Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. XLV, вып. 2, 1963 г.

ГЕРМАНИЙ В НЕКОТОРЫХ БУРЫХ УГЛЯХ

В. В. Кирюков, С. В. Парадеев

Распределение германия и других элементов-примесей в бурых углях мезозойского возраста изучалось (1957—1961 гг.) на месторождениях, приуроченных к депрессиям древнего фундамента[1]. Угленосная толща на этих месторождениях сложена отложениями континентального типа и содержит мощные залежи бурого угля сложного строения.

Исследовалось около 1500 керновых проб с относительно высоким (80—85%) выходом керна. Пробы готовились по методике, разработанной в Ленинградском горном институте, и подвергались полуколичественным и количественным спектральным и химическим анализам. Специально выделенные петрографические и минералогические пробы подвергались дополнительным химическим исследованиям.

В настоящей статье обобщены данные о закономерностях распространения германия и его связи с определенными петрографическими типами угля и минеральными включениями, а также некоторые соображения о происхождении германия в изучаемых углях.

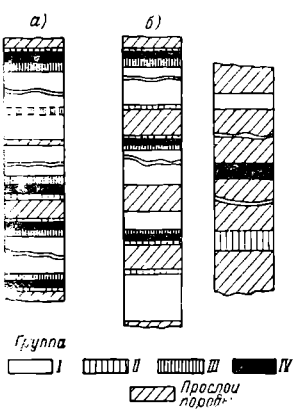


Рис. 1. Распределение германия в разрезе угольной залежи

Распределение содержания германия в разрезе угольной залежи и по площади. Повышенное содержание германия в нерасщепленной части залежи приурочено главным образом к частям пласта, прилегающим к кровле и его почве, а также приконтактным зонам относительно мощных (более 0,3 *м*) прослоев. Значительно реже такие концентрации встречаются в центральной части залежи (рис. 1, *а*). На участках расщепления залежей обогащенные зоны расположены у кровли и почвы отдельных пластов (рис. 1, *б*). Там, где мощность этих пластов снижается до незначительной, германиеносность проявляется спорадически с равномерным распределением повышенных содержаний германия в разрезе пласта (рис. 1, *в*).

Таким образом, концентрация германия в разрезе залежей подчинена примерно тем же закономерностям, что и в пластах средней и малой мощности на других месторождениях. Однако мощность обогащенных германием зон на изучаемых месторождениях больше, чем у описанных в литературе [1, 2, 3] пластов малой и средней мощности.

В распределении германия по площади угольных залежей четких закономерностей не установлено. Участки с относительно высокими

[1] В экспериментальной части работы принимали участие Г. А. Данилова и И. Н. Хитров.

содержаниями размещены по площади залежи неравномерно и в плане четко не оконтурены. Однако максимальное содержание приурочено к участкам мульдообразного погружения залежи (рис. 2).

Зависимость концентрации германия от петрографического состава углей. Петрографический состав большинства содержащих германий проб угля изучался разделением дробленной до +3 *мм* угольной массы на отдельные петрографические типы и подсчетом микрокомпонентов в тонких шлифах и аншлифах-брикетах. Некоторые богатые германием пробы разделялись на фракции различного удельного веса и определялась адсорбционная способность отдельных петрографических типов.

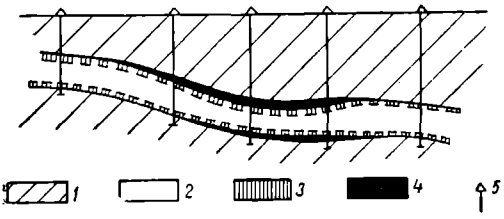


Рис. 2. Распределение германия в мульдообразных участках угольной залежи:
1 — вмещающие породы; *2* — уголь; *3* — уголь с содержанием германия групп *III* и *IV*; *4* — уголь с содержанием германия групп *IV* и *V*; *5* — разведочные скважины

В угольные залежи входят гумусовые и гумусово-сапропелевые угли. Гумусовые угли представлены как гелифицированными полублестящими и полуматовыми (лигнитовыми, однородными, штриховатыми и полосчатыми), так и матовыми сильнозольными разностями. В зонах, обогащенных германием, содержание лигнитовых углей повышается до 25—30%.

Максимальное содержание германия, как правило, приурочено к лигнитовым углям (полублестящим и полуматовым) и составляет 74,9% общего числа проб углей, содержащих максимальное количество германия (табл. 1, группа V).

