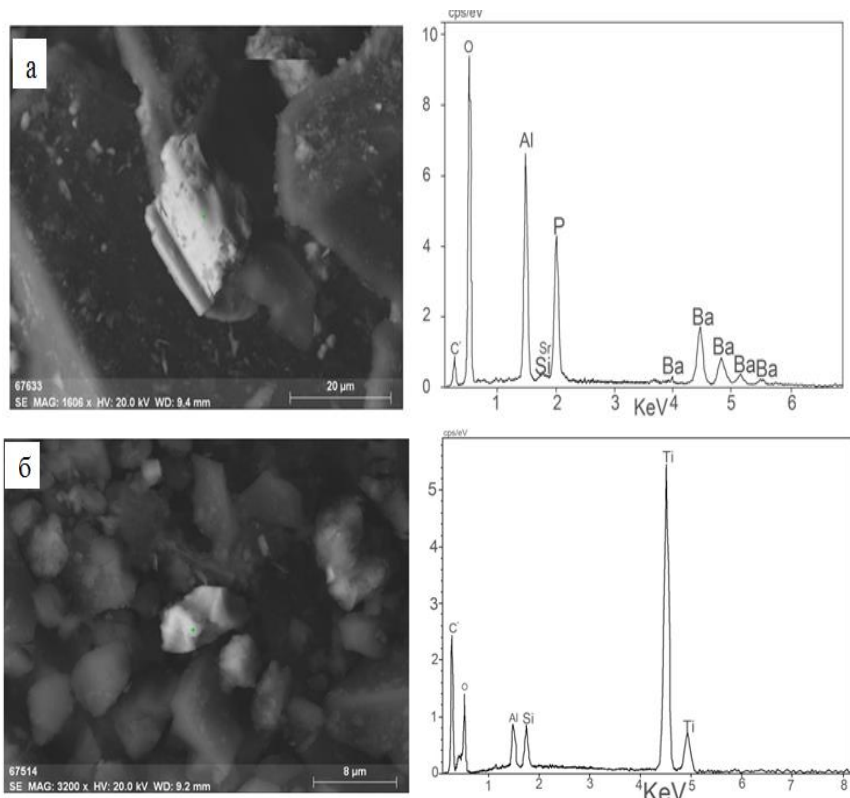


Рис. 4. Горсейксит (а) и рутил (б) в угле и их энергодисперсионный спектр
Fig. 4. Gorceixite (a) and rutile (b) in coal and their energy dispersion spectra

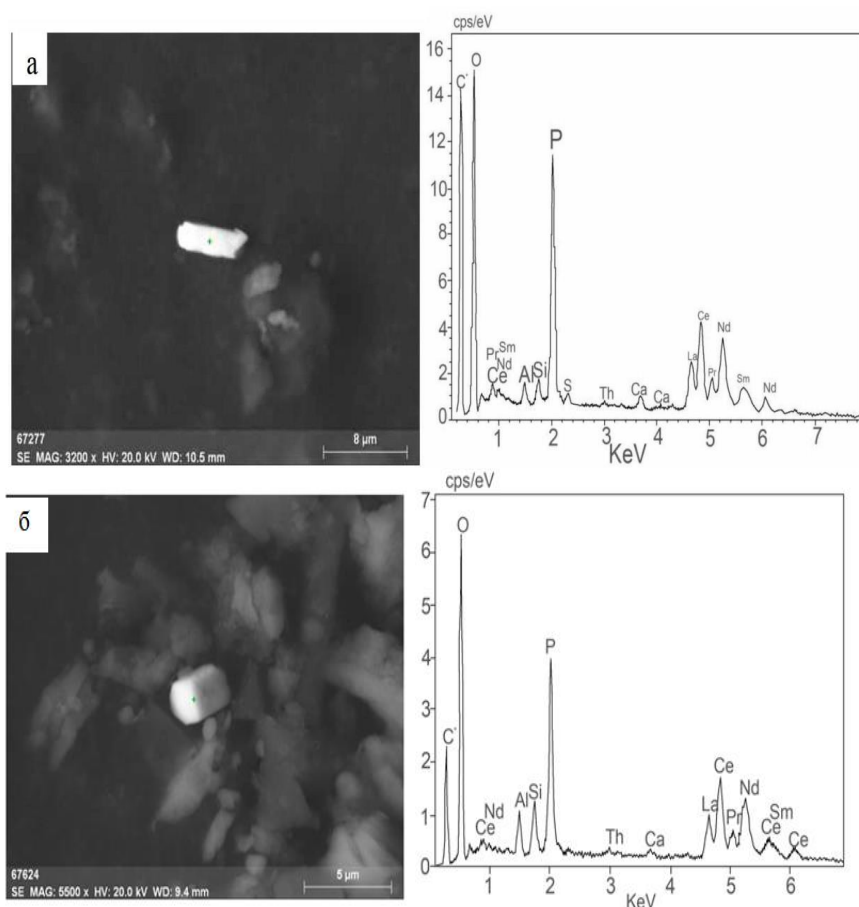


Рис. 5. Редкоземельные фосфаты (монацит) в угле и их энергодисперсионные спектры
Fig. 5. Rare earth phosphates (monazite) in coal and their energy dispersion spectra

