

# Применение рентгенофлуоресцентного метода анализа для исследования состава угля и золы

А. Г. Ревенко, д.т.н.<sup>1</sup>, Г. В. Пашкова, к.х.н.<sup>1</sup>

УДК 543.427.4:543.68

В представленном обзоре кратко рассмотрены достижения в разработке аппаратуры для проведения рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), способы подготовки проб, взаимные влияния элементов, а также приведены примеры применения РФА для определения элементного состава углей и зол различного происхождения. Отдельное внимание уделено варианту РФА с полным внешним отражением.

**Ключевые слова:** рентгенофлуоресцентный анализ, элементный состав, уголь и зола

## Введение

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) в настоящее время широко используется для определения содержания элементов в различных природных материалах [1, 2]. В ряде работ рассмотрены возможности РФА при исследовании каменного угля [3–6]. Каменный уголь – это твердое полезное ископаемое черного цвета. Формируется из остатков растительной органики, которая под действием высокого давления и других факторов окружающей среды преобразуется в породу. Каменный уголь почти полностью состоит из углерода (80–90%), кислорода (1,5–30%), а также водорода (2,5–5,7%), серы (0–4%) и азота (1–3%). Практически все химические элементы в угле входят в состав органических и неорганических соединений. Различают бурый, каменный уголь и антрацит. Наряду с графитом и тальком антрацит считается конечным продуктом метаморфизма угля. В настоящее время уголь является одним из важных источников энергии. Качество угля определяется такими параметрами, как калорийность, зольность и содержание токсичных элементов. В последнее время возрастает роль содержания некоторых редких элементов.

Исследование химического состава углей актуально для оценки их качества, влияния на шлакообразование, прогноза вредного воздействия на окружающую среду токсичных элементов, образующихся при сжигании топлива. Важно знать состав при исследовании применения золы в качестве добавки в почву, а также при оценке экономической целесообразности использования содержащихся в золе углей полезных элементов.

Сегодня применение метода РФА для решения разнообразных проблем, связанных с технологическими процессами сжигания и переработки каменного угля, стало обычным делом. В публикациях за последние годы пользователи метода не считают нужным приводить в статьях даже минимум информации о деталях применения рентгеновских спектрометров для решения конкретной задачи. Эта тенденция, по нашему мнению, частично объясняется тем, что число пользователей РФА, имеющих современные рентгеновские спектрометры, существенно превышает число специалистов, владеющих теоретическими основами рентгеноспектрального метода анализа. Специфическую информацию, связанную с особенностями организации анализа именно угля, можно найти лишь в публикациях конца прошлого века. Некоторые из этих работ обсуждаются в обзорах [5, 6] и монографии [2].

В представленном обзоре кратко рассмотрены аппаратура для проведения РФА, способы подготовки

<sup>1</sup> Институт земной коры СО РАН, Иркутск, Россия, xray@crust.irk.ru.

проб к анализу, взаимные влияния элементов, а также приведены примеры применения РФА для решения различных задач.

## Аппаратура для проведения РФА

Для последнего периода характерно бурное развитие отдельных вариантов РФА. Стало обычным применение достижений в развитии капиллярной оптики в новых моделях спектрометров РФА (поликапиллярные линзы и полуплинзы М. А. Кумахова в качестве коллимирующих систем) [7–9]. Это находит применение в случае рентгенофлуоресцентного определения некоторых элементов в отдельных включениях геологических образцов при изучении проблемы генезиса угля. Динамичное развитие характерно для детекторов с термоэлектрическим охлаждением [8, 10–12], варианта РФА с полным внешним отражением (РФА ПВО, TXRF) [8, 13–16]. При исследовании разнообразных материалов в полевых условиях широко применяются удобные портативные энергодисперсионные рентгенофлуоресцентные спектрометры [8, 12, 17–19]. Массовое производство портативных спектрометров стало возможным после усовершенствования детекторов с термоэлектрическим охлаждением: кремний дрейфовых детекторов (silicon drift detectors, SDD) и PIN-диодов. Найдены решения технологических проблем, связанных с выпуском небольших маломощных рентгеновских трубок с воздушным охлаждением [20]. Методические особенности РФА с возбуждением флуоресценции синхротронным излучением (СИРФА, SRXRF) обсуждены в работах [8, 9]. Использование возможностей современной рентгеноспектральной аппаратуры позволяет получать уникальные данные. Отдельные модели рентгеновских спектрометров оснащены специальными элементами (фильтры первичного излучения, поляризаторы, вторичные излучатели и др.), с помощью которых можно варьировать спектральное распределение первичного излучения рентгеновских трубок [21]. Это позволяет в 2–3 раза улучшать метрологические характеристики предлагаемых методик РФА конкретных материалов.

