

УДК 550.42

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ВЫЧЛЕНЕНИЕ ПАРАГЕНЕЗИСОВ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ ИЗ АССОЦИАЦИЙ В ИСКОПАЕМЫХ УГЛЯХ

Л. А. Адмакин, С. Г. Парада

Представлено академиком РАН Г.Г. Матишовым 29.11.2016 г.

Поступило 31.10.2016 г.

Выведены статистические соотношения, характеризующие содержания микроэлементов в органической части и минеральной примеси ископаемых углей. Рассчитаны доверительные интервалы распределения этих содержаний. Содержания микроэлементов в границах доверительных интервалов относятся к кларковому распределению, превышающие верхнюю границу доверительного интервала — к аномальным повышенным.

Ключевые слова: уголь, кластическая минеральная примесь, органическое вещество, микроэлементы, ассоциации, парагенезисы, статистическое вычленение парагенезисов.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-5652485163-66>

В ископаемых углях констатированы почти все химические элементы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Из них С, Н, О, N, S — органогенные — конституэнты органического вещества. Значительная часть неорганических химических элементов находится в минеральной примеси, органическом веществе либо там и там и своим валовым составом определяет важнейшие параметры качества углей: зольность, сернистость и пр. Доминирующая часть зольных элементов связана с минеральными частицами глинистой, алевроитовой фракциями, в меньшей степени — с несистематически развитыми выделениями диагенетических минералов (анкерит, кальцит, пирит, марказит, мельникит, гематит, магнетит и др.).

Особое семейство составляют микроэлементы, представляющие интерес для промышленного извлечения, содержания которых в ископаемых углях $n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-1} \%$ [1]. Такие элементы могут присутствовать в составе органической и минеральной частей, однако установить соответствие распределения их содержаний между этими составляющими углей до сих пор не удавалось. Попытки установить эти связи корреляцией содержаний с зольностью углей [2–5] не увенчались успехом, а формы нахождения микроэлементов, оцениваемые по фракциям разной плотности [5], намечают лишь общую тенденцию связей. Вместе с тем для количественной оценки ресурсов и технологических возможностей извлечения таких микроэлементов из ископаемых

углей приоритетна их дифференциация на вещественно-генетические составляющие.

В нашей работе изложены результаты оригинальных многолетних исследований геохимии ископаемых углей, позволяющие средствами математической статистики вычленить парагенезисы микроэлементов, с которыми связана потенциальная металлоносность ископаемых углей.

Очевидно, что сонахождение микроэлементов в углях вне зависимости от характера связей представляет собой ассоциацию [6]. Ассоциации, не только в разных угольных месторождениях, но и угольных пластах, всегда полиэлементные вследствие принципа “всюдности элементов” В.И. Вернадского [7], но различаются уровнями концентраций, определяющими редкометальность углей.

Ассоциация включает особую совокупность микроэлементов, которая концентрируется в стадию диагенетического преобразования органического вещества биохимического ряда в органическое вещество угольного ряда. Такая совокупность элементов в углях отвечает понятию парагенезиса. Их нахождение в органическом веществе определяется химическим сродством к гуминовым кислотам, гуминам [8, 9]. Лишь немногие из них (Fe, Cu, Zn, Pb, Hg, Ni) способны при достаточной концентрации в растворе выделяться в минеральных фазах (пирит, халькопирит, сфалерит, галенит, киноварь, линнеит), прорастающих органическую массу. Поскольку эти минеральные фазы также имеют диагенетическое происхождение, то они когенетичны с микроэлементами органического вещества и со-

ставляют единый парагенезис. Следовательно, по набору микроэлементов парагенезис всегда значительно сокращён относительно микроэлементов ассоциации. К парагенезису не относятся микроэлементы кластических минералов; они могут давать в угольных пластах относительно повышенные содержания, но, как правило, локальные, точечные, случайные, независимые от распределения парагенетических микроэлементов. Носители их — минеральные частицы алевро-пелитовой фракции, поступавшие из сопряжённых областей питания в органическую систему в качестве твёрдого стока. Эта фракция в углях характеризуется, как показывают результаты систематического опробования, содержаниями микроэлементов на уровне кларков для глин, сланцев [10].

