

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-38-44

БЛАГОРОДНЫЕ И РЕДКИЕ МЕТАЛЛЫ В НЕКОТОРЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ УГЛЯ КАЗАХСТАНА

© Герман Алексеевич Шевелев¹, Людмила Ильинична Василенко¹,
 Эмма Николаевна Каменская¹, Тлеужан Сабиржанович
 Турмагамбетов¹, Николай Геннадьевич Каменский², Александр
 Александрович Поярель², Кабкен Джакпарович Айбеков²

¹ ТОО «Центр Консалтинг», г. Алматы, Республика Казахстан; e-mail: german@2k.kz

² ТОО «Два Кей», г. Алматы, Республика Казахстан; e-mail: nik.kamenskiy@2k.kz

*Статья поступила 3 октября 2018 г. Поступила после доработки 29 октября 2018 г.
 Принята к публикации 25 ноября 2018 г.*

Проведено определение элементов-примесей в бурых углях некоторых месторождений Казахстана: «Кулан», «Шоптыколь», «Ой Карогай», «Сарыкум». Исследованы поверхностные включения в углях с применением оптических USB-микроскопов, а также состав включений и общий состав примесей в углях методами энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) с введением пробы в дуговой разряд способом просыпки. Золото определяли методом сцинтилляционной АЭС с использованием комплекса «Гранд-Поток». По результатам анализа в углях месторождений «Ой Карогай», «Сарыкум», «Кулан» включения имеют кристаллическую форму и относятся к пиритам. Показано, что золото и серебро присутствуют в виде плоских включений, имеющих круглую форму, только в углях месторождения «Шоптыколь». По данным сцинтилляционного анализа при переплавке включения образуют частицы сплава золота и серебра. Содержание золота в обобщенных пробах угля месторождения «Шоптыколь» составляет 0,007 г/т, серебра — 0,03 г/т. Показано, что сцинтилляционное определение драгоценных металлов в бурых углях Казахстана с применением комплекса «Гранд-Поток» с анализатором МАЭС является более экспрессным при сравнимых пределах обнаружения, чем с использованием таких методов, как атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС), масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) и атомно-абсорбционная спектрометрия (AAC).

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный анализ; атомно-эмиссионный анализ с прямым вводом порошковых проб в дуговой разряд; метод сцинтилляций; золото; серебро; бурый уголь; USB-микроскоп; атомно-эмиссионные спектры; рентгеноиспользованные спектры; временное разрешение.

NOBLE AND RARE METALS IN SOME COAL DEPOSITS OF KAZAKHSTAN

© German A. Shevelev¹, Ludmila I. Vasilenko¹, Emma N. Kamenskaya¹,
 Tleuzhan S. Turmagambetov¹, Nikolay G. Kamensky²,
 Aleksandr A. Poyaurel², Kabken Dzh. Aibekov²

¹ Center Consulting LLP, Almaty, Republic of Kazakhstan; e-mail: german@2k.kz

² Two Kay LLP, Almaty, Republic of Kazakhstan; e-mail: nik.kamenskiy@2k.kz

Received October 3, 2018. Revised October 29, 2018. Accepted November 25, 2018.

The concentrations of the impurities in brown coals some of Kazakhstan deposits — “Kulan”, “Shoptikol”, “Oى Karogai”, “Sarykum” — were determined. Surface inclusions in coals were studied using optical USB microscopes. The composition of inclusions and total composition of coals were analyzed by both X-ray spectrometry with energy dispersion and atomic emission spectrometry using “Grand-Potok” complex with sample introduction by the spill-injection method into an arc discharge and recording spectra with an analyzer MAES. Gold was determined on a “Grand-Potok” complex using scintillation method. The coals of “Oى Karogai”, “Sarykum”, and “Kulan” deposits exhibited inclusions of pyrite in crystalline form. It was shown, that both gold and silver are present only in the coals of the “Shoptikol” deposit in the form of flat round inclusions. Inclusions formed particles of gold-silver alloy upon melting according to data of scintillation analysis. The average concentrations of gold and silver in the coal samples of the “Shoptikol” deposit are 0.007 and 0.03 ppm, respectively. It is shown that scintillation determination of precious metals in brown coals of Kazakhstan on a “Grand-Potok” complex with MAES analyzer is more

rapid compared to the methods of inductively-coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS), atomic emission spectrometry (AES) and atomic absorption spectrometry (AAS) at comparable detection limits.

