

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

МОСКВА

УДК 662.62

© 1999 г. Шпирт М.Я., Середин В.В., Горюнова Н.П.

ФОРМЫ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В УГЛЯХ

Проведены экспериментальные исследования по распределению лантана (легкие редкоземельные элементы РЗЭ) и иттербия (тяжелые РЗЭ) во фракциях различной плотности в редкометальных углях месторождений Приморья, а также выделенных из них гуминовых веществах. При суммировании полученных результатов, а также сведений по свойствам соединений РЗЭ сделан вывод, что в редкометальных углях в отличие от обычных углем РЗЭ концентрируются в органических веществах, в которых содержатся главным образом в виде различных комплексных гуматов, различающихся по устойчивости в щелочных и солянокислых средах.

По содержанию редкоземельных элементов (РЗЭ) угли могут быть разделены на две группы: обычные и редкометальные соответственно с коэффициентом концентрирования меньшим и большим единицы, существенно различающиеся распределением и формами соединений РЗЭ в угольном веществе. В обычных углях РЗЭ сосредоточены главным образом в минеральных веществах.

Средние содержания редкоземельных элементов в углях России существенно меньше их кларков. Например, для иттрия и лантана так называемые коэффициенты концентрирования, т.е. отношение содержаний в рассматриваемом угле к среднему в земной коре, составляют соответственно для углей месторождений Приморья 0,30 и 0,26 [1]. Обычно в качестве первичной характеристики форм соединений микроэлемента в углях используют так называемый коэффициент сродства F , равный отношению содержания элемента во фракции с преобладанием органических веществ к его содержанию во фракции с преобладанием минеральных веществ [2]. Предполагается, что рассматриваемый микроэлемент преимущественно сосредоточен в минеральных веществах углей при $F < 1$, а при $F > 1$ - в органических. Экспериментальные данные изучения распределения РЗЭ в углях с коэффициентами концентрирования, меньшими единицы, показывают, что в них $F < 1$, и на этом основании был сделан вывод, что РЗЭ сосредоточены в углях главным образом в виде неоргани-

Таблица 1

Элементный состав углей 1 и 2

Элемент	Содержание, % на сухую массу	
	уголь 1, A^d - 13,7%	уголь 2, Y - 17,6%
C	61,0	57,2
N	1,04	1,07
S	0,60	0,49
H O	4,83	4,70
	18,8	18,9
Si	5,49	4,61
Ti	0,016	0,084
Al	0,674	2,40
Mn	0,010	0,0136
Mg	0,025	0,211
Ca	0,156	1,091
Na	0,041	0,0264
K	0,356	0,282
La	0,0042	0,0068
Yb	0,0016	0,00075

ческих соединений [2-4], например изоморфных примесей в глинистом веществе или фосфатах.

В последние годы обнаружены угли отдельных месторождений, пластов или участков пластов, в которых содержания как отдельных РЗЭ, так и их суммарное содержание во много раз больше кларков, т.е. коэффициенты концентрирования измеряются величинами > 1 . Найдены угли на пяти месторождениях Приморья и трех месторождениях Кузбасса со средним содержанием РЗЭ 500-1000 г/т и максимальными до 1500-2000 г/т [5 - 7]. Подобные угли могут быть названы "металлоносными" [6, 7] или редкометальными [5]. Такие аномально высокие содержания РЗЭ могли быть обусловлены многими геохимическими факторами, но наиболее вероятным авторам представляется механизм концентрирования в результате сорбции РЗЭ из водных растворов органическим веществом углей, например, гуминовыми веществами на стадии торфонакопления или на буроугольной стадии углефикации.

Косвенное подтверждение этой точки зрения - экспериментальные данные по обнаружению сорбции РЗЭ гуминовыми кислотами, торфом и углем [8, 9]. Вследствие подобного процесса основное количество РЗЭ в углях с их повышенной концентрацией должно быть сосредоточено в органическом веществе, и в частности в гуминовых веществах. С другой стороны, изучение редкоземельных углей методом электронной микроскопии с энергодисперсионной приставкой (SEM-EDX), позволяющей определять элементный состав в выбранной точке, обнаружило собственно аутигенные минералы (фосфаты, алюмофосфаты, фтор и хлоркарбонаты, хлориды, оксиды) РЗЭ в виде высокодисперсных (1-10 мкм) включений. Указанные минералы

отмечаются статистически более часто для "легких" лантаноидов (от La до Eu), чем для "тяжелых" РЗЭ иттриевой группы [5-7]. Типичными представителями легких и тяжелых лантаноидов являются соответственно лантан и иттербий. Цель данной работы состоит в оценке распределения РЗЭ, на примере La и Yb между органическим и минеральным веществами редкоземельных углей и в продуктах, образующихся при извлечении из последних гуминовых веществ. На основе этих и опубликованных в литературе данных предполагается охарактеризовать возможные типы соединений РЗЭ в редкометалльных углях.