Для рутинного анализа в большинстве случаев используются энергодисперсионные (ЭДРФА, EDXRF) и волнодисперсионные (ВДРФА, WDXRF) серийные спектрометры.

Энергодисперсионный вариант метода РФА предлагает несколько уникальных преимуществ в сравнении с ВДРФА:

- одновременное определение большой группы элементов;

- возможность определения содержаний в широком диапазоне концентраций, приблизительно от 0,0001–0,001 до 100%;
- простая и быстрая пробоподготовка, особенно при проведении качественного анализа;
- стоимость оборудования существенно ниже, чем у обычного спектрометра для ВДРФА, особенно когда для возбуждения вместо рентгеновской трубки используется радиоизотоп. Последний фактор потерял свою актуальность в связи с выпуском миниатюрных маломощных рентгеновских трубок с воздушным охлаждением.

Одна из первых работ по применению РФА для определения содержаний Ge в угле и угольной золе выполнена одним из классиков РФА W. J. Campbell в соавторстве с H. F. Carl (опубликована в журнале *Analytical Chemistry* в 1957 году [22]) на сканирующем рентгеновском спектрометре. В большинстве пионерских работ, в которых оценивались возможности РФА для оценки характеристик угля и золы, применяли вариант ЭДРФА [23–29].

Для энергодисперсионных спектрометров спектральное разрешение определяется разрешением по энергии детектора. Для волновых спектрометров спектральное разрешение зависит от параметров используемых первичного и вторичного коллиматоров, от межплоскостного расстояния кристалла анализатора, от рентгеновской оптики (типа фокусировки). Энергетическое разрешение детектора, хотя и важно, но не является определяющим. В настоящее время спектральное разрешение ЭД-спектрометров несколько лучше по сравнению с ВД-спектрометрами в коротковолновой области рентгеновского спектра. В области средних длин волн и особенно в длинноволновой области ВД-спектрометры обеспечивают лучшее разрешение. Практические рекомендации по выбору оптимальных условий возбуждения и регистрации излучения аналитических линий можно найти в монографиях [1, 2, 8, 10, 16, 19].

## Подготовка проб к РФА

При исследовании химического состава угля методом РФА используют излучатели, приготовленные как непосредственно из измельченного порошка угля, так и предварительно озоленный материал угля. Уголь является неоднородным материалом, поэтому для получения приемлемой правильно-сти важно, чтобы материал для анализа был измельчен до размера частиц, по крайней мере, – 200 меш. Для получения толщины слоя материала, обеспечивающей «насыщенный» слой для коротковолнового

излучения, при использовании неозоленного материала необходим сравнительно толстый слой (до 3 и более см). Прессование таблеток такой толщины требует предварительного введения в пробу связующего материала (вакса, крахмал, борная кислота). Чтобы существенно ослабить влияние так называемых матричных эффектов, введенный в пробу связующий материал должен иметь более высокое значение массовых коэффициентов поглощения.

Еще одна проблема связана с тем, что неозоленный уголь содержит большое количество летучих органических веществ и он может дегазироваться в вакууме в течение длительного времени. Это увеличивает время откачки до приемлемого вакуума после загрузки в спектрометр свежеспрессованных таблеток. Авторы руководства [2] рекомендуют в этом случае анализировать пробы угля с использованием гелиевого тракта.

В случае анализа озоленных проб задача определения содержания примесных элементов в некоторой степени облегчается (предварительное концентрирование определяется зольностью угля). Кроме этого, в ряде случаев для аналитиков исходным материалом является именно зола (зола работающих ТЭЦ, зола отвалов). Эффективным решением на этапе приготовления зольного материала к РФА может быть стандартная процедура сплавления пробы с флюсом. При выборе флюса рекомендуется обращать внимание на предварительные данные о химическом составе золы. Тетраборат или метаборат лития выбирают в зависимости от содержания  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , а также  $CaO$ .