Keywords: X-ray fluorescence energy-dispersive analysis; atomic emission analysis with direct injection of powder samples into the arc discharge; scintillation method; gold; silver; brown coals; USB microscope; atomic emission spectra; X-ray spectra; time resolution.

Вопросам комплексной переработки минерального сырья, в том числе угля, уделяется большое внимание в плане извлечения полезных компонентов как из самого угля, так и в процессе переработки золы от его сжигания. Проблемы, связанные с комплексным использованием углей, описаны во многих работах [1 – 9], где приведены результаты определения элементного и минерального состава углей и зол от их сжигания в основном различных регионов Российской Федерации. Определены ценные и токсичные элементы-примеси, оценены перспективы их извлечения из бурых углей и зол. Однако аналогичной информации по месторождениям бурых углей Казахстана недостаточно. В связи с этим исследование примесного состава бурых углей Казахстана и перспектив их комплексной переработки является актуальной задачей.

Экспериментальная часть. В работе изучали примесный состав бурых углей следующих месторождений Казахстана: «Шоптыколь», «Кулан», «Ой Карогай» и «Сарыкум». Для этой цели использовали рентгенорадиометрический спектрометр РЛП 21 производства ТОО «Аспап Гео» с полупроводниковым детектором (Казахстан) и атомно-эмиссионный комплекс «Гранд-Поток» производства ООО «БМК-Оптоэлектроника» (Российская Федерация). Данное оборудование внесено в область аккредитации аналитической лаборатории ТОО «Центр Консалтинг», которая аккредитована по стандарту ГОСТ ИСО 17025–2009. Состав поверхностных включений исследовали также с применением рентгеновского микроанализатора М4 «Торнадо» (Bruker) с локальностью 0,3 мм. Фотографии поверхности углей были сделаны с помощью USB-микроскопа с увеличением до 200 раз и разрешением 5 Мп. Для исследований отбирали как точечные (штуфные), так и керновые (точечные, бороздовые, секционные) пробы, которые перед измерениями истирали до 200 меш. Истерты пробы засыпали в специальные кюветы и анализировали с использованием рентгеновского спектрометра РЛП 21 без прессования: одновременно анализировали до 9 проб и определяли до 44 элементов в диапазоне содержаний от 0,0001 до 90 %. С применением комплекса «Гранд-Поток» с быстродействующим анализатором МАЭС определяли золото, платиновые металлы и легкие элементы, такие как B, Be, Li, F. При определении

золота и платиновых металлов использовали метод сцинтилляционной АЭС (САЭС) [10]. Порошкообразную пробу массой до 150 мг просыпали в электрическую дугу в течение 15 с, при этом каждые 3 мс измеряли интенсивности вспышек частиц золота на длине волны 267,595 нм при их сгорании в дуговом разряде. В результате регистрировали распределение интенсивности сигнала золота на указанной длине волны в течение времени поступления пробы в дуговой разряд (13 с) с дискретностью (временным разрешением) 3 мс. Содержание Au в исследуемых образцах определяли по градуировочному графику, построенному с использованием стандартных образцов (регистрировали общее количество частиц и их общую интенсивность). Метод позволяет определять золото и серебро в пробах угля с пределами обнаружения до 0,007 и 0,03 г/т соответственно.

Валовый анализ бурых углей. Результаты РФА истертых проб бурых углей приведены в табл. 1. Для анализа отбирали точечные пробы из средней части пласта, содержащего наибольшее количество углерода и наименьшее количество примесей по визуальным оценкам и в соответствии с методикой, разработанной в компании ТОО «Центр Консалтинг» (методика позволяет по комптоновскому рассеянию от образца определять содержание углерода и зольность углей). В таблице приведены усредненные данные для разных пластов и разных глубин. Видно, что суммарное содержание примесей в разных месторождениях колеблется от 7 до 30 %. Повышенное содержание железа и серы в углях месторождения «Ой Карогай» (25,14 и 9,5 % соответственно) свидетельствует о наличии пирита. Результаты определения драгоценных металлов в углях методом САЭС с использованием комплекса «Гранд-Поток» приведены в табл. 2. Видно, что в углях месторождения «Ой Карогай» пирит не содержит более 0,03 г/т золота и серебра, как и угли месторождений «Кулан» и «Сарыкум».