В качестве объектов изучения были выбраны бурые угли месторождений Приморья (уголь 1 и 2 соответственно блестящий 1Б и матовый 3Б эоценового и миоценового возраста). Угли этих месторождений существенно отличались друг от друга, в частности по зольности, составу золы и содержанию La и Yb (табл. 1). Для обоих углей коэффициенты концентрирования были больше единицы, равные для лантана - 1,4 и 2,7, а для иттербия - 5,33 и 2,51 соответственно для углей 1 и 2 (табл. 1) при среднем содержании La и Yb в земной коре 30 и 3 г/т. Пробы углей измельчали до крупности < 1 мм и разделяли в органических жидкостях (смеси с различным соотношением толуола и бромформа) на фракции, отличающиеся по плотности. Количественно определяли выходы фракций и их зольность.

Для выделения гуминовых кислот использовали методику, предусмотренную ГОСТ 9517-76. Навески металлоносных углей массой 5 г каждая помещали в колбу, добавляли 1%-ный раствор NaOH (Т : Ж = 1 : 60) и нагревали в течение 2 ч на паровой бане до температуры раствора около 80°C. После охлаждения содержимое колбы центрифугировали в течение 15 мин при частоте вращения 2000 об/мин. Затем раствор декантировали, осадок смешивали с 1%-ным раствором NaOH (Т : Ж = 1 : 20) и вновь центрифугировали. Промытый осадок обрабатывали 1%-ным раствором NaOH и повторяли нагревание и центрифугирование.

Расчет содержаний РЗЭ в гуминовом веществе углей проводили по разнице между их концентрациями в исходных образцах и пробах остаточного угля, полученных после щелочной экстракции гуминовых веществ.

Пробы исходных углей, полученных из них фракций различной плотности, и остаточный уголь после выделения гуминовых кислот перед определенным РЗЭ сушили, дробили до крупности < 0,25 мм.

В исходных углях, фракциях различной плотности из них и остаточном угле, после его промывки водой до нейтральной реакции, фильтрации и сушки до постоянной массы, а также в фильтрате после осаждения гуминовых кислот определяли содержание РЗЭ с помощью нейтронно-активационного анализа.

Следует отметить, что изученные угли резко различались по соотношению La : Yb, которое было существенно выше в угле 2, чем в угле 1 (табл. 1). Коэффициенты сродства для лантана и иттербия равны 1,55 и 2,48 в угле 1 и для иттербия - 1,22 в угле 2 (табл. 2). Согласно этому критерию, т.е. в отличие от углей с концентрациями РЗЭ близким к средним содержаниям, иттербий и лантан "приурочены" к органическим веществам. Более точные представления о характере взаимосвязи микроэлементов с органическими и минеральными веществами углей могут быть получены при использовании вместо коэффициента сродства двух других параметров: приведенной концентрации (Y_{ig}) и степени извлечения (U_{ig}):

$$Y_{ig} = C_{ig}/C_{0i}; \quad (1)$$

$$U_{ig} = Y_{ig}B, \quad (2)$$

где C_{ig} , C_{0i} - содержание i -элемента в g -продукте разделения и в исходном угле; B - выход g -продукта, %.

