

УДК 553.94:550.4

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ВИЗЕЙСКИХ УГОЛЬНЫХ ПЛАСТАХ ВОЛГО-УРАЛЬСКОГО РЕГИОНА

Р.Р. Хасанов, Ш.З. Гафуров, А.Ф. Исламов

Аннотация

Впервые в угольных пластах рассматриваемого региона изучен комплекс элементов группы редких земель (лантаноиды и иттрий). Выявлены основные закономерности их распределения в визейских углепроявлениях, уточнены формы нахождения редких элементов в веществе углей.

Ключевые слова: угли, редкоземельные элементы, концентрация, распределение, формы нахождения, электронная микроскопия.

Введение

Ископаемые угли благодаря геохимическим свойствам органического вещества (ОВ) обладают способностью концентрировать определенные комплексы химических элементов и соединений. С ископаемыми углями часто связаны повышенные содержания различных металлов, достигающие рудных значений. Значительная часть редких элементов РЭ присутствует в углях в виде минеральных соединений. Сложность их изучения обусловлена малой, часто субмикроскопической размерностью минеральных частиц, что ограничивает применение традиционных оптико-микроскопических методов. По современным оценкам [1], основной формой нахождения редких элементов в составе ископаемых углей являются минеральные фазы пелитовой размерности. Выявление особенностей концентрации и форм нахождения (РЭ) в веществе углей является основной целью настоящей работы. Решение этих вопросов имеет большое значение для определения направлений использования углей. Для решения поставленных задач высокую эффективность демонстрирует электронная микроскопия в сочетании с методами валового и локального химического анализа.

Объект и методы исследования

В пределах Волго-Уральского региона (территория Татарстана) в результате масштабного нефтепоискового бурения в палеозойских отложениях были выявлены многочисленные проявления ископаемого угля (Камский угольный бассейн) [2, 3]. Наиболее крупные из них связаны с отложениями раннего карбона (визейский ярус), в которых сосредоточены углепроявления общими ресурсами свыше 3.5 млрд. т.

Визейские угли характеризуются специфическим составом, обусловленным особенностями условий формирования палеоторфяников [3–5]. Угленосная формация карбона формировалась в ранневизейское время в условиях жаркого,

увлажненного, но с некоторой засушливостью климата. Угленосные отложения карбона сформированы в паралической обстановке на пассивной платформенной окраине и локализованы в изолированных эрозионно-карстовых врезках на древней поверхности турнейской карбонатной толщи. В обрамлении торфяников преобладали карбонатные породы турнейского яруса, которые были основным источником минерального вещества. К главным минералам пород визейской угленосной толщи относятся кварц, полевые шпаты, кальцит, гипс, мусковит, пирит, в глинистом веществе преобладает каолинит. Среди акцессорных минералов встречаются рутил, ильменит, циркон, сфалерит, марказит и галенит. Визейские угли по природному типу гумусовые, по марочному составу относятся к каменным (марка Д), участками обладают свойствами бурых (БЗ) и характеризуются невысокой зольностью (15–26%). Содержание серы в углях варьирует от 1.49% до 10.22%, в большинстве случаев не выходит за пределы 3.0–4.5%. В составе золы преобладают оксиды кремния и алюминия, выявлены [5] повышенные содержания ряда элементов-примесей, в том числе и редкоземельных элементов (РЗЭ).

В рамках исследования было произведено комплексное литолого-минералогическое и геохимическое изучение состава и свойств углей. Аналитическую основу исследования составили методы оптической и электронной микроскопии, атомно-эмиссионного и энергодисперсионного спектрального анализа. Исследование редкоземельных элементов проводилось при помощи ИСР-спектроскопии в лаборатории научно-исследовательского института ФГУП «ЦНИИгеолнеруд» г. Казань на спектрометре OPTIMA 2000 DV. Вещественный состав исследуемых образцов изучался стандартными оптико-микроскопическими методами в проходящем и отраженном свете с использованием результатов рентгенофазового анализа, а также с применением электронно-микроскопического анализа (РЭММА-202М) с рентгеновским микроанализатором на основе энерго-дисперсионного спектрометра (ЭДАР). В результате были установлены некоторые закономерности распределения и формы нахождения редкоземельных элементов в ископаемых углях. Впервые в визейских углях было произведено количественное определение комплекса элементов группы редких земель, которые могут представлять интерес в качестве скрытых форм оруденения.