Согласно ГОСТ 32984-2014 (ISO/TS 13605:2012) при определении макро- и микроэлементов в золе методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии анализируемую пробу твердого топлива озоляют в стандартных условиях при температуре  $(815 \pm 10)$  °С. Зола, полученные в других или неизвестных условиях (например, уносы, шламы), прокачивают до постоянной массы в стандартных условиях. Зола сплавляют с флюсами на основе боратов лития до полной гомогенизации расплава. Стандарт распространяется на каменные и бурые угли, лигниты, антрациты, горючие сланцы, кокс, торф, топливные брикеты, твердые продукты обогащения, переработки и сжигания твердого топлива, включая золу уноса, шламы и золу котельных установок. Пределы применимости рентгенофлуоресцентного метода определения химического состава золы твердого топлива составляют:  $SiO_2$  5–100%,  $Al_2O_3$  5–80%,  $Fe_2O_3$  0,1–25%,  $CaO$  0,05–60%,  $MnO$  0,05–25%,  $Na_2O$  0,05–5%,  $TiO_2$  0,05–5%,  $Mn_3O_4$  0,005–5%,

$P_2O_5$  0,01–5%,  $SO_3$  0,05–25%,  $BaO$  0,01–1%,  $SrO$  0,01–1%,  $ZnO$  0,005–1%.

В работе [30] описано определение содержаний Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn и Fe в отходах угольной электростанции методом РФА с использованием двух процедур пробоподготовки: сплавление со смесью боратов лития и прессование на подложке из борной кислоты. Различия между результатами РФА для образцов, приготовленных прессованием и сплавлением составляют от 2 до 33%. Измельчение до размера частиц менее 0,050 мм позволяет снизить погрешность при анализе прессованных образцов. Метод прессования приемлем для классификации отходов перед переработкой, в то время как способ сплавления предпочтителен, если необходимо определение элементов с высокой точностью.

Известно, что сплавление материала пробы с флюсом – оптимальный способ пробоподготовки для определения основных оксидов. Однако при сплавлении теряется часть серы, многократное разбавление образца флюсом ухудшает чувствительность определения микроэлементов. В работе [31] рассмотрено одновременное определение содержания в золе уноса и золошлаковой смеси основных компонентов и микроэлементов (Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba и Pb) методом РФА из прессованных излучателей. Погрешности определения основных компонентов пробы изменялись от 1 до 11% и достигали 10–28% при определении микроэлементов. Показано, что точность результатов, в основном, зависит от неоднородности фазового состава материала.

## Взаимные влияния элементов

При разработке методики РФА образцов угля и угольной золы необходимо оценить взаимные влияния элементов (влияние поглощения-подвозбуждения) и при необходимости выбрать вариант их учета. На практике эта проблема может быть решена на предварительной стадии с помощью вычисления теоретических интенсивностей аналитических линий определяемых элементов. Физические основы такого подхода разработаны в работах Н. Ф. Лосева, Г. В. Павлинского и др. [32, 33]. Ранее взаимные влияния элементов оценивали с использованием теоретических интенсивностей аналитических линий основных элементов в горных породах различного состава и технологических материалах [1]. Возможности применения ЭВМ на стадии разработки методик анализа конкретных продуктов в полной мере начали использовать в 70-е годы прошлого века. В работе [5] выполнена теоретическая оценка

взаимных влияний элементов для образцов золы растительных материалов и угля. Результаты выполненных оценок влияния химического состава проб на удельные интенсивности аналитических линий  $I^{rel}$  ряда элементов для золы растений и угля позволяют судить о величине взаимных влияний элементов, а также подбирать стандартные образцы для градуировки методик при использовании конкретного способа анализа. В табл. 1 представлены выполненные в настоящей работе оценки относительных удельных интенсивностей некоторых аналитических линий и когерентно и некогерентно рассеянного излучения  $RhK\alpha$ -линии для отдельных образцов золы угля, выбранных из опубликованных работ. Выбирались образцы с крайними значениями основных элементов. В табл. 2 приведены диапазоны изменения содержаний основных элементов в образцах золы угля, использованных в настоящей работе и в [5]. Видно, что эти диапазоны в настоящей работе существенно шире тех, для которых выполнены оценки в работе [5].