Таблица 1

Характеристики фракций различной плотности углей 1 и 2

Показатель	Плотность фракций, г/см ³				
	< 1,4	1,4-1,5	1,5-1,6	1,6-1,8	> 1,8
Уголь 1					
Выход фракции, %	79,4	9,3	4,7	3,3	3,3
Зольность, %	9,5	29,6	39,9	54,3	67,3
Содержание минеральных веществ, в долях ед.	0,104	0,326	0,439	0,597	0,74
Содержание La, г/т	42,0	59,5	70,2	49,1	22,7
Приведенная концентрация La	1,0	1,42	1,68	1,17	0,55
Приведенная концентрация La в органических веществах	1,05	1,84	2,50	2,10	-
Степень извлечения La, %	79,4	13,2	7,8	3,8	1,81
Содержание Yb, г/т	14,4	24,0	27,7	24,9	7,1
Приведенная концентрация Yb	0,9	1,5	1,73	1,56	0,44
Приведенная концентрация Yb в органических веществах	0,95	2,16	2,73	3,2	-
Степень извлечения Yb, %	71,5	14,0	8,1	5,1	1,4
Уголь 2					
Выход фракции, %	85,1	6,9	2,7	3,2	2,1
Зольность, %	10,3	23,3	39,1	43,9	58,2
Содержание минеральных веществ, в долях ед.	0,113	0,256	0,43	0,483	0,64
Содержание La, г/т	Н/д	46,6	72,5	68,1	50,3
Приведенная концентрация La	Н/д	0,685	2,54	1,0	0,74
Приведенная концентрация La в органических веществах	Н/д	0,67	3,89	1,24	-
Степень извлечения La, %	Н/д	4,7	6,8	3,2	1,6
Содержание Yb, г/т	7,2	7,9	9,0	7,5	6,0
Приведенная концентрация Yb	0,96	1,05	1,2	1,0	0,79
Приведенная концентрация Yb в органических веществах	1,0	1,14	2,2	1,2	-
Степень извлечения Yb, %	81,6	7,24	3,2	3,2	1,66

Рассматриваемый g-продукт называют "концентратом" i-элемента, если $Y_{ig} > 1$ или его "носителем", если $U_{ig} = 50\%$ [1, 10]. Эти два параметра применялись авторами и при оценке распределения РЗЭ при извлечении из углей 1 и 2 гуминовых веществ и в соотношениях (1) и (2) - C_{ig} , U_{ig} обозначали содержания лантана или иттербия в гуминовых веществах или остаточном угле и их степени извлечения.

Данные по распределению РЗЭ во фракциях различной плотности позволяют сделать с большой вероятностью вывод о том, что в изученных редкометалльных углях органическое вещество является и концентратом, и носителем РЗЭ, так как $Y_{fg} > 1$ и $U_{ig} > 50\%$ во фракциях с преобладающим содержанием органической массы. Так, например, для угля 1 расчет по данным табл. 2 показывает, что извлечение лантана и иттербия во фракции с плотностью $< 1,6$ г/см³, в которой содержание органических веществ составляет около 85%, приведенные концентрации лантана и иттербия 1,07 и 1,02, а степени извлечения этих элементов соответственно ~100 и 94%. При этом для

угля 1 во фракции с плотностью $>1,8 \text{ г/см}^3$, характеризующейся преобладанием минеральных веществ, приведенные концентрации лантана и иттербия 0,55 и 0,44. Следует отметить, что РЗЭ неравномерно распределены в органических веществах углей. Так, органические вещества, сосредоточенные во фракциях с наименьшей плотностью ($< 1,4 \text{ г/см}^3$) являются носителями РЗЭ ($U_{\text{ig}} > 50\%$), но не их концентраторами, так как приведенные концентрации лантана и иттербия < 1 (табл. 2).

Очевидно, концентраторами РЗЭ являются органические вещества со средней плотностью: $1,4-1,8 \text{ г/см}^3$ для La и Yb в угле 1 и в угле 2 для La и Yb соответственно фракции $1,5-1,8$ и $1,4-1,8 \text{ г/см}^3$ (табл. 2). Подобное распределение РЗЭ во фракциях различной плотности редкометалльных углей во многом аналогично распределению германия в зависимости от плотности угольного вещества, обнаруженное многими авторами [1, 2] и объясняемое сосредоточением германия в органических веществах углей.

В связи с этим целесообразно оценить степень обогащения (по сравнению с содержанием РЗЭ в исходных углях) непосредственно органических веществ фракций, отличающихся по плотности, т.е. по соотношениям:

где Y_{ig} , Y_{og} , Y_{Mg} - приведенные концентрации (лантана или иттербия) соответственно для g-фракции, ее органических или минеральных веществ; a_{og} , a_{Mg} — относительные содержания (доли ед.) органических и минеральных веществ в g-фракции. Содержание минеральных веществ можно приближенно рассчитать по зольности по соотношению

где $b_i = 1,1$ в соответствии с составом минеральных веществ изученных углей [10];
- зольность рассматриваемой фракции, %.