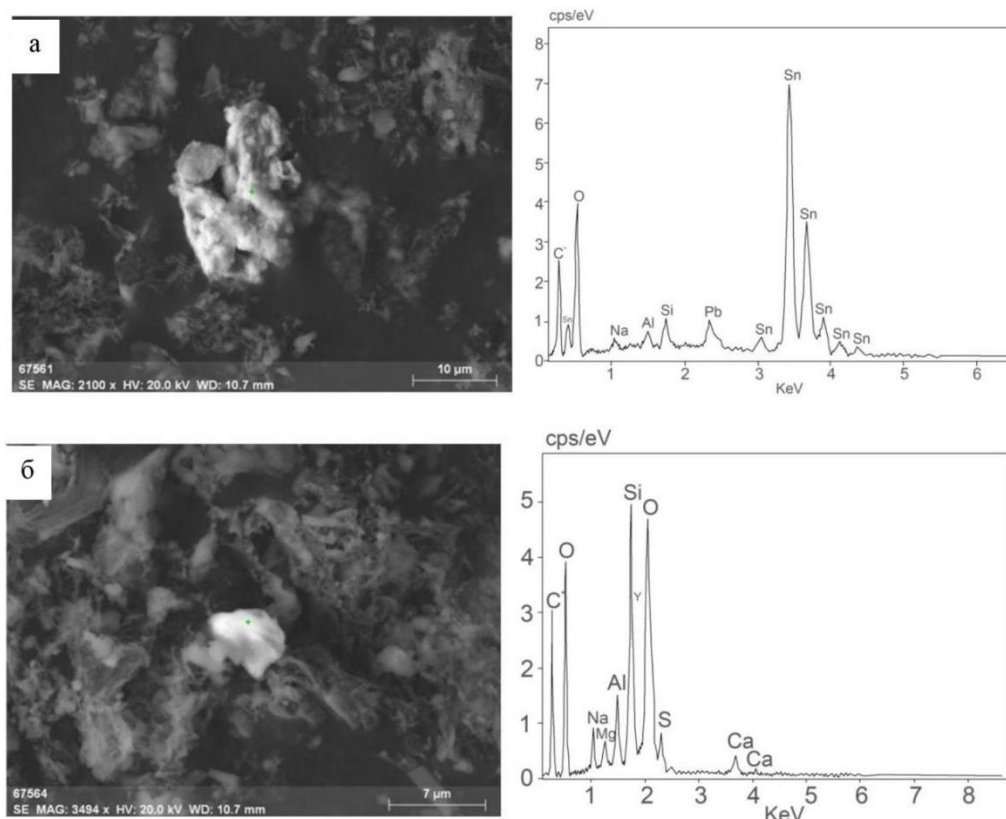


Рис. 6. Оксид олова (а) и циркон (б) в золе угля и их энергодисперсионные спектры
Fig. 6. Tin oxide (a) and zircon (b) in coal ash and their energy dispersive spectra

Условия накопления элементов-примесей в угле

Накопление элементов-примесей в угленосных отложениях месторождения Шубарколь обусловлено преимущественно гипергенными процессами, которые определили накопление их в исходном веществе угля (в торфе) и в дальнейшем, при диагенезе и катагенезе, их перераспределение [9]. Образование месторождений уран-угольного типа и формирование в них высоких концентраций урана связано с процессами гипергенного окисления угля [32]. Гипергенное окисление углей может сопровождаться накоплением не только урана, но и других редких элементов-примесей, в том числе Mo, Re, РЗЭ. Согласно работе [18] изучение форм нахождения Sc в торфах и бурых углях из различных месторождений показало, что большое его количество содержится в органическом веществе. Основным поставщиком Zr в уголь считается терригенный и вулканогенный материал [26]. Фактором накопления Zr и Hf в углях может быть размыв кислых и щелочных пород в источниках сноса, пирокластика и разгрузка в угольные пласты (торфяник) углекислых вод с повышенным их содержанием [23].

Главные элементы, образующие сульфидные минералы, – Fe, Zn, Cu, Mg, Ag, Hg, Pb, Bi, Co, Mn, V, Ga, Ge, As, S. Эти минералы имеют в основном эпигенетическое происхождение. Наиболее распространены пирит (FeS₂), халькопирит (CuFeS₂) и сфалерит (ZnS). Одним из главных механизмов образования сульфидов железа, в том числе пирита, в углях место-

рождения Шубарколь является взаимодействие поверхностных водных растворов, содержащих железо, с сероводородом, выделяющимся в результате сульфат-редукции и разложения органических остатков угольной массы. В зоне окисления формируются сидерит, лимонит и др., а в условиях восстановительной среды с сероводородом – сульфиды.