Расчеты теоретических интенсивностей выполнены с использованием программы, разработанной А. Л. Финкельштейном и В. П. Афониним [34]. Используемый в этой программе алгоритм, учитывает вклад эффектов избирательного возбуждения второго и третьего порядка и дополнительный вклад рассеянного излучения атомов анализируемого образца. Для расчета относительных интенсивностей всех аналитических линий был использован СО СГД-1А. Рассчитанные интенсивности аналитических линий были нормированы

**Таблица 1.** Относительные удельные интенсивности аналитических линий  $I^{rel}$  для образцов золы угля (Rh-анод, 50 кВ)

Образец	SiK $_{\alpha 1}$	CaK $_{\alpha 1}$	FeK $_{\alpha 1}$	NiK $_{\alpha 1}$	$I_{ког}$	$I_{нког}$
ЗУК	1,156	1,202	1,014	1,140	1,156	1,050
ЗУА	1,001	1,004	1,247	1,399	1,491	1,274
А	0,961	1,059	0,911	0,840	0,835	0,905
J1	0,965	0,981	1,206	1,463	1,564	1,325
J2	0,941	1,010	1,160	1,234	1,279	1,155
CZ	0,929	0,987	1,200	1,412	1,498	1,286
PH	1,118	<b>0,678</b>	0,731	0,901	0,938	1,019
RH	<b>1,335</b>	0,807	0,990	1,275	1,376	1,241
2773	1,054	1,000	<b>0,886</b>	1,048	1,006	1,009
2775	1,021	0,958	1,333	1,651	1,699	1,386
2776	0,954	0,993	1,208	1,205	1,208	1,105
2778	0,954	0,972	1,248	1,431	1,490	1,232
2780	0,908	1,203	1,045	0,572	0,524	0,699
2782	0,899	1,191	0,978	<b>0,561</b>	<b>0,515</b>	<b>0,698</b>
3S	1,034	<b>1,286</b>	1,678	2,161	2,403	1,620
8S	1,029	0,993	1,436	1,745	1,922	1,488
2S	0,928	1,089	1,674	<b>2,231</b>	<b>2,536</b>	<b>1,787</b>
18S	1,038	1,169	1,201	1,507	1,618	1,294
3023	<b>0,683</b>	0,931	<b>1,364</b>	1,781	2,002	1,569
2844	0,980	1,012	0,974	1,133	1,197	1,127
3003	0,922	1,053	1,131	0,909	0,900	0,927

на отношение концентраций  $C_{обр}/C_{СГД-1А}$ , где  $C_{обр}$  и  $C_{СГД-1А}$  – концентрации определяемого элемента в образце и СО СГД-1А, соответственно.

В табл. 1 жирным шрифтом отмечены минимальные и максимальные значения  $I^{rel}$  для данного набора образцов. Эти данные показывают, что при одинаковых содержаниях определяемых элементов относительные интенсивности аналитических линий могут отличаться в 1,5–2 раза (FeK $_{\alpha 1}$ , SiK $_{\alpha 1}$  и CaK $_{\alpha 1}$ ) и в пять раз для NiK $_{\alpha 1}$  и когерентно

**Таблица 2.** Диапазоны изменения содержаний основных элементов (в %)

Данные для расчета	Na $_2$ O	MgO	Al $_2$ O $_3$	SiO $_2$	P $_2$ O $_5$	SO $_3$	K $_2$ O	CaO	TiO $_2$	Fe $_2$ O $_3$	
[5]	min	0,15	0,68	6,8	35,8	0,06	0,2	0,5	1,5	0,35	5,5
	max	0,42	2,5	28,4	58,7	0,53	1,1	2,35	20,9	1,3	13,4
Наст. работа	min	0,1	0,3	2,0	27,1	0,01	0,1	0,07	0,1	0,16	0,3
	max	5,6	6,7	32	79,1	10,6	6,4	24,1	21,9	4,15	46,4

и некогерентно рассеянного излучения RhK $\alpha$ -линии. Видно также, что использование способа стандарта фона (нормировка на интенсивность когерентно или некогерентно рассеянного излучения RhK $\alpha$ -линии) не позволит устранить влияние матричных эффектов.