В табл. 2 показаны величины a_{Mg} , рассчитанные по (5) для фракций различной плотности углей 1 и 2. Физическими методами, в том числе сепарацией по плотности, нельзя выделить минеральные вещества, не содержащие органических [10], поэтому данные табл. 2 не позволяют точно определить содержания РЗЭ в минеральных веществах углей 1 и 2. В качестве приближенной оценки можно принять приведенные концентрации ($Y_{1,8}$) РЗЭ во фракциях с плотностью большей $1,8 \text{ г/см}^3$, характеризующихся максимальным содержанием минеральных веществ. Поскольку в этих фракциях присутствуют также органические вещества (от 26 до 36%, табл. 2), различающиеся, как было показано выше, приведенными концентрациями больше единицы, $Y_{1,8}$ представляет завышенную оценку приведенных концентраций (Y_{M}) РЗЭ в минеральных веществах углей 1 и 2. Поскольку $Y_{\text{Mg}} < Y_{1,8}$, действительные значения приведенных концентраций лантана и иттербия в органических веществах углей 1 и 2, а также их фракций различной плотности будут больше величин, рассчитанных по (3) и указанных в табл. 2. На основании изложенного, можно дать приблизительную оценку количеств лантана (иттербия), связанных с минеральными веществами изученных углей (U_{M}) по соотношению $U_{\text{M}} < 1,1 A_0 Y_{\text{Mg}}$ (A_0 - зольность исходного угля); доля $U_{\text{M}} < 12,9$ или $11,3$ для лантана и $< 7,7$ или $12,1$ для иттербия соответственно для угля 1 и 2.

Концентрация РЗЭ в органических веществах углей подтверждается также распределением их в процессе извлечения гуминовых веществ (табл. 3). Согласно расчетам (табл. 3), в извлеченных гуминовых веществах для РЗЭ характерны величины $Y_{\text{ig}} > 1$, но значения приведенных концентраций различны: для лантана и иттербия они

Таблица 1

**Распределение РЗЭ в продуктах выделения гуминовых веществ
из углей 1 и 2**

Показатель	Уголь 1		Уголь 2	
	La	Yb	La	Yb
Выход гуминовых веществ, %	13,2	13,2	20,7	20,7
Выход остаточного угля, %	86,8	86,8	79,3	79,3
Гуминовые вещества				
Содержание РЗЭ, г/т	120,5	50,0	158,9	16,9
Приведенная концентрация РЗЭ	2,91	3,10	2,32	2,25
Степень извлечения РЗЭ, %	38,4	40,9	48,0	46,5
Остаточный уголь				
Содержание РЗЭ, г/т	29,5	10,8	44,8	5,0
Приведенная концентрация РЗЭ	0,7	0,675	0,66	0,67
Степень извлечения РЗЭ, %	60,8	58,6	52,2	52,7

составляют 2,91 и 3,1 (уголь 1) или 2,32 и 2,25 (уголь 2). Переход РЗЭ в гуминовые вещества, выделенные из разных образцов, также неодинаков, но это объясняется в значительной степени различным выходом последних.

Следует также отметить, что для угля 1, отличающегося более высоким соотношением легких РЗЭ к тяжелым (табл. 1), характерна большая степень обогащения гуминовых веществ лантаном и иттербием.

В принципе РЗЭ могут быть сосредоточены в органических веществах в виде неорганических соединений (физически сорбированных либо тонко вкрапленных частиц минералов < 5 мкм), или в виде химически связанных с ними.

При взаимодействии с водным раствором NaOH неорганические соединения РЗЭ, в частности лантана и иттербия, либо не разрушаются, либо образуют нерастворимые гидроокиси, т.е. РЗЭ должны были бы переходить в остаточный уголь, а не в раствор гумата натрия. Поскольку, по экспериментальным данным, остаточный уголь обеднен РЗЭ ($Y_{jr} < 1$, табл. 3), можно сделать вывод, что в редкометальных углях содержатся главным образом РЗЭ химически связанные с органическими веществами, а доля их неорганических соединений (собственных минералов и др.) значительно меньше 50%.