Бурые угли разных частей месторождения «Шоптыколь» содержат от 0,003 до 3 г/т и более золота и от 0,03 до 0,1 г/т серебра. Рентгеновский спектрометр РЛП 21 позволяет определять золото, платину, иридий и осмий на уровне 10 – 20 г/т, что является пределом обнаружения для данного прибора, поэтому результатов определения указанных элементов нет в табл. 1. Основная масса золота и серебра содержится во включениях

Таблица 1. Результаты РФА (%) углей различных месторождений угля Казахстана

Элемент	Месторождение			
	«Кулан»	«Шоптыколь»	«Сарыкум»	«Ой Карогай»
Al	2,9	0,79	1,7	<0,2
Si	4,35	<0,06	2,0	<0,04
P	0,035	0,15	0,065	<0,01
S	1,7	1,29	5,86	9,5
K	<0,02	2,18	0,54	<0,02
Ca	0,73	1,62	1,9	0,83
Ti	0,76	<0,003	0,1	<0,005
V	0,017	0,024	<0,001	<0,002
Cr	<0,0007	<0,0008	<0,0007	<0,001
Mn	<0,0007	0,0031	0,015	<0,001
Fe	0,47	0,667	1,4	25,14
Co	0,006	0,0032	0,003	<0,0001
Ni	0,0018	<0,0003	<0,0003	0,0055
Cu	0,0072	0,0009	0,0016	0,0028
Zn	0,002	<0,0002	<0,0002	0,020
Ga	0,73	0,0006	0,0007	0,0008
Ge	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0005
As	<0,0001	<0,0001	0,0006	<0,0001
Se	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Sc	0,02	0,031	0,008	0,025
Br	0,0014	0,0026	0,0023	0,031
Rb	<0,00007	0,00042	0,0003	<0,0001
Sr	0,0025	0,11	0,0056	0,024
Y	0,0013	0,00055	0,0007	<0,0001
Zr	0,0076	<0,0001	0,0022	0,0002
Nb	0,0003	<0,00001	0,00009	<0,0001
Mo	0,00054	0,00009	0,00017	0,0024
Pd	<0,00005	<0,00005	<0,00005	<0,0001
Ag	<0,00005	<0,00006	<0,00005	<0,0001
Cd	<0,00008	<0,00009	0,00022	<0,0001
Sn	<0,002	<0,002	0,043	0,025
Sb	<0,0009	<0,001	<0,001	<0,003
Ba	0,013	0,017	0,022	<0,01
Ta	0,018	0,0086	0,004	0,0064
W	<0,001	0,004	0,002	<0,001
Re	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Hg	<0,0001	<0,0004	<0,0004	<0,0009
Pb	0,0019	<0,0003	<0,0003	<0,001
Bi	<0,0002	<0,0003	<0,0002	<0,001
Ce	0,018	0,010	<0,003	<0,007
Nd	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Th	<0,0001	<0,0004	<0,0001	<0,0001
U	0,00209	<0,0001	<0,0001	<0,0001