Результаты и их обсуждение

Изучение РЗЭ в углях стало проводиться относительно недавно, поэтому возможности сравнения исследуемых углей с углями других бассейнов ограничены [6, 7]. Предварительная типизация мировых углей по распределению РЗЭ, проведенная В.В. Серединым [6], позволяет оценить положение визейских углей Камского бассейна. Среднее их содержание в визейских углях показано на рис. 1.

Для углей мира характерны четыре основных типа распределения РЗЭ: N-тип (нормальный для земной коры), L-, M- и H-типы, характеризующиеся накоплением легких, средних и тяжелых лантаноидов. Визейские угли Волго-Уральского региона характеризуются [5] повышенной концентрацией элементов легкой (LREE) цериевой группы. Соотношения индикаторных элементов следующие: La/Sm – 2.7, Gd/Yb – 9.2, La/Yb – 46.6. Подобные параметры наблюдаются

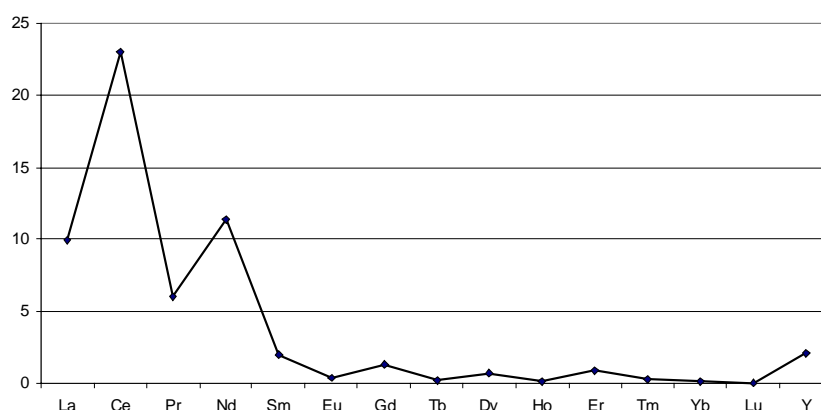


Рис. 1. Средние содержания РЗЭ в визейских углях (в г/т)

у углей L-группы, образующихся при привнесении большей части РЗЭ с терригенным материалом [6] и наличии в обрамлении угленосных бассейнов кор выветривания по кислым породам. В обрамлении визейских торфяников (угольных залежей) преобладают преимущественно карбонатные отложения (известняки и доломиты), главным минералом которых является кальцит. Кальциты в основном характеризуются цериевым составом лантаноидов [8]. По-видимому, именно состав пород обрамления является первопричиной относительно более высокого содержания элементов цериевой группы в исследуемых углях.

Визейские угли содержат участками аномальные количества РЗЭ. В золе углей зафиксированы суммарные значения лантаноидов (Ln) 423.4 г/т при зольности 17.2% (Сунчелеевская залежь, южная часть Татарстана) и 489 г/т при зольности 17.1% (Красноярская залежь, северо-восток Татарстана). При этом наблюдается ярко выраженная тенденция к возрастанию концентраций РЗЭ в прикровельной и приподошвенной частях угольных пластов. В целом в визейских углях Татарстана отмечается возрастание суммарного содержания РЗЭ с увеличением их зольности. Однако прямой зависимости нет, что согласуется с результатами исследований других углей [9]. Коэффициент корреляции с зольностью варьирует в широких пределах (от -0.3 до 0.9), что может указывать на сорбцию части РЗЭ органическим веществом углей. По результатам исследований [7] до половины содержаний РЗЭ может быть сконцентрировано в гуминовом веществе.