Кластическая минеральная примесь в углях представлена алевро-пелитовой фракцией. Отсюда концентрации микроэлементов в угле, обусловленные этой фракцией, определяются величиной $\text{Кл} \cdot A^d/100$, где Кл — кларк микроэлемента в этой фракции, A^d — зольность угля в %. Далее нет оснований не полагать, что выборочные средние для микроэлементов в углях, обусловленные минеральной примесью, характеризуются тем же выборочным распределением, что и их кларки, которые можно рассматривать как средние по генеральной выборке. Для выборочных средних можно найти, используя в качестве средних кларки микроэлементов, доверительные интервалы концентраций этих элементов с коэффициентом доверия $1 - \alpha$. Тогда с вероятностью 95% можно утверждать, что концентрации каждого микроэлемента, связанные в угле с минеральной примесью $C_{\text{мин}}$, будут находиться в заданном доверительном интервале. Эти концентрации будут представлять фоновый уровень микроэлементов в угле. Вправе также утверждать, что содержания микроэлементов, выходящие за границы соответствующих им доверительных интервалов, с этой же вероятностью не принадлежат к фоновым. Такие значения содержаний микроэлементов следует относить к повышенным. Они создаются концентрациями микроэлементов в органической части углей $C_{\text{орг}}$, где их носители — мацералы группы витринита и витринизированная основная масса. Мацералы группы инертинита, как известно, не концентрируют микроэлементы.

Доверительный интервал определяется для среднего значения содержания микроэлемента, выборочное распределение которого является t -распределением Стьюдента с $\nu = n - 1$ степенями свободы. Для наших целей используем лишь правую (большую)

часть симметричного доверительного интервала. В результате получаем функцию, связывающую концентрацию микроэлемента в углях относительно доверительного интервала $\text{Кл} \cdot A^d/100 + t_v(1 - \alpha/2)\sigma/\sqrt{n}$, где σ — стандартное отклонение содержаний микроэлемента по выборке; n — объём выборки. Вероятность того, что интервал $\text{Кл} \cdot A^d/100 + t_v(1 - \alpha/2)\sigma/\sqrt{n}$ покроет истинное значение содержаний микроэлемента, равна $1 - \alpha$. Подчеркнём, что $\text{Кл} \cdot A^d/100 + t_v(1 - \alpha/2)\sigma/\sqrt{n}$ характеризует содержание микроэлемента в кластической минеральной примеси $C_{\text{мин}}$.

Если содержания микроэлемента в ассоциации C_{ac} удовлетворяют условию

$$C_{\text{ac}} \leq \text{Кл} \cdot A^d/100 + t_v(1 - \alpha/2)\sigma/\sqrt{n}, \quad (1)$$

то такой микроэлемент связан с кластической минеральной примесью ($C_{\text{ac}} = C_{\text{мин}}$), а угли будут характеризоваться фоновым уровнем его содержаний. Такие содержания могут варьировать в границах доверительного интервала в зависимости от зольности угля и концентрации микроэлемента в минеральном носителе.

Если имеет место соотношение

$$C_{\text{ac}} > \text{Кл} \cdot A^d/100 + t_v(1 - \alpha/2)\sigma/\sqrt{n}, \quad (2)$$

то микроэлемент связан с органическим веществом. Тогда концентрация микроэлемента в органической части составит

$$C_{\text{орг}} = C_{\text{ac}} - (\text{Кл} \cdot A^d/100 + t_v(1 - \alpha/2)\sigma/\sqrt{n}). \quad (3)$$

Значения $t_v(1 - \alpha/2)$, где $\alpha = 0,05$, снимаются по номограмме [11] в зависимости от объёма выборки. Например, при $n = 30$ значение $t_v(0,975) = 2$, отсюда доверительный интервал равен $\text{Кл} \cdot A^d/100 + 0,364\sigma$. Этот доверительный интервал с вероятностью 95% перекрывает истинные значения содержаний, которые являются, таким образом, фоновыми для оцениваемых углей.