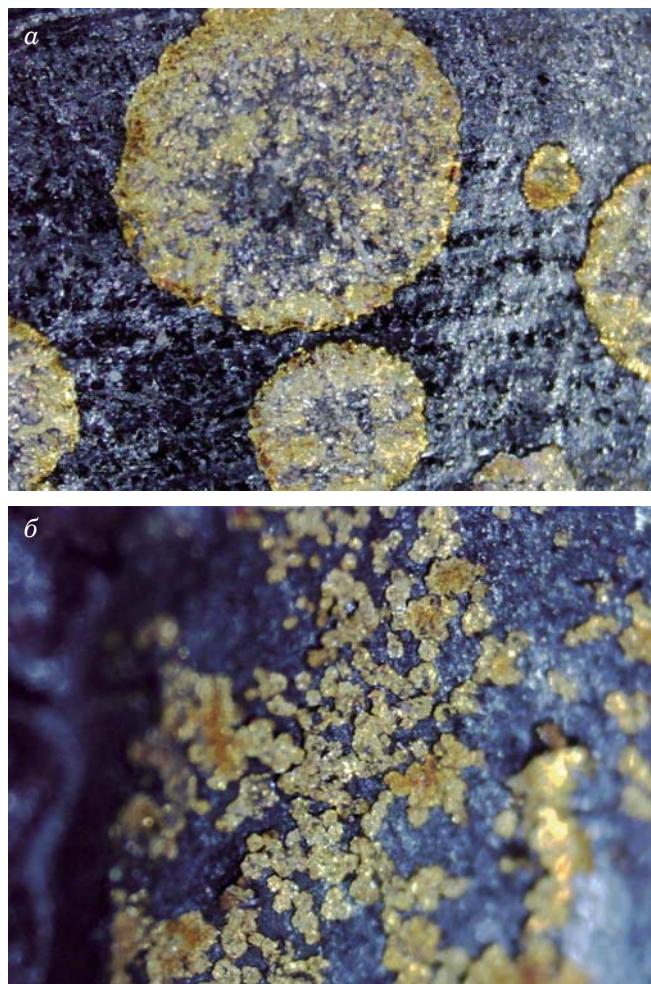


Рис. 1. Включения на поверхности угля месторождения «Шоптыколь»: отдельные включения от 1 мм и менее (а) и сростки отдельных включений (б)

ях на поверхности трещин в угле, о чем свидетельствуют фотографии, сделанные с помощью USB-микроскопа при увеличении в 100 – 200 раз (рис. 1). На поверхности обломков проб месторождения «Шоптыколь» видны включения круглой формы разных размера и плотности (от отдель-

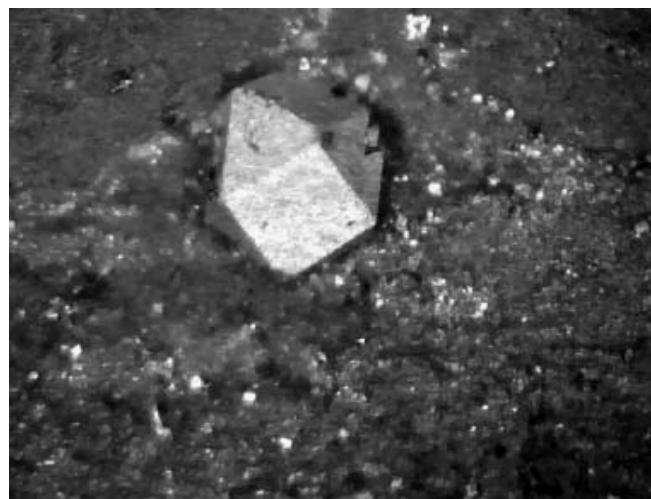


Рис. 2. Отдельный кристалл пирита на поверхности угля месторождения «Кулан»

ных частиц до 1 мм в диаметре до сплошных сростков частиц площадью в несколько квадратных сантиметров, включающих частицы круглой формы до 10 мкм и менее). Эти образования не однородны по толщине: по центру толщина меньше, чем по краям. На рис. 2 приведена фотография включения кристалла пирита на поверхности угля месторождения «Кулан». Включения на поверхности угля месторождения «Ой Карогай» также представляют собой кристаллы пирита по результатам рентгеновского анализа. Для исследования состава поверхностных включений угля месторождения «Шоптыколь» их соскобили с поверхности и проанализировали методом РФА: обогащенный таким образом материал (соскоб) содержал 68 г/т золота и 17 г/т серебра. При изучении материала соскоба под микроскопом оказалось, что включения сохраняли изначальную круглую форму. Чтобы убедиться, что включения в углях месторождения «Шоптыколь» содержат золото и серебро, поверхность угля изучили с помощью рентгеновского микроанализатора

Таблица 2. Результаты определения драгоценных металлов (г/т) в бурых углях месторождений Казахстана методом САЭС

Элемент	Месторождение			
	«Кулан»	«Шоптыколь»	«Сарыкум»	«Ой Карогай»*
Au	<0,01	0,003 – 3	<0,03	<0,03
Ag	<0,03	0,03 – 0,1	<0,03	<0,03
Pt	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
Pd	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Ir	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
Os	<0,4	<0,4	<0,4	<0,4
Ru	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03

* Результаты приведены в %.