Таблица 1

Содержание германия в основных петрографических типах углей
(по данным 60 проб)

Петрографический тип угля	Процент числа проб, содержащих германий				
	I*	II	III	IV	V
Гумусовые угли					
1. Полублестящие		5,3		74,1	74,9
лигнитовые				50,0	58,1
однородные		—		16,8	16,8
штриховатые и полосчатые		5,3		8,3	—
2. Полуматовые	20,0	42,1	85,7	16,6	25,1
лигнитовые	—	5,3	14,3		16,8
однородные	10,0	5,3	57,1	—	—
штриховатые и полосчатые	10,0	26,2	14,3	8,3	8,3
сложно-полосчатые	—	5,3	—	8,3	—
3. Матовые	60,0	52,6	14,3	8,3	
однородные	10,0	20,9	—		
штриховатые и полосчатые	30,0	26,4	14,3	—	
сложно-полосчатые	10,0	5,3		8,3	
листоватые	10,0	—		—	
Гумусово-сапропелевые	20,0				
однородные	—				
штриховатые и полосчатые	20,0				

* Содержание германия на золу приведено по группам в порядке возрастания — от I до V.

Разделение проб угля в смесях четыреххлористого углерода и бензола на фракции различного удельного веса с определением их петрографического состава и содержания германия дает возможность полу-

чить более точные данные о связи германия с различными микрокомпонентами углей. Рассмотрим изменение содержания германия по фракциям различного удельного веса на примере одной из наиболее характерных проб с содержанием германия группы V и зольностью 8,3%.

Легкие фракции (1,25; 1,25—1,28; 1,28—1,30; 1,30—1,32) состоят преимущественно из липоидного вещества, имеют зольность от 2,7 до 3,6% и содержание германия, в среднем соответствующее группе IV. Средние фракции (1,32—1,38), состоящие из гелифицированного вещества однородного строения, имеют зольность от 4,1 до 8,4% и более высокое содержание германия (группа V). Тяжелая фракция с удельным весом более 1,4 и зольностью от 8,4 до 21,3—24,6% дает более низкие содержания германия (группы II, III). Фракция с удельным весом более 1,58 германия не содержит.

Таблица 2

Адсорбционная способность петрографических типов углей на германий[1]

Петрографический тип угля	Зольность, %	Содержание германия, %
Полублестящий		
лигнитовый	5,4	0,00363
штриховатый	6,3	0,00241
Полуматовый		
с включением витрена	7,4	0,00138
однородный	12,5	Следы
Матовый зернистый	11,8	

Приуроченность германия к витренизированным компонентам можно объяснить повышенной адсорбционной способностью этих компонентов (табл. 2).

Зависимость содержания германия от минеральных включений в угле и химического состава золы. Связь содержания германия с минеральной частью углей изучалась как для отдельных более или менее крупных различаемых макроскопически минеральных включений, так и для рассеянной минеральной части в углях (т. е. золы).

Сидерит встречен в виде удлиненных сферолитов размером от 0,25 до 2 *мм*, в виде сростков, пронизанных тонкими прожилками пирита и в виде крупных конкреций размером до нескольких сантиметров. Содержание FeO и Fe_2O_3 в сидерите достигает 50%. Германий не обнаружен.

Марказит встречается в виде стяжений шарообразной формы диаметром от 0,5 до 3 *мм*. Средний состав марказита: Fe 44,78%, S 48,8%, примеси — некоторые цветные и редкие металлы (Ni, Co и др.) и угольное вещество. Марказит за редким исключением германия не содержит (иногда встречается 0,003—0,007% германия).

Пирит присутствует в виде тонких прожилков, отдельных зерен и реже стяжений неправильной формы. Размер включений пирита: от 0,1—0,2 до 3—8 *см*. В пирите, отобранном из проб угля с содержанием германия, соответствующим группе III, германий не обнаружен. Встречающиеся в крупных стяжениях пирита включения угля и окаймляющая пирит угольная корочка (рис. 3) отличаются повышенным содержанием германия (до группы V), цинка и мышьяка.

О взаимозависимости концентрации германия с химическим составом золы можно судить по обобщенным данным табл. 3. Повышенная концентрация германия у зол, относительно обогащенных окисью кальция и бедных железом. Менее отчетливо вырисовывается прямая связь между повышением содержания германия в золе и обогащением ее окисью алюминия.

[1] Не содержащие германия образцы нескольких петрографических типов угля (с различным количеством витрена) выдерживались в двухпроцентном растворе германия в течение шести дней.