## Особенности применения РФА ПВО

Применение варианта метода РФА с полным внешним отражением для элементного анализа углей встречается значительно реже. Это отмечено также в работе [15]. Основное отличие РФА ПВО от классического РФА заключается в том, что монохроматический пучок первичного рентгеновского излучения под очень малым углом ( $\sim 0,1^\circ$ ) падает на подложку-отражатель, на которую нанесена в виде тонкого слоя анализируемая проба [13-16]. Содержания элементов определяют, как правило, способом внутреннего стандарта.

В связи с тем, что переводение угля в раствор достаточно трудоемкая процедура, представляет интерес процедура прямого анализа угля из порошковой пробы [35-41]. Для этого часто используется приготовление проб в виде суспензий. Твердые образцы измельчают до размера частиц менее 10 мкм, отбирают навеску 10-50 мг, суспензируют ее в жидкости (воде, кислоте, растворе ПАВ и др.), и добавляют внутренний стандарт. После тщательной гомогенизации отбирают аликвоту 2-10 мкл, которую наносят на подложку-отражатель и высушивают. Поскольку при РФА ПВО измеряют сухой остаток малой аликвоты, отобранной из суспензии, важно приготовить однородную тонкодисперсную суспензию с равномерно распределенным раствором внутреннего стандарта. Уголь – неоднородный материал со сложным минеральным составом, поэтому необходимо учитывать представительность пробы при анализе малых количеств вещества [36].

В работах Н. В. Алова и П. Ю. Шаранова [37-41] оптимизированы условия приготовления суспензий и описаны методические подходы при анализе каменного угля, каменноугольного и нефтяного кокса методом РФА ПВО. В работе [38] описана методика совместного определения элементного состава и зольности угольных материалов вариантом РФА ПВО. Анализ осуществляется в водных суспензиях с добавлением ПАВ Triton X-100 (концентрация ПАВ в конечном растворе 0,01%) без предварительного разложения образца. В качестве внутреннего стандарта используется Ga, определяемые элементы – Al, Si, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn,

Sr, Ba, Pb. Установлено, что значимым источником погрешности является седиментация суспензии образца, происходящая в промежутке времени между приготовлением суспензии и отбором образца на подложку-отражатель, особенно в случае анализа образцов с неоднородной плотностью частиц (каменноугольного кокса). Для повышения седиментационной устойчивости суспензий для РФА ПВО предложено использовать в качестве дисперсионной среды неводные жидкости с высокой вязкостью (глицерин и этиленгликоль) [40]. Показано, что повторяемость анализа составляет  $\sim 5-10\%$  в случае неводных суспензий и  $10-20\%$  в случае водных. Работа с глицерином по сравнению с этиленгликолем затруднена вследствие его высокой вязкости, поэтому рекомендовано использовать этиленгликоль для приготовления суспензий [39].

Применение РФА ПВО для определения элементного состава золы различного происхождения описано в работах [42-46]. Например, А. К. Detcheva и др. [44] применили РФА ПВО для определения Cl, Ca, K, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Ba and Pb в золе угольных электростанций Болгарии. Предварительно доизмельченные пробы готовили в виде суспензий на основе ПАВ Triton X-114. В работе [46] продемонстрированы возможности РФА ПВО при определении K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr и Pb в образцах летучей золы после сжигания бытовых отходов. Зола анализировали в виде растворов после разложения в микроволновой печи и в виде суспензий. Показано, что определение Cu, Zn, Rb и Pb возможно в водных суспензиях без дополнительного измельчения проб и разложения. Для определения K, Ca, Mn и Sr в качестве дисперсионной среды рекомендуется использовать 1%-ный раствор азотной кислоты. Дополнительное измельчение или разложение золы необходимо только при определении Ti и Fe.

## Практические примеры применения РФА

Перечень необходимых основных, второстепенных элементов и микроэлементов, содержание которых обычно определяется в пробах каменного угля, а также золы угля и кокса, приведен в табл. 3. За основу принята таблица из [2], дополненная нами после знакомства с работами по этой тематике.