В накоплении аномальных концентраций элементов-примесей определяющую роль играет состав пород области сноса (рис. 1). Возможным источником сноса материала, обогащенного редкими элементами литофильной группы, могли быть гранитоиды среднедевонских интрузий и вулканогенные породы риолитового состава, а также коры выветривания по ним. Источником элементов-сидерофилов и халькофилов служили базальтоиды и интрузивные тела габбро-диабазовой формации. Так, скандий образует аномалии в пластах 2В1 и 2В3 совместно с ванадием и некоторыми элементами-халькофилами. Анализ геологического положения скандиеносных углей указывает на их связь с обогащенными скандием породами базитового ряда. Содержание Sc в пласте 2В3 7,8 г/т в угле и 135,0 г/т в золе угля при зольности пласта 4,8 %. Распределение скандия в угольном пласте неравномерно. В вертикальном профиле пласта обогащены Sc прикровельная и припочвенная зоны, что указывает на гидрогенный механизм поступления его в угольный пласт и перераспределение в пределах пласта. Содержание скандия в углевещающих толщах в 1,5 раза превышает кларк для осадочных пород. Все это указывает на гидрогенный механизм его накопления [33].

Накопление в углях Со также связано с породами базитового ряда. Зола угля обогащена им выше кларка в золе каменных углей. Особое внимание обращают на себя пласты 2В1 и 2В3, содержание кобальта в которых превышает кларк в 14 и 13 раз соответственно. Эти концентрации соответствуют промышленным значениям. Подсчитанные ресурсы кобальта в исследованном блоке соответствуют среднему по запасам месторождению.

Геохимическая специализация углей на Ва и Zn, а возможно, Sb и Ge, согласуется с наличием вблизи месторождения Шубарколь гидротермального Ва-Pb-Zn месторождения Атасу [14].

Месторождение Шубарколь образовалось в результате преобразования торфов озерного бассейна в угли, что говорит о фациальном факторе накопления металлов. Согласно Е.М. Маркович и др. [34], торфонакопление в Центральном Казахстане в юрский период происходило в условиях застойных и проточных вод. При торфонакоплении РЗЭ в основном концентрируются в составе водорастворимых и легкогидролизуемых веществ и в подчиненном количестве в гуминовых кислотах. Минеральное вещество не играет существенной роли в накоплении лантаноидов в торфе, хотя и присутствует в форме устойчивых РЗЭ минералов (монацит, ксенотим, циркон). Тяжелые лантаноиды имеют тенденцию к накоплению в более высокомолекулярных гумусовых кислотах. Осадочные и интрузивно-вулканогенные породы, которые окружают месторождение, служат поставщиком обломочного материала во время образования угленосных пластов.

Формы нахождения РЗЭ частично связаны с органическим веществом (табл. 3), часть имеет кластогенную природу. Одной из основных минеральных фаз РЗЭ являются цирконы, источником которых служат кислые и щелочные породы в обрамлении угленосной впадины (рис. 1). Распространен фосфат редких земель монацит. Монацит также попал в угольный пласт в составе кластогенного материала. Находка турмалина в золе угля свидетельствует о наличии в юго-восточном и юго-западном обрамлении угленосной впадины гидротермально измененных пород преимущественно кислого состава (апогранитные грейзены, лейкограниты).

Проведенные исследования показали, что накопление основной массы редких элементов-примесей в углях происходило в основном в форме органических комплексов, формирование которых свидетельствует о преимущественно гидрогенном механизме концентрирования элементов в углях. Детальное изучение 12 проб угля и золы угля позволило выявить как распространенные для углей кластогенные минералы (циркон, монацит, бадделеит и др.), так и необычные, типа горсейксита. К редким находкам относится турмалин (эльбаит), выявленный в золе угля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Elemental and mineralogical anomalies in the coal-hosted Ge ore deposit of Lincang, Yunnan, southwestern China: Key role of N₂-CO₂-mixed hydrothermal solutions / Sh. Dai, P. Wang, C.R. Ward, Y. Tang, X. Song, J. Jiang, J.C. Hower, T. Li, V.V. Seredin,

Заключение

Благоприятные для торфонакопления геодинамические условия, существовавшие на территории Центрального Казахстана в юрский период, привели к формированию угольных пластов Шубаркольского месторождения пригодных для отработки открытым способом. Низкая зольность, теплотехнические характеристики и специфический состав элементов-примесей углей обуславливают высокий спрос на углепродукцию.

Проведенные исследования показали, что угли изученных угольных пластов участка Центральный-2 Шубаркольского месторождения (1В21, 1В22, 2В1, 2В2, 2В3 и 2В4) отличаются значительными вариациями содержания основной массы изученных элементов-примесей. Среднее содержание элементов-примесей для разреза в целом ниже кларковых значений. Исключением является кобальт, повышенные содержания которого отмечены по всему разрезу, особенно контрастно в пластах 2В1 и 2В3. Надкларковыми содержаниями характеризуются также цезий и барий. При невысоком среднем содержании для участка отдельные пласты угля аномально обогащены большой группой редких элементов-примесей: Sc, V, Co, Y, Zr, Hf, Mo, Ag, отдельными лантаноидами и др.