Аккумуляция РЗЭ в приконтактных участках угольных пластов может осуществляться двумя следующими способами. Первый предполагает биогенное накопление РЗЭ в период жизнедеятельности растений и обогащение приконтактных участков пласта в результате окисления ОВ подземными водами [10]. Второй механизм (эпигенетический) заключается в сорбции РЗЭ веществом углей в результате соприкосновения с подземными водами. В приконтактных участках исследуемых угольных пластов наблюдается ярко выраженная цериевая аномалия. Содержание Ce в Сунчелеевской залежи достигает 190 г/т в золе углей (зольность 17.2%). Цериевая аномалия в углях возникает [1] в результате осаждения мигрирующего в щелочных растворах Ce^{4+} на кислых геохимических барьерах в форме Ce^{3+} на гумусовом ОВ. Следует также отметить, что коэффициент корреляции содержаний РЗЭ с зольностью высокий ($0.7-0.9$) в приконтактных

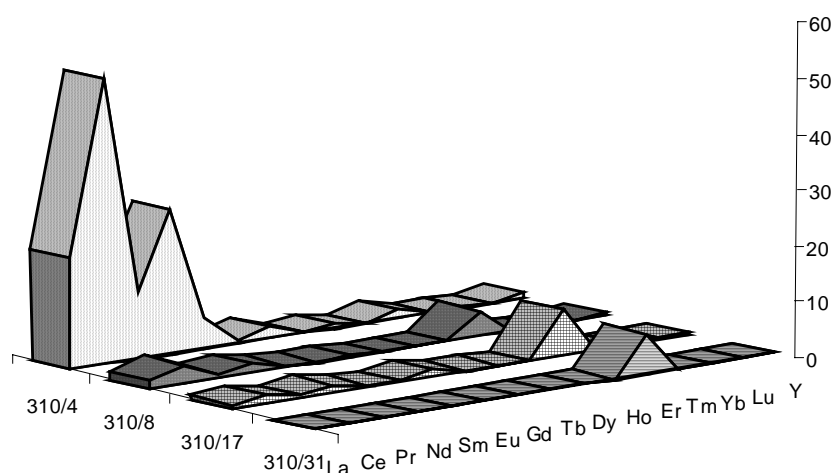


Рис. 2. Распределение лантаноидов (г/т) по разрезу угольного пласта Мокшинской залежи от кровли (обр. 310/4) к центральной части (обр. 310/31)

участках, но высокзолные прослои внутри пласта не обогащены ими. Убывание концентраций церия в угольном пласте по мере удаления от контакта указывает на его привнос уже после формирования торфяника. Это позволяет предположить эпигенетическое поступление церия и РЗЭ в целом в состав подземных вод вмещающих отложений. Ввиду большей проницаемости крупнозернистых разностей пород эпигенетические изменения в них протекают интенсивнее. Природа аномальных значений РЗЭ в визейских углях связана, по всей видимости, с тем, что мобилизация РЗЭ происходила в основном из известковистых олигомиктовых песчаников визейской угленосной толщи и карбонатных пород турне вмещающих угольные залежи.

Следует также отметить своеобразное поведение эрбия, содержание которого сильно варьирует в различных пластах с тенденцией к накоплению в их центральных частях (рис. 2). Распределение эрбия резко контрастирует с поведением легких лантаноидов, концентрации которых увеличиваются при приближении к кровле или подошве пласта. О поведении эрбия в углях мало известно [11]. Это не позволяет обоснованно комментировать вопросы его генезиса. Однако, учитывая отрицательные корреляционные связи его содержания с зольностью и фосфором, можно предположить, что эрбий связан с органической частью угля и его накопление, возможно, имеет биогенную природу.

Элементы группы редких земель распределены неравномерно в различных угольных залежах, разобценных территориально и приуроченных к разным тектоническим структурам. Разброс значений в различных угольных залежах по отдельным элементам достигает 2–3-х порядков, например: Се – 0.02–178 г/т, La – 0.02–72 г/т, Nd – 0.02–86 г/т. Отношение LREE/HREE (легких РЗЭ к тяжелым) в углях Северо-Татарского свода – 2.42, Южно-Татарского свода – 7.9. Меньшее значение коэффициента LREE/HREE в углях Северо-Татарского свода относительно Южно-Татарского обусловлено, по всей видимости, другим составом питающей провинции. Для палеоторфяников Северо-Татарского свода характерно