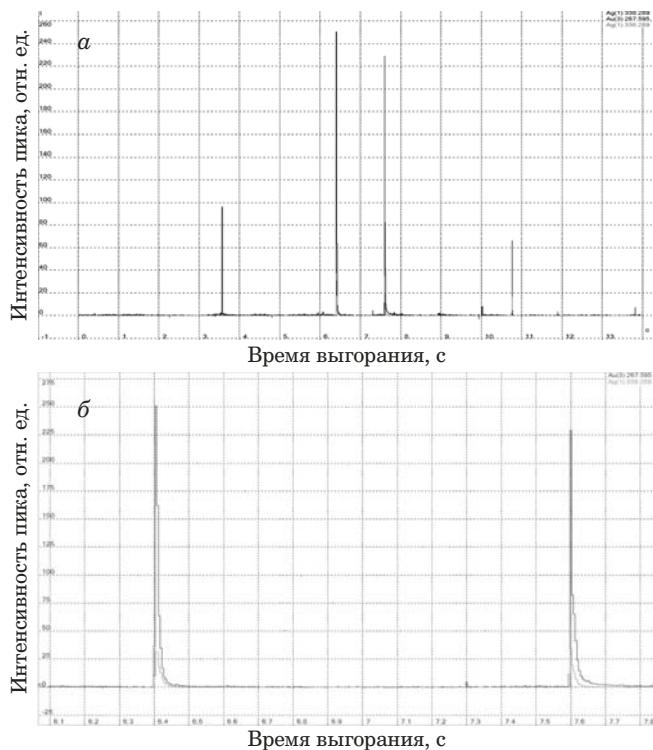


Рис. 3. Зависимость интенсивности линий Ag I 338,289 нм и Au I 267,595 нм от времени выгорания прокаленных при температуре 1000 °С включений при просыпке в дуговой разряд атомно-эмиссионного комплекса «Гранд-Поток» (а) и фрагмент данной регистрограммы (б)

с локальностью 300 мкм: исследования подтвердили наше предположение. Соскобленный материал прогревали при температуре 1000 °С в течение часа для восстановления золота до металла. После прокаливания соскоба с помощью микроскопа не наблюдали круглых включений, в том числе и на частицах угля, однако появились желтые частицы неправильной формы, которые отобрали под микроскопом и проанализировали методом РФА. Измерения показали, что это золото и серебро (сплав). Образцы углей всех месторождений были проанализированы с использованием атомно-эмиссионного комплекса «Гранд-Поток» с анализатором МАЭС для определения золота и платиновых металлов. Уникальные возможности этого комплекса по определению драгоценных металлов в различных объектах описаны в работе [10]. Преимущество метода САЭС перед другими методами атомно-эмиссионного анализа состоит в том, что анализу подвергается порошковая проба с размерами частиц от 100 мкм и менее, которую вводят непосредственно в дуговой разряд в течение 10 – 15 с с помощью транспортерной ленты, т.е. это методика прямого ввода образца без растворения или прессования. От засыпки образца до получения результата проходит порядка 20 с. Размер представительной про-

бы может составлять до грамма, если проводить 5 – 6 параллельных определений.