Исследование золы углей показало, что угли участка Центральный-2 Шубаркольского месторождения могут рассматриваться не только как топливо, но и как ценное сырье для комплексной переработки. В пласте 2В3 в золе угля установлено содержание группы металлов: Be (79,4 г/т), Sc (135 г/т), V (771 г/т), Co (493 г/т), Y (201 г/т), Zr (3328 г/т), Mo (130 г/т), Ag (5,4 г/т), Hf (63,5 г/т), сумма РЗЭ+Y (679 г/т) выше минимально промышленных значений. Ресурсы большинства металлов в пределах участка, оцененные в соответствии с Инструкцией [35] по категории Р1, соответствуют мелким месторождениям. Ресурсы кобальта позволяют рассматривать угли участка Центральный-2 как среднее по запасам месторождение Со.

На раннем этапе углеобразования (торфонакопление) преобладают подвижные формы нахождения РЗЭ, среди которых значительна доля органических соединений. В природных условиях при формировании углей основная масса лантаноидов фиксируется в гуминовых кислотах. Среди минеральных форм РЗЭ в углях преобладают фосфаты, единственный обнаруженный редкоземельный минерал – монацит. Формы нахождения РЗЭ в углях свидетельствуют о том, что их концентрирование обусловлено ведущей ролью гидрогенного механизма. Независимо от источника поступления в бассейн угленакопления, лантаноиды в условиях агрессивной среды палеоторфяника в основной массе переходят в подвижную форму и в конечном итоге накапливаются в органическом веществе.

- N.J. Wagner, Y. Jiang, X. Wang, J. Liu // International Journal of Coal Geology. – 2015. – V. 152. – P. 19–46. DOI: org/10.1016/j.coal.2014.11.006
2. Dai Sh., Finkelman R.B. Coal as a promising source of critical elements: Progress and future prospects // International Journal of Coal Geology. – 2018. – V. 186. – P. 155–164. DOI: org/10.1016/j.coal.2017.06.005