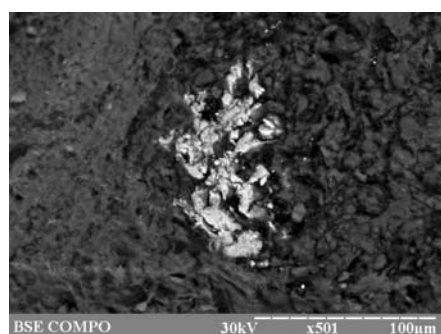


Рис. 3. Минеральное выделение с РЗЭ в угле

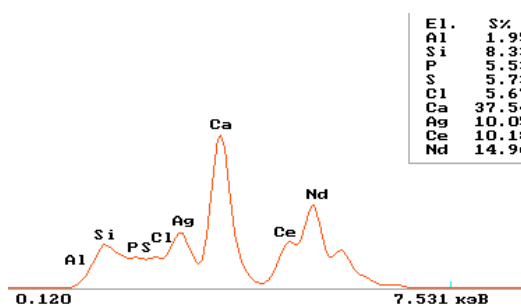


Рис. 4. Спектр энергодисперсионного анализа минеральной фазы с РЗЭ

более высокое содержание терригенных пород в обрамлении торфяников и угольных пластов. Латеральные вариации концентраций РЗЭ контролируются также различиями в гидрохимическом режиме подземных вод в разных участках развития угленосных отложений.

Малоизученным остается вопрос о минеральных формах нахождения РЗЭ в углях. Осаждение РЗЭ могло происходить в различных формах. Основные концентрации РЗЭ в углях связывают обычно с минералами фосфора и глинистыми минералами [1, 12]. В исследованных углях высокие корреляционные связи РЗЭ с фосфором свидетельствуют также о концентрации большей их части в фосфорсодержащих минералах. Подсчет коэффициента корреляции (КК) фосфора и церия показал значимую положительную корреляционную связь (средний КК для пяти групп залежей угля составляет 0.67). При этом результаты электронно-микроскопических исследований говорят о довольно сложном составе этих минеральных соединений. Спектры энергодисперсионного анализа минеральных зерен (рис. 3, 4), в которых присутствуют редкоземельные элементы (Ce, Nd), часто показывают значительную высоту линии Ca в ассоциации с Cl, P, S, Si, Al.

Некоторые (чаще высокозольные) угли содержат сульфидные включения от нескольких мм до 1–1.5 см, представляющие собой поликристаллические агрегаты пирита. По морфологическим признакам они являются псевдоморфозами по фаунистическим остаткам. Содержание РЗЭ в них в 2–3 раза превышает их содержание в углях (рис. 5). Концентрации РЗЭ в сульфидных агрегатах связаны с наличием в межзерновом пространстве кристаллов пирита, заполненном органо-минеральной массой, кальций- и фосфорсодержащих частиц микронной размерности. При этом соотношение LREE/HREE для сульфидных агрегатов остается близким к подобному показателю для вмещающих их углей (в углях Южно-Татарского свода 7.9 и 7.8 соответственно). Этот факт указывает на существование определенного геохимического фона, ответственного за концентрацию легких и тяжелых редкоземельных элементов в сульфидных агрегатах в тех же соотношениях, что и в веществе углей в целом.

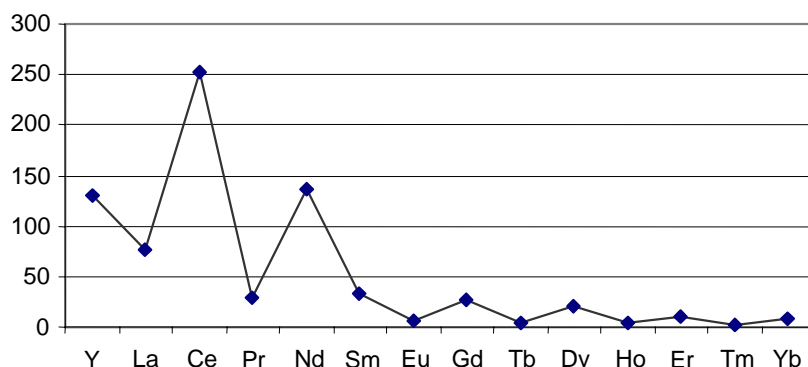


Рис. 5. Содержание (г/т) редкоземельных элементов в сульфидном включении ископаемых углей