Во многих работах авторы предлагают различные варианты определения зольности и калорийности угля по интенсивностям флуоресцентного излучения некоторых элементов и рассеянного на образце характеристического излучения источника

**Таблица 3.** Элементы, определяемые в каменном угле, коксе и золе угля

Основные элементы	Na <sub>2</sub> O, MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , SO <sub>3</sub> , Cl, K <sub>2</sub> O, CaO, TiO <sub>2</sub> , MnO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Микроэлементы	V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Ba, Pb
Микроэлементы, о которых иногда требуется информация	Sc, Ga, Ge, Br, Rb, Y, Zr, Nb, Mo, In, Sn, Sb, Cs, La, Ce, Nd, W, Bi, Th, U
Представляющие интерес элементы, не определяемые РФА	Hg, Se, F – улетучиваются в процессе озонения. Содержания Tl, Cd, Te, Ag, B, Be и большинства РЗЭ чаще всего ниже предела обнаружения РФА

(радиоизотопа или рентгеновской трубки), применяя ЭДРФА [47–58] и ВДРФА [59–67]. Так, в работе С. Д. Панькова и др. [67] изложены результаты разработки методики комплексного РФА каменного угля. Методика включала регистрацию интенсивностей рентгеновского излучения углерода, алюминия, кремния, кальция, хрома, железа и рассеянного когерентно и некогерентно первичного излучения родия (анод рентгеновской трубки). Это позволило определять содержания С, СаО, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, зольность и калорийность угля. Разработанная методика расширила потенциальные возможности применения РФА для контроля процессов производства глинозема.

Количество определяемых элементов зависит от задачи исследования, используемой аппаратуры, выбранного способа подготовки и химического состава проб. В табл. 4 приведены некоторые данные о работах, опубликованных авторами из России в последнее десятилетие, в которых метод РФА используется для решения различных задач. Помимо использования РФА для определения валового состава проб, возможно определение валентного состояния серы и железа в угольных концентратах и золах [75]. Так, для оценки валентного состояния серы используется сателлит SKβ'; соотношение содержания двухвалентного и общего железа измеряется по отношениям интенсивностей линии FeKβ<sub>5</sub> и сателлита FeKβ' к интенсивности линии FeKβ<sub>1,3</sub>.

Отметим здесь дополнительно работы авторов, в которых с использованием ЭДРФА [79–86] или ВДРФА [5, 61, 70] определялись содержания либо отдельных элементов, или большого набора элементов в угле или золе. Для учета матричных эффектов в ряде работ применяли варианты способа стандарта фона [5, 26, 27, 50, 59, 70, 86–88], добавок [89], эмпирические регрессионные уравнения [55] и способ фундаментальных параметров [90–93].

На сегодняшний день известно, что угли можно рассматривать как источник ряда элементов, таких как Ge, Ga, U, V, Se, редкоземельные элементы (РЗЭ),

Y, Sc, Nb, Au, Ag, элементы платиновой группы и Re, а также некоторые неблагородные металлы, такие как Al и Mg [94]. Ряд работ посвящен изучению распределения этих элементов, особенно РЗЭ, в углях, угольных золах и угольных отходах, а также возможностей их извлечения передовыми методами [95].

Для оценки возможностей использования углей или вмещающих пород угольного бассейна для комплексного использования и совместной добычи необходимы геохимические исследования. Например, в работе [77] с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра с волновой дисперсией показано, что угли Иркутского бассейна могут быть перспективны для извлечения ценных элементов, таких как Y, Ni и Ge. При геохимических исследованиях углей выявлено слабое обогащение Y, со средней концентрацией в 2–3 раза выше, чем в среднем мировом угле, повышенные концентрации Ni (в углях Арансахойского месторождения), которые превышают среднемировые значения для углей в 15 раз, слабое обогащение Ge (Арансахойское месторождение), примерно в два раза выше среднемирового значения для угля. Также выявлены повышенные, относительно мирового уровня в угле, концентрации потенциально опасных элементов, таких как F, Th, Pb, что необходимо учитывать при эксплуатации.

Довольно большое количество исследований посвящено анализу золошлаковых отходов (ЗШО). Объем накопленных в России ЗШО приближается к 2 млрд т, размещенных на территориях более чем 22 тыс. га. Известно, что ЗШО содержат промышленно значимые количества ценных компонентов и могут быть источником As, Be, Bi, Co, Ge, Hf, Nb, Se, Sr, Te, Tl, Y, Al, Cd, Ga, Fe, Mo, Ti, V, Zn, Au, платиноидов и редкоземельных элементов. Например, Шамрай Е. И. и др. [72] определяли методом РФА содержания основных компонентов золошлаковых фракций на различных стадиях переработки и предложили схему разделения золошлаковых отходов на различные минеральные фракции.