3. Folgueras M.B., Alonso M., Fernandez F.J. Coal and sewage sludge ashes as sources of rare earth elements // *Fuel*. – 2017. – V. 192. – P. 128–139. DOI: org/10.1016/j.fuel.2016.12.019
4. Comments on the geochemistry of rare-earth elements (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) with examples from coals of north Asia (Siberia, Russian Far East, North China, Mongolia, and Kazakhstan) / S.I. Arbutov, I.Y. Chekryzhov, R.B. Finkelman, Y.Z. Sun, C.L. Zhao, S.S. Il'enok, M.G. Blokhin, N.V. Zarubina // *International Journal of Coal Geology*. – 2019. – V. 206. – P. 106–120.
5. Geology, geochemistry, mineralogy and genesis of the Spetsugli high-germanium coal deposit in the Pavlovsk coalfield, Russian Far East / S.I. Arbutov, I.Yu. Chekryzhov, D.A. Spears, S.S. Il'enok, B.R. Soktoev, N.Yu. Popov // *Ore Geology Reviews*. – 2021. – V. 139. – P. 1–18. DOI: org/10.1016/j.oregeorev.2021.104537
6. Редкие металлы в бурогольных месторождениях Приморья и их ресурсный потенциал / В.И. Вялов, А.И. Ларичев, Е.В. Кузеванова, А.Х. Богомолов, М.И. Гамов // *Региональная геология и металлогения*. – 2012. – № 51. – С. 96–105.
7. Seredin V., Finkelman R. Metalliferous coals: a review of the main genetic and geochemical types // *International Journal of Coal Geology*. – 2008. – V. 76. – P. 253–289.
8. Кизильштейн Л.Я. Экогеохимия элементов-примесей в углях. – Ростов на Дону: Изд-во СКНЦ ВШ, 2002. – 296 с.
9. Амангелдыкызы А. Исследование распространенности редкоземельных металлов в углях главных угольных бассейнов Центрального Казахстана: PhD дис., 6D070600. – Караганда, 2021. – 202 с.
10. Микрокомпонентный состав углей Центрального Казахстана / А.А. Сафонов, В.И. Парафилов, А.Д. Маусымбаева, Л.М. Ганеева, В.С. Портнов // *Уголь*. – 2018. – С. 70–75. DOI: <http://dx.doi.org/10.18796/0041-5790-2018-9-70-75>
11. Кажумуханова М.З. Токсичные элементы-примеси в углях Республики Казахстан // *Экогеохимия органического топлива и экологические проблемы территорий*. – Томск: Томский политехнический университет, 2015. – С. 361–364.
12. Шпирт М.Я. Формы соединений микроэлементов и их превращения при переработке твердых горючих ископаемых // *Химия твердого топлива*. – 2004. – № 6. – С. 62–84.
13. Modes of occurrence of elements in coal: a critical evaluation / S. Dai, R.B. Finkelman, D. French, J.C. Hower, I.T. Graham, F. Zhao // *Earth-Science Reviews*. – 2021. – V. 222. – 103815. URL: <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103815> (дата обращения 07.11.2022).
14. Ибрагимова Д., Портнов В. Минеральные формы элементов-примесей в угле и золе углей месторождения Шубарколь (Центральный Казахстан) // *Scientific Collection «InterConf», (74): with the Proceedings of the 3rd International Scientific and Practical Conference «Recent Scientific Investigation»*. – Oslo, Norway, 2021. URL: <https://ojs.ukrlogos.in.ua/index.php/interconf/article/view/14547> (дата обращения 07.11.2022).
15. Геология меторождений угля и горючих сланцев СССР. Т. 1. Угольные бассейны и месторождения СССР / И.А. Кузнецов, В.В. Лагутина, М.Л. Левенштейн, В.С. Попов, А.З. Широков. – М: Недра, 1963. – 1210 с.
16. Тимофеев А.А., Череповский В.Ф. Угольная база России. Т. 1. Угольные бассейны и месторождения Европейской части России (Северный Кавказ, Восточный Донбасс, Подмосковный, Камский и Печорский бассейны, Урал). – М.: ЗАО Геоинформмарк, 2000. – 483 с.
17. Педаш Е.Т., Ко Н.А. Отчет о детальной разведке Шубаркольского угольного месторождения. Кн. 1. Текст отчета. – Караганда, 1987. – 320 с.
18. Маусымбаева А.Д. Изучение особенностей вещественного состава и направления комплексного использования углей месторождения Шубарколь (Центральный Казахстан): PhD дис., 6D070600. – Караганда, 2020. – 160 с.
19. Geochemical specialization of the Shubarkol deposit coals / V.I. Parafilov, A. Amangeldikyzy, V.S. Portnov, A.N. Kopobaeva, A.D. Maussymbaeva // *Naukovyi Visnyk Nationalnoho Hirnychoho Universytetu*. – 2020. – № 5. – P. 5–10. DOI: 10.33271/NVNGU/2020-5/005.
20. Tectonic factors of impurity elements accumulation at the Shubarkol coal deposit (Kazakhstan) / A.N. Kopobaeva, V.S. Portnov, S.P. Kim, A. Amangeldikyzy, N.S. Askarova // *Naukovyi Visnyk Nationalnoho Hirnychoho Universytetu*. – 2021. – № 5. – P. 11–15. DOI: org/10.33271/nvngu/2021-5/011
21. Пашкова М.А., Пономарева М.В. Петрографическое исследование углей и вмещающих пород месторождения Шубарколь // *Труды университета*. – Караганда: Карагандинский государственный технический университет, 2015. – № 2 (59). – С. 73–76.
22. Аналитические подходы к количественному определению содержания химических элементов в углях и углистых породах с использованием методов ИСП-МС и ИНАА / Н.В. Зарубина, М.Г. Блохин, Д.С. Остапенко, И.Ю. Чекрыжов, С.И. Арбузов, А.Ф. Судько // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2021. – Т. 332. – № 3. – С. 99–112.
23. Enrichment of Li-Ga-Zr-Hf and Se-Mo-Cr-V-As-Pb assemblages in the № 11 superhigh organic sulfur coal from the Song shuping coal mine weibe coalfield Shaanxi north / S. Li, P. Wu, G. Yang, X. Zhuang, X. Querol, Y. Zhangquan // *Energies*. – 2020. – V.13. – P. 1–19. DOI: 10.3390/en13246660
24. Ткачев Ю.А., Юдович Я.Э. Статистическая обработка геохимических данных. Методы и проблемы. – Л.: Наука, 1975. – 233 с.
25. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Неорганическое вещество углей. – Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – 422 с.
26. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Ценные элементы-примеси в углях. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 538 с.
27. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 656 с.
28. Ketrís 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.
29. Finkelman R.B. Modes of occurrence of trace elements in coal // *U.S. Geol. Surv. Open-File Rep.* – 1981. – № 81–99. – P. 322.
30. Birk D., White J.C. Rare earth elements in bituminous coals and underclays of the Sydney Basin, Nova Scotia: element sites, distribution, mineralogy // *International Journal of Coal Geology*. – 1991. – V. 19. – P. 219–251.
31. Qi H., Hu R., Zhang Q. REE geochemistry of the Cretaceous lignite from Wulantuga Germanium Deposit, Inner Mongolia, Northeastern China // *International Journal of Coal Geology*. – 2007. – V. 71. – P. 329–344.
32. Кисляков Я.М., Щеточкин В.Н. Гидрогенное рудообразование. – М.: ЗАО Геоинформмарк, 2000. – 608 с.
33. Арбузов С.И. Природа аномальных концентраций скандия в углях // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2013. – Т. 323. – № 1. – С. 56–64.
34. Маркович Е.М., Просвирякова З.П., Фадеева И.З. Палеогеоботаническая зональность и климат среднего мезозоя // *Атлас карт угленакпления на территории СССР. Объяснительная записка*. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1962. – С. 251–260.
35. Инструкция по изучению и оценке попутных твердых полезных ископаемых и компонентов при разведке месторождений угля и горючих сланцев. – М.: Наука, 1987. – 136 с.