Выводы

Таким образом, можно заключить следующее. В исследованных углях наблюдается отчетливо выраженное разделение РЗЭ на группы легких и тяжелых элементов, которое произошло вследствие осадочной дифференциации вещества. Выветривание исходных магматических и метаморфических пород питающих провинций с последующим переносом и многократной механической сортировкой минеральных продуктов их разрушения приводила к образованию новых соотношений РЗЭ в осадочных толщах провинций сноса и их подземных водах. Преимущественно карбонатный состав пород в обрамлении палеоторфяников и кварц-полевошпатовый состав терригенного материала обусловили преобладание легких лантаноидов в веществе углей. Образование минеральных фаз и накопление РЗЭ в угольном веществе происходили на различных стадиях формирования углей. РЗЭ в углях накапливались большей частью в составе новообразованных кальций и фосфорсодержащих минералов в процессе диагенеза при взаимодействии угольных пластов с содержащими растворенные редкоземельные элементы подземными водами вмещающих пород. На это указывает повышенная концентрация РЗЭ прежде всего в приконтактных участках угольных пластов.

Summary

R.R. Khasanov, Sh.Z. Gafurov, A.F. Islamov. Rare Earth Elements in the Visean Coal Seams of the Volga-Ural Region.

The complex of rare earth elements (lanthanides and yttrium) was for the first time investigated in the coal seams of the Volga-Ural region. The basic principles of their distribution in the Visean coal seams were revealed. The forms of the occurrence of rare elements in coal matter were specified.

Key words: coal, rare earth elements, concentration, distribution, forms of occurrence, electron microscopy.

Литература

1. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Неорганическое вещество углей. – Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – 423 с.
2. Блудоров А.П. История палеозойского угленакопления на юго-востоке Русской платформы. – М.: Наука, 1964. – 275 с.
3. Гафуров Ш.З., Ларочкина И.А., Тимофеев А.А., Хасанов Р.Р. Камский угольный бассейн // Угольная база России. Т. 1. Угольные бассейны и месторождения Европейской части России. – М.: Геоинформмарк, 2000. – С. 133–169.
4. Петрографические типы визейских углей Камского бассейна. Атлас / Р.Р. Хасанов, Л.Я. Кизильштейн, Ш.З. Гафуров и др. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2001. – 132 с.
5. Хасанов Р.Р. Геолого-геохимические факторы оруденения в палеозойских угленосных формациях центральной части Волго-Уральской антеклизы // Изв. вузов. Геол. и разведка. – 2006. – № 2. – С. 36–41.
6. Середин В.В. Основные закономерности распределения редкоземельных элементов в углях // Докл. РАН. – 2001. – Т. 377, № 2. – С. 239–243.
7. Середин В.В. Металлоносность углей: условия формирования и перспективы освоения // Угольная база России. Т. 6. Основные закономерности углеобразования и размещения угленосности на территории России. – М.: Геоинформмарк, 2004. – С. 453–519.
8. Минеев Д.А. Лантаноиды в минералах. – М.: Недра, 1969. – 184 с.
9. Винокуров С.Ф., Копоруллин В.И., Стукалова И.Е. Редкие элементы в угленосных отложениях: особенности распределения и геохимическое значение // Литол. и полезн. ископ.. – 2002. – № 5. – С. 516–524.
10. Хэскин Л.А., Фрей Ф.А., Шмитт Р.А., Смит Р.Х. Распределение редких земель в литосфере и космосе. – М.: Мир, 1968. – 188 с.
11. Арбузов С.И., Ершов В.В., Поцелуев А.А., Рихванов Л.П. Редкие элементы в углях Кузнецкого бассейна. – Кемерово, 2000. – 246 с.
12. Finkelman R.B. Modes of occurrence of trace elements in coal: Ph.D. Dissertation. – College Park: Dept. Chem. Univ. of Mariland, 1980. – 302 p.

Поступила в редакцию
08.09.10

Хасанов Ринат Радикович – доктор геолого-минералогических наук, заведующий кафедрой региональной геологии и полезных ископаемых Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: Rinat.Khassanov@ksu.ru

Гафуров Шавкат Закирович – кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры региональной геологии и полезных ископаемых Казанского (Приволжского) федерального университета.

Исламов Альберт Фагилевич – аспирант, ассистент кафедры региональной геологии и полезных ископаемых Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: Albert.Islamov@ksu.ru