Микроэлементы, содержания которых в угле отвечают условию (2), составляют парагенезис, а уровни этих содержаний в органическом веществе определяются соотношением (3). Концентрации таких микроэлементов в углях должны рассматриваться как повышенные. Микроэлементы ассоциации, содержания которых подчиняются условию (1), в парагенезис не входят и своим присутствием в углях обязаны минеральной примеси. Следует отметить, что на практике фоновые и повышенные уровни концентраций микроэлементов оценивают относительно их кларков. Соответственно, считают,

что содержания микроэлементов, превышающие их кларки, — повышенные, все остальные — кларковые. Соотношения (1)–(3) показывают, что такой способ оценки нельзя признать корректным, так как в группу повышенных включаются микроэлементы с содержаниями, отвечающими соответствующим доверительным интервалам, т.е. кларковых уровней, что нередко приводит к необоснованному завышению редкометального потенциала углей. Более того, этим путём невозможно выделить парагенезисы микроэлементов.

Истинные значения концентраций микроэлементов в органической и минеральной частях должны оцениваться по их содержаниям относительно соответствующих доверительных интервалов. Этим величины $(Kл \cdot A^d / 100 + t_v(1 - \alpha/2)\sigma/\sqrt{n})$ представляют собой критические границы между фоновыми и повышенными содержаниями.

Таким образом, получен теоретически объективный способ дифференциации ассоциации микроэлементов в углях на группу с фоновыми и группу с повышенными содержаниями. Последние представляют парагенезис, который может служить количественной характеристикой редкометального потенциала ископаемых углей. Содержания некоторых микроэлементов могут превышать минимально промышленные значения. Концентрации таких микроэлементов целесообразно считать аномальными. Только такие микроэлементы пригодны для извлечения.

Вычленение парагенезисов микроэлементов из ассоциаций в ископаемых углях рассмотрим на примерах некоторых месторождений Забайкалья (табл. 1). С высоким уровнем доверия можно говорить о двух группах микроэлементов в этих месторождениях. Первую представляют микроэлементы в углях Тарбагатайского месторождения. Угли германиеносные. В них отмечена слабая вкрапленность пирита. Концентрации всех микроэлементов (за исключением Cr) превышают границы доверительных интервалов; следовательно, парагенезис полиэлементный. Например, содержания Ge в органической части в 26 раз выше, чем в минеральной. Лишь V распределён относительно равномерно в минеральной и органической частях. Напротив, Cr связан всецело с кластической минеральной примесью.

Микроэлементы трёх других месторождений составляют вторую группу. Угли без сульфидов. Парагенезисы в углях этих месторождений представлены ограниченными наборами микроэлементов, особенно в углях Мордойского, Харанорского месторождений, в которых содержания Ge в органической части < 1 г/т. Угли Алтайского месторождения характеризуются более широким набором микроэлементов в парагенезисе, соответственно, более высоки в них концентрации Ge.

Полученные парагенетические ряды микроэлементов находятся в хорошем согласии с отмеченной В.М. Гольдшмидтом закономерностью: "...редкие элементы концентрируются как раз в тех типах

Таблица 1. Статистические параметры распределения микроэлементов в углях и их парагенезисы (n = 30)