Таким образом, при своей экспрессности метод обеспечивает пределы обнаружения золота и платиновых металлов практически во всех матрицах порядка 0,01 г/т и менее при минимальной пробоподготовке. В работах [1, 2, 9, 10] отмечены затруднения при определении драгоценных металлов в углях, связанные с методами растворения и пробирной плавкой, поскольку углерод является сорбентом для золота. Это вызывает большой разброс результатов определения золота как в углях, так и в черносланцевых рудах, содержащих благородные металлы. Метод САЭС с использованием комплекса «Гранд-Поток» с введением порошковых проб способом просыпки – вдувания свободен от указанных недостатков и в связи с этим является предпочтительным для применения при поисковых и разведочных работах: как указано в работе [10], метод обеспечивает хорошую повторяемость результатов при анализе стандартных образцов. На рис. 3 показаны временные регистрограммы интенсивности линий золота и серебра для проб включений, скобленных с поверхности угля месторождения «Шоптыколь». Пробы были прокалены в муфельной печи при температуре 1000 °С. При этом, как показывают фотографии прокаленного материала, плоские включения круглой формы на частицах угля исчезли и появились отдельные частицы неправильной формы (предположительно, сплава золота и серебра), что и подтверждают результаты метода САЭС. Видно, что частицы очень крупные (интенсивность сигналов очень высока) и выгорают в течение более 10 мс. Размер частиц золота по данным фотографирования составляет десятки мкм. Как видно из рисунков, сцинтиляции золота и серебра совпадают по времени их выгорания в дуговом разряде с точностью до 3 – 5 мс, что свидетельствует о совместном присутствии золота и серебра в этих частицах (сплав). На рис. 4 (а, б) приведены временные регистрограммы интенсивности линий золота и серебра, полученные для проб рядового порошка угля месторождения «Шоптыколь», который был истерт до 75 мкм: наблюдается значительное количество вспышек золота и серебра. По результатам 10 параллельных определений содержание золота составляет 0,007 г/т (СКО — 60 %), содержание серебра — 0,01 г/т (СКО — 37 %). На рис. 4 (в, г) показаны фрагменты наложенных друг на друга регистрограмм для золота и серебра: видно, что вспышки золота и серебра не совпадают по времени. Это может означать, что включения золота и серебра существуют на поверхности угля раздельно. При прокаливании