Поступила: 08.11.2022 г.

Прошла рецензирование: 08.12.2022 г.

Информация об авторах

Ибрагимова Д.А., докторант Карагандинского технического университета имени Абылкаса Сагинова.

Арбузов С.И., доктор геолого-минералогических наук, профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Томского политехнического университета; первый заместитель директора по научной работе Дальневосточного геологического института ДВО РАН.

Портнов В.С., доктор технических наук, профессор Карагандинского технического университета имени Абылкаса Сагинова.

UDC 553.94'493(574.3)

METALLIFEROUS COALS OF SHUBARKOL DEPOSIT (CENTRAL KAZAKHSTAN)

Diana A. Ibragimova¹,
podgornaya1992@mail.ru

Sergey I. Arbuzov^{2,3},
siarbuzov@mail.ru

Vasiliy S. Portnov¹,
vs_portnov@mail.ru

¹ Abylkas Saginov Karaganda technical university,
56, Nazarbaev avenue, Karaganda, 100056, Republic of Kazakhstan.

² National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

³ Far East Geological Institute FEB RAS,
159, Prospekt 100-letiya Vladivostoka, Vladivostok, 690022, Russia.

The relevance of the research is caused by the possibility of using coal not only as energy fuel, but also as a source of valuable elements-impurities (Ge, Re, Ga, Nb, Zr, Hf, Y, Au, REE, etc.). This is especially true of toxic impurities, since a significant amount of them are accumulated in ash and slag waste, and a number of elements are carried out with gas phase or ash-entrainment into the atmosphere, which affects environmental pollution.

The main aim of the research is to assess the content of elements-impurities and the forms of their presence in coals and ashes of the Shubarkol coal deposit.

The objects of the study are coals and carbon-bearing rocks of the Shubarkol deposit (Central Kazakhstan).

Methods: carbon spectrographic studies; IR spectrometric and pyrolytic; instrumental neutron activation analysis; mass spectrometric method with inductively coupled plasma; scanning electron microscopy with x-ray spectral analysis.

Results. The authors have revealed the enrichment of coals from the Shubarkol deposit with REE, Sc, Co, Cs, Zr, Ag and Ba. Coal seam 2B3 ($A^d - 4,8\%$) is characterized by the highest contents in the section of Be, Sc, Co, Zr, Mo, W, Ag, Sb and U with increased contents of V, Cs and Hg in comparison with Clark for coal. Individual coal seams (2B3 and 2B1), abnormally enriched with a group of elements and their coal ash can be considered as a rare-metal complex mineralization. In coal ash of 2B3 seam the content of a group of metals: Be (79,4 g/t), Sc (135 g/t), V (771 g/t), Co (493 g/t), Y (201 g/t), Zr (3328 g/t), Mo (130 g/t), Ag (5,4 g/t), Hf (63,5 g/t), and the sum of REE+Y (679 g/t) is higher than the minimum industrial values. Mineral forms of rare earth elements (zircon, baddeleyite, and monazite) were identified.

Key words:

Shubarkol deposit, coal, coal ash, element-impurities, modes of occurrences, rare elements.