Таблица 4. Примеры исследований, выполненные с привлечением метода РФА

Объект анализа	Цель работы	Аналиты	Спектрометр, подготовка проб	Ссылка, год
Горючие сланцы и зольные продукты их сгорания	Изучение горючих сланцев с территории Татарстана и Ульяновской области	Na <sub>2</sub> O, MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O, CaO, TiO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ЭДРФА (Shimadzu EDX-720P)	[68] 2014
Бурые угли Назаровского месторождения	Изучение фазового и элементного состава золообразующих соединений бурых углей	MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> , CaO, TiO <sub>2</sub> , MnO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cu, La	ВДРФА (ARL Advant'X)	[69] 2014
Уголь, зола угля, технологические образцы	Оценка возможности извлечения U в угле Монголии и продуктах его сжигания	U	ВДРФА (S8 Tiger) 5 г пробы + 1 г воска прессовали при усилии 10 т	[70] 2014
Зола	Сравнение стандартных методов определения химического состава золы углей	Na <sub>2</sub> O, MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , SO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O, CaO, TiO <sub>2</sub> , Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Сплавление золы с боратами лития	[71] 2015
Золы уноса, собранные с фильтров, золошлаковые смеси	Экспрессное одновременное определение основных компонентов и микроэлементов	Na <sub>2</sub> O, MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , K <sub>2</sub> O, CaO, TiO <sub>2</sub> , MnO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , S, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Pb	ВДРФА (S4 Pioneer) 0,7 г пробы + 0,3 г воска прессовали на подложке из борной кислоты при усилии 14 т	[31] 2017
Золоотвалы	Комплексная переработка отходов предприятий энергетики Приморского края	Основные компоненты	ЭДРФА (Shimadzu EDX 800 HS)	[72] 2017
Отходы угольных электростанций	Сравнение способов подготовки проб при анализе продуктов сжигания углей	Na <sub>2</sub> O, MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , S, K <sub>2</sub> O, CaO, TiO <sub>2</sub> , MnO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ВДРФА (S4 Pioneer) Сплавление и прессование	[30] 2019
Бурые угли	Особенности состава углей Мугунского месторождения	MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , K <sub>2</sub> O, CaO, TiO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , As, Mn, Pb, Ni, V, Cr	ВДРФА (Спектроскан Макс GV)	[73] 2019
Бурые угли	Состав включений и общий состав примесей в углях Казахстана	До 44 элементов	ЭДРФА (РЛП 21) Насыпка в кювету	[74] 2019
Угольный концентрат и зола угля	Определение валентного состояния S и Fe	S <sup>6+</sup> , S <sup>2-</sup> FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ВДРФА (S4 Pioneer) Прессование на подложке из борной кислоты	[75] 2020
Уголь	Состав минеральных включений в угольном веществе Донецкого и Печерского бассейнов	Al, Si, Fe, P, S, Cl, K, Ca, Ti	Olympus XRF серии X-5000 и X-Calibur	[76] 2020
Уголь	Геохимические данные пласта Каратаевского угольного разреза	30 микроэлементов	Прессование	[77] 2022

Помимо оценки сырьевой ценности углей и золы, необходимо контролировать их безопасность с экологической точки зрения. Например, в работе [73] при исследовании бурых углей Мугунского месторождения Иркутского угольного бассейна установлены содержания Pb, превышающие предельно допустимые концентрации в энергетических углях, а также высокие концентрации Co и As, которые связаны с присутствием сульфидной минерализации.

Приведенные примеры применения РФА свидетельствуют о широких возможностях метода при исследовании углей и золы различного происхождения.

Работа выполнена в рамках КНТП Министерства науки и высшего образования РФ № 075-15-2022-1192 «Переработка хвостов угольных обогатительных фабрик с целью получения товарного угольного концентрата».