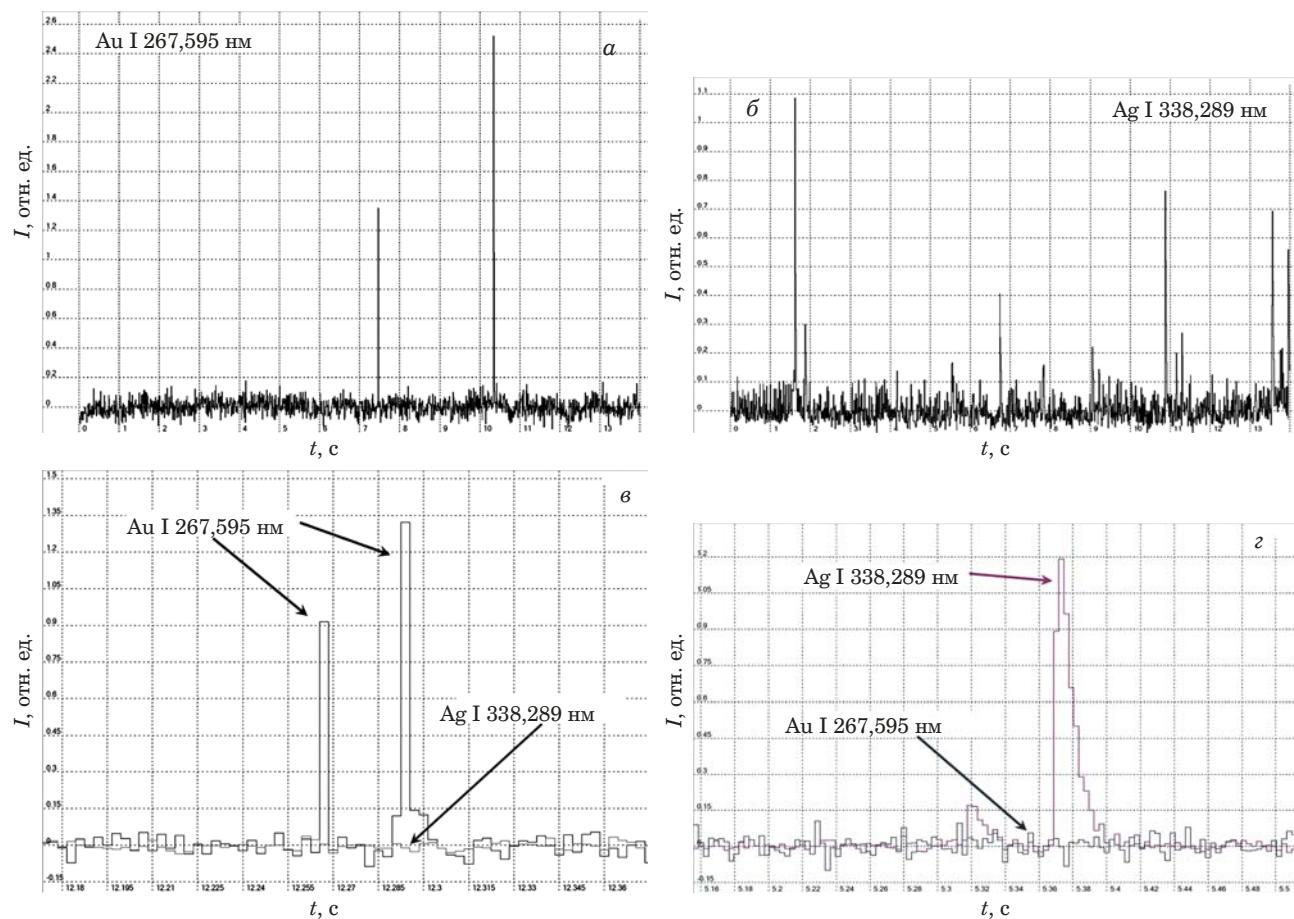


Рис. 4. Временные регистрограммы интенсивности линий золота (а) и серебра (б), зарегистрированные с временным разрешением 3 мс при просыпке обобщенной пробы угля месторождения «Шоптыколь» в дуговой разряд комплекса «Гранд-Поток», и фрагменты наложенных регистрограмм а и б в области различных времен выгорания (в, г)

угля включения образуют сплав, что и подтверждает рис. 3.

Таким образом, определен примесный состав бурых углей месторождений Казахстана «Кулан», «Шоптыколь», «Сарыкум», «Ой Карогай». Показано, что примеси золота, серебра, сульфидов содержатся в угле в виде включений как в кристаллических, так и других формах.

Включения в угле месторождения «Шоптыколь» имеют круглую форму и размер от 1 мм до 10 мкм и менее, при этом кристаллическая структура не видна. В состав включений входят золото и серебро, которые по данным метода САЭС не связаны друг с другом и находятся в угле раздельно. Включения не однородны по толщине, которая может составлять сотни нм.

При прокаливании частиц угля образуется металлическое золото в виде отдельных частиц неправильной формы. Механизм и природа образования включений круглой формы нам не известны.

Включения в углях месторождений «Кулан» и «Ой Карогай» имеют кристаллическую струк-

туру, по составу и форме микрокристаллов относятся к пиритам и не содержат благородных металлов.

Зола от сжигания углей может содержать драгоценные металлы на уровне менее 0,1 г/т, она также не содержит заметного количества редких и рассеянных элементов.