REFERENCES

- Dai Sh., Wang P., Ward C.R., Tang Y., Song X., Jiang J., Hower J.C., Li T., Seredin V.V., Wagner N.J., Jiang Y., Wang X., Liu J. Elemental and mineralogical anomalies in the coal-hosted Ge ore deposit of Lincang, Yunnan, southwestern China: Key role of N_2 - CO_2 -mixed hydrothermal solutions. *International Journal of Coal Geology*, 2015, vol. 152, pp. 19–46. DOI: [org/10.1016/j.coal.2014.11.006](https://doi.org/10.1016/j.coal.2014.11.006)
- Dai Sh., Finkelman R.B. Coal as a promising source of critical elements: Progress and future prospects. *International Journal of Coal Geology*, 2018, vol. 18, pp. 155–164. DOI: [org/10.1016/j.coal.2017.06.005](https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.06.005)
- Folgueras M.B., Alonso M., Fernandez F.J. Coal and sewage sludge ashes as sources of rare earth elements. *Fuel*, 201, vol. 19, pp. 128–139. DOI: [org/10.1016/j.fuel.2016.12.019](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.019)
- Arbuzov S.I., Chekryzhov I.Y., Finkelman R.B., Sun Y.Z., Zhao C.L., Il'enok S.S., Blokhin M.G., Zarubina N.V. Comments on the geochemistry of rare-earth elements (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) with examples from coals of north Asia (Siberia, Russian Far East, North China, Mongolia, and Kazakhstan). *International Journal of Coal Geology*, 2019, vol. 206, pp. 106–120.
- Arbuzov S.I., Chekryzhov I.Yu., Spears D.A., Il'enok S.S., Soktoev B.R., Popov N.Yu. Geology, geochemistry, mineralogy and genesis of the Spetsugli high-germanium coal deposit in the Pavlovsk coal-field, Russian Far East. *Ore Geology Reviews*, 2021, vol. 139, pp. 1–18. DOI: [org/10.1016/j.oregeorev.2021.104537](https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104537).
- Vyalov V.I., Larichev A.I., Kuzevanova E.V., Bogomolov A.H., Gamov M.I. Redkie metally v burougolnykh mestorozhdeniyakh Primorya i ikh resursnyi potentsial [Rare metals in lignite deposits of Primorye and their resource potential]. *Regionalnaya geologiya i metallogeniya*, 2012, no. 51, pp. 96–105.
- Seredin V.V. Metallonosnost ugley: usloviya formirovaniya i perspektivy osvoeniya [Metal content of coals: formation conditions and development prospects]. *Ugolnaya baza Rossii* [Coal base of Russia]. Moscow, Geoinformmark Publ., 2004. Vol. VI, pp. 453–519.
- Kizilshtein L.Ya. *Ekogeokhimiya elementov-primesey v uglyakh* [Eco-geochemistry of elements-impurities in coals]. Rostov on Don, SKNC VSH Publ. house, 2002. 296 p.
- Amangeldikyzy A. *Issledovanie rasprostranennosti redkozemelnykh metallov v uglyakh glavnykh ugolnykh basseinov Tsentralnogo Kazakhstana* [Study of rare earth metals occurrence in coals of the main coal basins of Central Kazakhstan]. Diss. PhD, 6D070600. Karaganda, 2021. 202 p.
- Safonov A.A., Parafilov V.I., Maussymbaeva A.D., Ganeeva L.M., Portnov V.S. Mikrokomponentniy sostav ugley Tsentralnogo Kazakhstana [Micro-component composition of coals in Central Kazakhstan]. *Coal*, 2018, pp. 70–75. DOI: <http://dx.doi.org/10.18796/0041-5790-2018-9-70-75>
- Kazhumukhanova M.Z. Toksichnye elementy-primesi v uglyakh Respubliki Kazakhstan [Toxic elements-impurities in the coals of the Republic of Kazakhstan]. *Ecogeokhimiya organicheskogo topliva i ekologicheskie problemy territoriy* [Eco-geochemistry of fossil fuels and environmental problems in the area]. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publ. house, 2015. pp. 361–364.
- Shpirt M.Ya. Forms of compounds of trace elements and their transformation during the processing of solid fossil fuels. *Solid Fuel Chemistry*, 2004, vol. 38, no. 6, pp. 51–72.