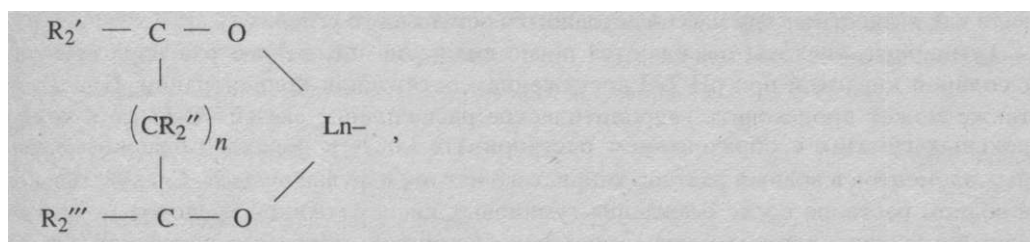
Повышение содержания лантана, иттербия и других РЗЭ в редкоземельных углях могло быть обусловлено их накоплением либо в исходном растительном материале, либо, как указывалось, в результате сорбции. Первый путь представляется не очень вероятным, так как неизвестны классы растений, накапливающие РЗЭ и являющиеся исходным материалом угленакопления. Поскольку в природных растворах концентрация катионов главных минеральных компонентов углей, например железа и алюминия, в сотни раз выше, чем содержание РЗЭ, мало вероятно достижение обнаруженных больших кратностей обогащения углей РЗЭ в результате их физической сорбции. Очевидно, избирательная сорбция, приводящая к их преимущественному

накоплению в органических веществах, может быть обусловлена взаимодействиями, приводящими к образованию химических соединений РЗЭ с последними.

В литературе [11, 12] описаны разнообразные классы химических соединений РЗЭ с органическими лигандами: карбонильными, д-алкильными, д-арильными, диеновыми, меркаптидными, порфириновыми, карбоксильными и др.

Следует отметить, что эти соединения¹, основанные (в зависимости от класса) на связях Ln-C, Ln-S или Ln-O-C (Ln - редкоземельный элемент), различаются термической устойчивостью, температурами плавления и сублимации, растворимостью в органических реагентах. Указывается, например, что РЗЭ образуют наиболее прочные комплексы с лигандами, в которых донором электронов является кислород. Однако практически только некоторые соединения редкоземельных элементов с органическими лигандами со связями Ln-O-C гидролитически устойчивы.

При сопоставлении описанных в литературе методик синтеза подобных соединений и геохимической обстановки, сопровождавшей контактирование природных растворов, содержащих соединения редкоземельных элементов, с торфяной или угольной залежью, можно сделать вывод, что наиболее вероятно образование химических соединений органических веществ углей с редкоземельными элементами типа комплексных гуматов с системой связей



где $n = 0$ или 1 .

Очевидно, устойчивость этих связей, например в кислой или щелочной среде, во многом будет определяться строением радикалов R' , R'' и R''' . Так, по экспериментальным данным, устойчивость смешанных комплексов с системой связей $X_m - Ln - (O - C - OR)_p$, где X , R - неорганический и органический радикалы, а величины p , t зависят от заряда Ln , определяется в значительной степени химическим строением R [11, 12].

Поскольку в гуматных комплексах $n = 0$ или $n = 1$, во взаимодействии с РЗЭ могут вступать только функциональные группы (OH , $COOH$, $C=O$), расположенные в молекуле "близко" друг к другу. Действительно, изучение сорбции РЗЭ на образце низкосолевого бурого угля из Болгарии ("ксилена") показало, что его максимальная сорбционная способность составила 0,4 мг-экв/г [9]. Авторы этой работы не приводят суммарного содержания в этом угле фенольных и гидроксильных групп, но на основании общих сведений о составе бурых углей можно предположить, что это величина 4 мг-экв/г. Следовательно, даже при максимальной сорбционной способности во взаимодействие с каждым РЗЭ вступает не более 10% всего количества кислорода, являющегося донором электронной пары при образовании этих комплексов. Это подтверждает наше предположение о том, что в комплексе величина n не может быть больше единицы. Поскольку устойчивость комплексов РЗЭ с органическим веществ-

¹ По мнению авторов, в угле маловероятно содержание каких-либо индивидуальных органических соединений РЗЭ, так как в противном случае они могли бы извлекаться органическими растворителями. Тот или иной из перечисленных классов указывает, за счет какого типа связей редкоземельный элемент сосредоточен в макромолекулах органических веществ углей.

вом угля неодинакова, при действии водного раствора NaOH может происходить гидролиз наименее устойчивых из них с образованием нерастворимых в щелочах гидроксидов, переходящих в остаточный уголь. Следует отметить, что органические вещества углей отличаются нерегулярным строением, т.е. в их составе могут находиться комплексные гуматы редкоземельных элементов с радикалами R', R'' и R''' различного строения, некоторые из которых могут быть нерастворимы в водном растворе NaOH, поэтому некоторое количество РЗЭ может содержаться в виде гуматных комплексов, не извлеченных в условиях опыта в щелочной раствор.