Определение золота в углях методом САЭС с применением комплекса «Гранд-Поток» с анализатором МАЭС при введении порошковых проб в дуговой разряд способом просыпки – вдувания оказалось более экспрессным и эффективным, чем с использованием других прямых методов. При минимальных (кларковых) пределах обнаружения благородных металлов в углях, черносланцевых рудах и породах, содержащих органический углерод в заметных количествах, метод САЭС обеспечивает более экспрессное определение по сравнению с другими современными методами, предусматривающими растворение проб и другую более сложную пробоподготовку.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Маслов С. Г., Трофимов С. И., Арбузов С. И.** Исследование распределения минеральных примесей в окисленных бурых углях Итатского месторождения / Изв. Томского политех. ун-та. 2010. Т. 316. № 3. С. 49 – 53.
2. **Ильенок С. С.** Самородные элементы в углях и золах Азейского месторождения Иркутского угольного бассейна / Изв. Томского политех. ун-та. 2013. Т. 323. № 1. С. 65 – 71.
3. **Васильева И. Е., Шабанова Е. В., Развозжаева Э. А.** Благородные металлы в нерастворимом углеродистом веществе черносланцевых пород и руд по данным прямого атомно-эмиссионного анализа / Геохимия. 2012. Т. 50. № 9. С. 860 – 866.
4. **Шабанова Е. В., Бусько А. Е., Васильева И. Е.** Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким времененным разрешением / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. С. 24 – 33.
5. **Юдович Я. Э., Кетрис М. П.** Ценные элементы-примеси в углях. — Екатеринбург: УрО РАН, 2006. — 538 с.
6. **Юдович Я. Э., Кетрис М. П.** Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. — Екатеринбург: УрО РАН, 2005. — 648 с.
7. **Шубин Ю. П.** Полезные элементы-примеси в углях Донбасса разных марок / Научные труды УкрНДМИ НАН Украины. 2008. № 2.
8. **Гамов М. И., Грановская Н. В., Левченко С. В.** Металлы в углях. — Ростов-на-Дону: ЮФХ, 2013. — 45 с.
9. **Рождествина В. И., Сорокина А. П., Кузминих В. М.** VIII Всероссийская конференция с международным участием «Горение твердого топлива». Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 2012. С. 85.1 – 85.8.
10. **Дзюба А. А., Лабусов В. А., Васильева И. Е. и др.** Аналитические возможности спектрального комплекса «Гранд-Поток» при сцинтилляционном определении содержания золота и серебра в геологических пробах / Аналитика и контролль. 2017. Т. 21. № 1. С. 6 – 15.

REFERENCES

1. **Maslov C. G., Trofimov C. I., Arbuzov C. I.** Investigation of the distribution of mineral impurities in oxidized brown coals of the Itat deposit / Izv. Tomsk. Politekhn. Univ. 2010. Vol. 316. N 3. P. 49 – 53 [in Russian].
2. **Il'enok S. S.** Native elements in coals and ash of the Azey deposit of the Irkutsk coal basin / Izv. Tomsk. Politekhn. Univ. 2013. Vol. 323. N 1. P. 65 – 71 [in Russian].
3. **Vasilyeva I. E., Shabanova E. V., Razvozzhaeva E. A.** Noble Metals in the Insoluble Carbonaceous Substance of Black Shales and Ores: Direct Atomic Emission Data / Geochem. Int. 2012. Vol. 50. N 9. P. 771 – 776.
4. **Shabanova E. V., Bus'ko A. E., Vasil'eva I. E.** Arc scintillation atomic emission analysis of powder samples using a high time resolution MAES / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. P. 24 – 33 [in Russian].
5. **Yudovich Y. E., Ketris M. P.** Valuable trace elements in coal. — Yekaterinburg: UrO RAN, 2006. — 538 p. [in Russian].
6. **Yudovich Y. E., Ketris M. P.** Toxic trace elements in fossil coal. — Yekaterinburg: UrO RAN, 2005. — 648 p. [in Russian].
7. **Schubin Yu. P.** Useful elements-impurities in different brands coals of Donbass / Nauch. Tr. UkrNDMI NAN Ukraine. 2008. N 2 [in Russian].
8. **Gamov M. I., Granovskayi N. V., Levchenko C. V.** Metals in coals. — Rostov-on-Don: UFU, 2013. — 45 p. [in Russian].
9. **Rogdestvina V. I., Sorokina A. P., Kuzminijh V. M.** Combustion of solid fuel / VIII All-Russian Conference with international participation. Kutateladze Thermophysics Institute SB RAS, 2016. P. 85.1 – 85.8 [in Russian].
10. **Dzyuba A. A., Labusov V. A., Vasil'eva I. E., et al.** Analytical capabilities of “Grand-Potok” spectral system for the scintillation determination of gold and silver in geological samples / Anal. Kontrol'. Analytics and Control. 2017. Vol. 21. N 1. P. 6 – 15 [in Russian].