Таблица 3

Обобщенные результаты химического анализа золы по группам германиеносных углей

Группа содержания германия в золе	SiO_2		Al_2O_3	
	предел	характерное	предел	характерное
0—I	10,5—66,16	40—50	1,52—33,72	20—25
II—III	13,3—65,5	35—55	3,12—29,4	22—26
IV—V	17,0—65,0	40—55	3,98—30,2	24—29

Продолжение табл. 3

Группа содержания германия в золе	Fe_2O_3		CaO		MgO	
	предел	характерное	предел	характерное	предел	характерное
0—I	2,20—75,7	15—20	0,34—19,7	1,7—2,6	0,5—7,1	1,5—2,5
II—III	2,1—10	2—5	2,6—20,1	2,3—3,04	1,5—9,6	1,6—2,5
IV—V	1,1—9,7	2—4	3,7—20,9	7—10	1,8—5,5	1,5—2,8

Кальций в углях, очевидно, присутствует главным образом в сульфатной форме. Это подтверждается, во-первых, рентгенометрическим анализом (в золе с повышенным содержанием CaO обнаружен ангидрит); во-вторых, в этих золах относительно повышенное содержание сульфатной серы; в-третьих, незначительное содержание в золе углей CO_2 исключает карбонатную форму нахождения кальция.

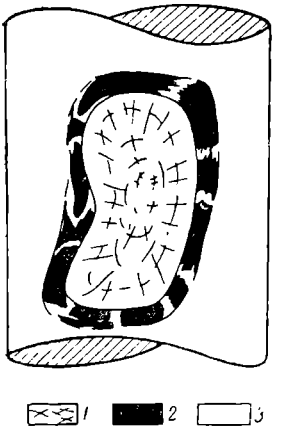


Рис. 3. Схематическая зарисовка конкреции пирита в угле:
1 — конкреция пирита; *2* — измененный германиеносный уголь; *3* — уголь, не содержащий германия

Повышенное содержание железа в золах углей связано с их минерализацией сульфидами и карбонатами железа. Окись алюминия входит в состав глинисто-минеральной части углей. Форма нахождения кремнезема разнообразна, а окись магния — не выяснена.

Повышенное содержание германия связано с кальцием, находящимся, очевидно, в сульфатной форме. Изучение зависимости концентрации германия от сернистости углей показало, что угли с высокой концентрацией германия характеризуются и повышенным содержанием сульфатной серы.

Зависимость концентрации германия от химических составляющих углей. Из нескольких проб германиеносного угля были извлечены спирт—бензолом битумы и выделены едкой щелочью (NaOH) гуминовые кислоты. Результаты химического анализа этих веществ и остаточного угля на германий следующие: выход битумов 1,4—1,9%, германий — не обнаружен; выход гуминовых кислот 8,0—9,6%, содержание германия 0,6—2,3% от исходного в угле. Большая часть германия (97,7—99,4%) концентрируется в остаточном угле.

Как следует из полученных данных, большая часть германия в изучаемых углях содержится в форме, не связанной с гуминовыми кислотами и битумами. Это отличает исследуемые угли от описанных С. А. Гордон [1].

Германий и другие элементы-примеси в углях. Кроме германия в углях спектральным анализом обнаружено 22 редких и рассеянных элемента. Такие элементы, как Ti, Ni, Co, V, Cr, Zr, Ca, Y, Cu — присутствуют в большинстве анализируемых проб; элементы Mo, Pb, Zn, Yb характеризуются средней распространенностью; Sn, Nb, La, Sc встречаются редко; Ag, Au, P, As обнаружены в одиночных пробах.

По отношению к германию названные выше элементы можно разбить на три группы: 1) элементы, содержание которых изменяется в одном направлении с изменением количества германия, — галлий, ванадий; 2) элементы, содержание которых изменяется в обратном направлении — никель, кобальт, лантан; 3) элементы, содержание которых не коррелируется с содержанием германия (остальные из указанных выше элементов).

Из элементов первой группы галлий в углях подчиняется тем же закономерностям (менее отчетливо), что и германий. Это, по-видимому, объясняется общностью свойств германия и галлия относительно угля. В распределении ванадия в углях не отмечено какой-либо закономерности и причина прямой корреляционной связи его с содержанием германия неясна.

Элементы второй группы — никель и кобальт — присутствуют в повышенных количествах в углях, минерализованных сульфидами железа. Обогащение углей никелем и кобальтом, как показали анализы минеральных включений, происходит за счет никеля и кобальта, содержащихся в сульфидах железа.