Следовательно, наблюдавшиеся в эксперименте степени перехода РЗЭ в гуминовые вещества определяют только минимальные количества РЗЭ в органических веществах изученных углей, содержащихся в виде комплексов указанного типа. Очевидно, содержание РЗЭ в остаточном угле пропорционально суммарному содержанию в исходном угле его неорганических соединений и части химически связанных с органической массой, которые могут гидролизироваться в растворе NaOH или могут быть сосредоточены в органических веществах, не образующих растворимые гуматы натрия в условиях эксперимента.

Массу гуминовых веществ, включающих гуминовые и фульвокислоты, рассчитывали как разность между массой исходного и остаточного углей.

Гуминовые кислоты осаждаются после смешения щелочного раствора гуматов с соляной кислотой при pH 2-3 достижением остаточной концентрации. При этом также может происходить гидролитическое расщепление связей -C-O-Ln в комплексных гуматах с образованием растворимых LnCl_3 и переходом редкоземельных элементов в водный раствор хлористого натрия и фульвокислот. Следовательно, в водном растворе после осаждения гуминовых кислот соляной кислотой могут содержаться как хлориды редкоземельных элементов, образовавшиеся после частичного разрушения их комплексных гуматов, сосредоточенных в щелочном гуматном растворе, так и их комплексы с фульвокислотами, устойчивые в кислой среде. С другой стороны, редкоземельные элементы, переходящие в осадок гуминовых кислот, содержатся в них в виде наиболее устойчивых комплексных гуматов, не разлагающихся в щелочной и кислых средах.

Однако не представилось возможности вследствие аналитических трудностей точно оценить распределение РЗЭ, сосредоточенных в виде комплексных гуматов, извлеченных в щелочной раствор, устойчивых и неустойчивых в солянокислых средах или входящих в состав фульвокислот.

По ориентировочной оценке, не менее 70% количества РЗЭ в гуминовых веществах, извлекаемых щелочью, сосредоточено в фульвокислотах и в виде комплексных гуматов, разлагающихся под действием соляной кислоты.

Суммируя экспериментальный материал настоящей статьи и данные, опубликованные в литературе [2, 7], можно сделать вывод о следующем распределении в редкометалльных углях РЗЭ между группами их соединений (от их общего содержания): не более 10-20% в виде собственных минералов; 1-2% в виде изоморфных примесей в минеральном веществе углей; 38—48% в виде комплексных гуматов, переходящих в раствор при щелочной обработке углей, и около 40% в виде комплексных гуматов, гидролизующихся в щелочи или сосредоточенных в органическом веществе, не извлекаемом при щелочной обработке.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 96-05-65 433).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клер В.Р., Шпирт М.Я., Ненахова В.Ф. и др. Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР. М.: Наука, 1988. 256 с.
2. Юровский А.З. Минеральные компоненты твердых горючих ископаемых. М.: Недра, 1968. 214с.
3. Finkelman R. Organic Geochemistry. N.Y.: Plenum Press, 1993. P. 593.
4. Valkovic V. Trace Elements in Coal, CRC Press. Inc. Boca Ratan. 1983. 285 p.
5. Середин В.В., Шпирт М.Я., Чистов Л.Б. Редкометалльные угли Сибири и Дальнего Востока: Тез. докл. Междунар. конф. "Редкоземельные металлы". Красноярск, 1995. С. 47.
6. Seredin V.V., Shpirt M.Ja. Coal Science // Proceed of 8th Intern. Conf. on Coal Science. Elsevier, 1995. V. 2. P. 1649.
7. Seredin V.V. // Intern. Coal Geology. 1996. V. 30. № 1-2. P. 101.
8. Szalay A. //Geochim. Cosmochim. Acta. 1964. V. 31. P. 1.
9. Eskenazy G.M., Chakarova I.S. Coal Science // Proceed of 8th Intern. Conf. on Coal Science. Elsevier, 1995. V. 1.P. 179.
10. Шпирт М.Я. //ХТТ. 1998. № 4. С. 3.
11. Бочкарев М.Н., Калинина Г.С., Бочкарев Л.И. // Успехи химии. 1985. Вып. 5. С. 1362.
12. Вязанкин Н.С., Щелоков Р.Н., Круглая О.А. // Методы элементоорганической химии. Переходные металлы. Лантаноиды и актиноиды. М.: Химия, 1974. Кн. 2. С. 905.

Институт горючих ископаемых
Институт геологии рудных
месторождений, петрографии, минералогии
и геохимии РАН

Поступила
09.12.98