13. Dai S., Finkelman R.B., French D., Hower J.C., Graham I.T., Zhao F. Modes of occurrence of elements in coal: a critical evaluation. *Earth-Science Reviews*, 2021, vol. 222, 103815. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103815> (accessed 7 November 2022).
14. Ibragimova D.A., Portnov V.S. Mineralnye formy elementov-primesey v ugle i zole uglya mestorozhdeniya Shubarkol (Tsentralny Kazakhstan) [Mineral forms of elements-impurities in coal and ash from the Shubarkol deposit (Central Kazakhstan)]. *Scientific Collection «InterConf», (74): with the Proceedings of the 3rd International Scientific and Practical Conference «Recent Scientific Investigation»*. Oslo, Norway, 2021. Available at: <https://ojs.ukrlogos.in.ua/index.php/interconf/article/view/14547> (accessed 7 November 2022).
15. Kuznetsov I.A., Lagutina V.V., Levenshtein M.L., Popov V.S., Shirokov A.Z. *Geologiya mestorozhdeniy uglya i goruchikh slantsev SSSR. T. 1. Ugolnye basseiny i mestorozhdeniya SSSR* [Geology of coal and oil shale deposits in the USSR. Vol. 1. Coal Basins and Deposits of the USSR]. Moscow, Nedra Publ., 1963. 1210 p.
16. Timofeev A.A., Cherepovskiy V.F. *Ugolnaya baza Rossii (Severny Kavkaz, Vostochny Danbass, Podmoskovny, Kamsky i Pechorsky basseiny, Ural)* [Russia's Coal Base. Vol. 1. Coal basins and deposits in the European part of Russia (North Caucasus, Eastern Donbass, Moscow Region, Kamsky and Pechorsky basins, the Ural)]. Moscow, Geoinformmark Publ., 2000. 483 p.
17. Pedash E.T., Ko N.A. *Ochet o detalnoy razvedke Shubarkolskogo ugolnogo mestorozhdeniya. Kn. 1* [Report on detailed exploration of the Shubarkol coal deposit]. Karaganda, 1987. B. 1, 320 p.
18. Maussymbaeva A.D. *Izucheniye osobennostey veshchestvennoy sostavy i napravleniya kompleksnogo ispolzovaniya ugley mestorozhdeniya Shubarkol (Tsentralny Kazakhstan)* [Study of the features of the material composition and directions of complex use of coals from the Shubarkol deposit (Central Kazakhstan)]. Diss. PhD, 6D070600. Karaganda, 2020. 160 p.
19. Parafilov V.I., Amangeldikyzy A., Portnov V.S., Kopobaeva A.N., Maussymbaeva A.D. Geochemical specialization of the Shubarkol deposit coals. *Naukovyi Visnyk Nationalnoho Hirnychoho Universytetu*, 2020, no. 5, pp. 5–10. DOI: 10.33271/NVNGU/2020-5/005.
20. Kopobaeva A.N., Portnov V.S., Kim S.P., Amangeldikyzy A., Askarova N.S. Tectonic factors of impurity elements accumulation at the Shubarkol coal deposit (Kazakhstan). *Naukovyi Visnyk Nationalnoho Hirnychoho Universytetu*, 2021, no. 5, pp. 11–15. DOI: [org/10.33271/nvngu/2021-5/011](https://doi.org/10.33271/nvngu/2021-5/011)
21. Pashkova M.A., Ponomareva M.A. Petrograficheskoe issledovanie ugley i vmeshchayushchikh porod mestorozhdeniya Shubarkol [Petrographic study of coals and host rocks of the Shubarkol deposit]. *Trudy universiteta* [University papers]. Karaganda, Karaganda state technical university Publ., 2015. No. 2 (59), pp. 73–76.
22. Zarubina N.V., Blokhin M.G., Ostapenko D.S., Chekryzhov I.Yu., Arbutov S.I., Sudyko A.F. Analytical approaches to the quantification of chemical elements in coals and coal-bearing rocks using ICP-MS and INAA methods. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 3, pp. 99–112. In Rus.
23. Li S., Wu P., Yang G., Zhuang X., Querol X., Zhangquan Y. Enrichment of Li-Ga-Zr-Hf and Se-Mo-Cr-V-As-Pb assemblages in the № 11 superhigh organic sulfur coal from the Song shuping coal mine weibe coalfield Shaanxi north. *Energies*, 2020, vol. 13, pp. 1–19. DOI: 10.3390/en13246660
24. Tkachev Yu.A., Yudovich Ya.E. *Statisticheskaya obrabotka geokhimicheskikh dannykh. Metody i problemy* [Statistical processing of geochemical data. Methods and problems]. Leningrad, Nauka publ., 1975. 233 p.
25. Yudovich Ya.E., Ketris M.P. *Neorganicheskoe veshchestvo ugley* [Inorganic matter of coals]. Ekaterenburg, URO RAN Publ., 2002. 422 p.
26. Yudovich Ya.E., Ketris M.P. *Tsennye elementy-primesi v uglyakh* [Valuable trace elements in coal]. Ekaterenburg, URO RAN Publ., 2006. 538 p.
27. Yudovich Ya.E., Ketris M.P. *Toksichnye elementy-primesi v iskopaemykh uglyakh* [Toxic elements-impurities in fossil coals]. Ekaterenburg, URO RAN Publ., 2005. 656 p.
28. 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, vol. 78, pp. 135–148.
29. Finkelman R.B. Modes of occurrence of trace elements in coal. *U.S. Geol. Surv. Open-File Rep*, 1981, no. 81–99, pp. 322.
30. Birk D., White J.C. Rare earth elements in bituminous coals and underclays of the Sydney Basin, Nova Scotia: element sites, distribution, mineralogy. *International Journal of Coal Geology*, 1991, vol. 19, pp. 219–251.
31. Qi H., Hu R., Zhang Q. REE geochemistry of the Cretaceous lignite from Wulantuga Germanium Deposit, Inner Mongolia, Northeastern China. *International Journal of Coal Geology*, 2007, vol. 71, pp. 329–344.
32. Kislyakov Ya.M., Shchetochkin V.N. *Gidrogennoe rudooobrazovanie* [Hydrogenic ore formation]. Moscow, Geoinformmark Publ., 2000. 608 p.
33. Arbuzov S.I. The nature of anomalous scandium concentrations in coal. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2013, vol. 323, no. 1, pp. 56–64. In Rus.
34. Markovich E.M., Prosviryakova Z.P., Fadeeva I.Z. *Paleogeobotanicheskaya zonalnost i klimat srednego mezozoya. Atlas kart uglenakopleniya na territorii SSSR. Obyasnitelnaya zapiska* [Paleogeobotanical zoning and climate in the Middle Mesozoic. Atlas of maps of coal mining in the territory of the USSR. Explanatory note]. Moscow, Leningrad, AN USSR Publ., 1962. pp. 251–260.
35. *Instruktsiya po izucheniyu i otsenke poputnykh tverdykh poleznykh iskopaemykh i komponentov pri razvedke mestorozhdeniy uglya i goruchikh slantsev* [Guidelines for the study and assessment of associated solid minerals and components in the exploration of coal and oil shale deposits]. Moscow, Nauka Publ., 1987. 136 p.

Received: 8 November 2022.

Reviewed: 8 December 2022.

Information about the authors

Diana A. Ibragimova, doctoral student, Abylkas Saginov Karaganda technical university.

Sergey I. Arbuzov, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University; first deputy director for academic affairs, Far East Geological Institute FEB RAS.

Vasilij S. Portnov, Dr. Sc., professor, Abylkas Saginov Karaganda technical university.