Элемент	Кларк, г/т, по [10]	Месторождение																			
		Тарбагатайское					Мордойское					Алтанское					Харанорское				
		A ^d /100	C _{ас}	δ	C _{мин}	C _{орг}	A ^d /100	C _{ас}	δ	C _{мин}	C _{орг}	A ^d /100	C _{ас}	δ	C _{мин}	C _{орг}	A ^d /100	C _{ас}	δ	C _{мин}	C _{орг}
Be	7	24,5	1,22	2,1	22,4	2,2	1,57	7,8	—	—	3,6	1,60	5,0	—	—	2,0	1,66	4,2	—	—	
V	130	35,3	1,51	19,5	15,8	7,5	1,58	30,5	—	—	25,5	1,09	36,6	—	—	2,9	1,84	21,4	—	—	
Cr	160	18,2	1,19	24,7	—	1,4	1,41	36,4	—	—	5,3	2,51	47,0	—	—	1,1	1,15	24,1	—	—	
Co	23	19,1	2,26	7,4	11,7	2,2	1,89	8,5	—	—	4,7	1,49	9,3	—	—	7,4	2,88	7,8	—	—	
Ni	95	18,2	1,58	15,2	3,0	3,2	1,78	25,2	—	—	6,2	1,5	27,8	—	—	8,3	1,57	18,0	—	—	
Cu	57	37,0	1,19	7,1	29,9	8,7	1,57	16,3	—	—	27,7	1,17	17,1	—	—	2,8	2,43	12,4	—	—	
Zn	80	41,1	2,46	15,2	25,9	2,3	2,07	22,5	—	—	11,8	1,84	24,7	—	—	—	—	—	—	—	
Pb	20	47,5	1,58	5,5	42,0	1,3	1,33	6,9	—	—	1,2	1,43	8,1	—	—	1,0	1,17	4,7	—	—	
Ga	40	20,3	1,58	8,2	12,1	1,7	1,57	11,5	—	—	9,3	1,68	13,8	—	—	1,8	1,14	7,7	—	—	
Ge	2	35,7	2,85	5,9	29,8	1,3	1,13	2,7	—	—	7,7	1,55	3,6	—	—	1,1	1,14	2,5	—	—	
Mo	2	20,8	1,23	2,7	18,1	2,3	1,58	3,5	—	—	2,4	1,57	3,6	—	—	5,5	1,95	4,7	0,8	—	
W	2	51,4	2,4	5,0	46,4	3,4	1,99	4,4	—	—	20,6	2,92	5,2	15,4	—	—	—	—	—	—	
Парагенезисы		Be, V, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Ga, Ge, Mo, W					Нет					Cu, Ge, W					Mo				

Примечание. C_{ас}, C_{мин}, C_{орг} в г/т.

углей, которые богаты германием” [12, с. 238]. Однако исследователь не показал, как эти элементы распределены между минеральной и органической частями. Теперь можно сформулировать общую закономерность: *ископаемые угли — потенциально редкометалльные, если в ассоциации представлен полиэлементный парагенезис микроэлементов*. И такой парагенезис репрезентативный, так как вычленяется из ассоциации средствами математической статистики.

Рассмотренный способ дифференциации микроэлементов по геохимическим данным может быть использован для оценки потенциальной редкометальности угольных месторождений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ценные и токсичные элементы в товарных углях России: Справочник. М.: Недра, 1996. 240 с.
2. Вистелиус А.Б. // ДАН. 1947. Т. 58. № 7. С. 1455–1457.
3. Ратынский В.М. // Тр. Биохим. лаб. АН СССР. 1946. Т. VIII. С. 183–223.
4. Погребницкий Е.О. // Зап. Ленингр. гор. ин-та. 1969. Т. 35. В. 2. С. 87–103.
5. Металлогения и геохимия угленосных и сланце-содержащих толщ СССР. М.: Наука, 1988. 256 с.
6. Адмакин Л.А. // Кокс и химия. 2015. № 11. С. 2–10.
7. Вернадский В.И. Избр. соч. М.: Изд-во АН СССР, 1954. Т. 1. С. 395–410.
8. Манская С.М., Дроздова Т.В. Геохимия органического вещества. М.: Наука, 1964. 316 с.
9. Given P. // Coal. Sci. 1984. V. 3. P. 252.
10. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 238 с.
11. Дженкинс Г., Ваттс Д. Спектральный анализ и его приложения. М.: Мир, 1971. В. 1. 316 с.
12. Гольдшмидт В.М. Сборник статей по геохимии редких элементов. М.; Л.: ГОНТИ, 1938. 244 с.

THE STATISTICAL SELECTION OF THE PARAGENESIS MICROELEMENTS FROM OF THE ASSOCIATIONS IN FOSSIL COALS

L. A. Admakin, S. G. Parada

Presented by Academician of the RAS G.G. Matishov November 29, 2016

Received October 31, 2016

The statistical relationships characterizing the concentrations of minor elements in the organic part and mineral impurities in fossil coals are allocated. The confidence ranges for these concentrations are calculated. The concentrations of minor elements within the confidence ranges relate to the clarke distributions; those exceeding the upper boundary of the confidence level, to extremely high values.

Keywords: coals, clastic mineral impurity, organic matter, microelements, associations, parageneses, statistical selection parageneses.