О генезисе германия в изученных углях. Приуроченность повышенного содержания германия к приконтактовым зонам угольной залежи (кровля, почва, контакты с относительно мощными прослоями пород) указывает на возможный привнос этого элемента со стороны или на изменение геохимической обстановки в направлении, благоприятном для осаждения германия. Отсутствие обогащенных германием приконтактовых зон около тонких прослоев породы внутри угольного пласта, образовавшихся при незначительных и кратковременных изменениях условий углеобразования, подтверждает сказанное выше.

Неравномерность распределения обогащенных приконтактовых зон по площади вызвана разнообразием конкретных геохимических обстановок, благоприятных или неблагоприятных для осаждения германия. Представление об этих обстановках складывается в результате определения германиеносности отдельных петрографических компонентов, минеральной части вещества углей (т. е. золы) и отдельных минеральных включений. Наиболее благоприятны для концентрации германия участки без железисто-сульфидной и железисто-карбонатной сингенетичной минерализации, на которых отлагались полублестящие угли со значительным количеством витренизированного лигнита. Для этих участков характерно повышенное содержание в золе углей окиси кальция и сульфатной серы. Менее благоприятны площади сульфидной минерализации. Наиболее неблагоприятными («запретными») не только для германия, но и для галлия, ванадия и большинства других редких и рассеянных элементов являются участки с карбонатной (сидеритовой) минерализацией.

Все это свидетельствует о сингенетичном характере накопления германия в преобладающей части изучаемых углей, но приуроченность максимальных концентраций к погруженным участкам залежи (т. е. к тектоническим мульдам) допускает эпигенетическое перераспределение и обогащение германием отдельных участков с застойными водами. Возможность такого обогащения подтверждается также исследованиями адсорбционной способности изучаемых углей к германию.

Об источнике германия можно предположительно судить по результатам изучения германиеносности мономинеральных фракций древних пород, окаймляющих угленосную депрессию. В выделенных из этих пород основных плагиоклазах был обнаружен германий (до 0,0007%). Приуроченность повышенных содержаний германия к золам углей, обогащенных глиноземом и окисью кальция, очевидно образовавшимися при разложении этих плагиоклазов, дает возможность предполагать, что германий привнесен в угольную залежь с продуктами разложения окаймляющих угленосную впадину пород.

Роль растительного углеобразующего материала как источника германия на изученных месторождениях незначительна, что подтверждается пониженным содержанием германия в самых легких обогащенных липоидными компонентами фракциях угля. Однако полностью отвергать роль растений-углеобразователей как источника германия не следует, так как на изучаемых месторождениях обнаружены тонкие (до 5 *см*) прослои листьевого липтобиолита с повышенным содержанием германия и скандия, несмотря на расположение этих прослоев в неблагоприятной геохимической обстановке (среди матовых углей).

Выводы

1. Выполненными исследованиями подтверждается отмечаемая для многих угольных месторождений приуроченность повышенного содержания германия к приконтактовым зонам угольного пласта.

2. Четкой закономерности в распределении германия по площади не обнаружено. Максимальное содержание германия приурочено к участкам мульдообразных понижений угольных залежей.

3. В золе угольной залежи установлена связь петрографического состава и германиеносности углей с повышенной концентрацией германия. Наибольшая концентрация наблюдается в лигнитовых полублестящих углях.

4. Выяснено влияние характера минерализации на германиеносность углей. Присутствие сидерита в углях, как правило, исключает присутствие в них германия. Наличие марказита и пирита сопровождается понижением германиеносности. Повышенное содержание германия наблюдается в золах, относительно обогащенных окислами кальция, алюминия и бедных окислами железа.

5. Подавляющая часть (97,7—99,4%) германия концентрируется в остаточном угле и лишь 0,6—2,3% связано с гуминовыми кислотами. В экстрагируемых битумах германий не содержится.

6. Концентрация германия находится в прямой корреляционной связи с содержанием галлия и ванадия и в обратной — никеля, кобальта, лантана.

7. Концентрация германия в изученных углях является следствием сложного геохимического процесса, на ход которого влияют как условия образования (геохимическая обстановка) угля и угольного пласта, так и условия последующих эпигенетических изменений. Эти условия и изменения находят свое отражение в петрографическом составе, характере и степени первичной и вторичной минерализации, в положении обогащенных германием зон в разрезе залежи и в определенной тектонической структуре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гордон С. А., Сапрыкин Ф. Я. Распределение германия и галлия в буром угле. Научн. тр. МГИ, 1959, сб. 27.

2. Погребицкий Е. О. О некоторых закономерностях распределения германия в углях Донецкого бассейна. Зап. ЛГИ, 1959, т. XXXV, вып. 2.

3. Heedlee A. J. Min. Eng., 1953, № 10.