## Литература / References

1. **Ревенко А. Г.** Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: ВО «Наука», Сиб. издательская фирма, 1994. 264 с.  
**Revenko A. G.** X-Ray Spectral Fluorescence Analysis of Natural Materials. Novosibirsk, Nauka Publ., Sib. publishing firm, 1994. 264 p.
2. **Willis J., Feather C., Turner K.** Guidelines for XRF Analysis. Setting up programmes for WDXRF and EDXRF. Cape Town, James Willis Consultants cc., 2014. 519 p.
3. **Пак Ю. Н., Вдовкин А. В.** Инструментальное рентгенофлуоресцентное определение железа в углях. *Заводская лаборатория*. 1989; 55(8):31–33.  
**Pak Ju.N., Vdovkin A.V.** Instrumental X-ray Fluorescence Determination of Iron in Coals. *Zavodskaja laboratorija – Industrial Laboratory*. 1989; 55(8):31–33.
4. **Пепенин Р. Р.** Рентгеноспектральный анализ углей и продуктов их переработки с применением спектрометров с полупроводниковыми детекторами. Автореф. дисс. канд. техн. наук. Москва, 1989. 17 с.  
**Pepenin R. R.** X-ray Spectral Analysis of Coals and Products of Their Processing Using Spectrometers with Semiconductor Detectors. Abstract of the Dissertation of the Candidate of Technical Sciences. Moscow, 1989. 17 p.
5. **Ревенко А. Г.** Применение рентгеноспектрального флуоресцентного метода для анализа растительных материалов и угля. *Аналитика и контроль*. 2000; 4(4):316–328.  
**Revenko A. G.** Application of X-ray Spectral Fluorescence Method for the analysis of plant materials and coal. *Analytics and Control*. 2000; 4(4):316–328.
6. **Ревенко А. Г.** Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ золы растений и угля. *Научная мысль Кавказа. Приложение*. 2000; 1(6):25–33.  
**Revenko A. G.** X-ray spectral fluorescence analysis of plant ash and coal. *Nauchnaja mysl' Kavkaza. Prilozhenie – Scientific Thought of Caucasus. Appendix*. 2000; 1(6):25–33.
7. **Kumakhov M. A.** Capillary optics and their use in x-ray analysis. *X-Ray Spectrometry*. 2000; 29(5):343–348.
8. Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. Ed. by B. Beckhoff, B. Kanngiesser, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff. Berlin/Heidelberg: Springer, 2006. 863 p.
9. **Revenko A. G.** Specific features of X-ray fluorescence analysis techniques using capillary lenses and synchrotron radiation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2007; 62(7):567–576.
10. **Haschke M.** Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy. Instrumentation and applications. Cham-Heidelberg-N. Y. Dordrecht-London: Springer, 2013. 356 p.
11. **Pantazis T., Pantazis J., Huber A., Redus R.** The historical development of the thermoelectrically cooled X-ray detector and its impact on the portable and hand-held XRF industries (February 2009). *X-Ray Spectrometry* 2010; 39(2):90–97.
12. **Bosco G. L.** Development and application of portable, hand-held X-ray fluorescence spectrometers. *Trends in Analytical Chemistry*. 2013; 45:121–134. doi: 10.1016/j.trac.2013.01.006
13. **Ревенко А. Г.** Особенности методик анализа геологических образцов с использованием рентгенофлуоресцентных спектрометров с полным внешним отражением (TXRF). *Аналитика и контроль*. 2010; 14(2):42–64.  
**Revenko A. G.** The special features of analytical techniques for geological samples using TXRF spectrometers. *Analytics and Control*. 2010; 14(2):42–64.
14. **Алов Н. В.** Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением: физические основы и аналитическое применение (Обзор). *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2010; 76(1):4–14.  
**Alov N. V.** Total reflection X-Ray fluorescence: physical foundations and analytical applications (Review). *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov – Industrial Laboratory. Diagnostics of Materials*. 2010; 76(1):4–14.
15. **De La Calle I., Cabaleiro N., Romero V. et al.** Sample pretreatment strategies for total reflection X-ray fluorescence analysis: A tutorial review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2013; 90:23–54.
16. **Klockenkemper R., von Bohlen A.** Total-reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods. Second ed. New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2015. 519 p.
17. **Potts P. J., West M.** Portable X-Ray Spectrometry: Capabilities for In-Situ Analysis. London: Royal Society of Chemistry, 2008.
18. **Palmer P. T.** Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry: A Long Overdue Addition to the Chemistry Curriculum. *Journal of Chemical Education*. 2011; 88:868–872. dx.doi.org/10.1021/ed200254v
19. **Haschke M., Flock J., Haller M.** Laboratory Applications of X-ray Fluorescence. Wiley, 2021. 464 p.
20. **Корнаби С., Моррис С., Смит Дж.** Новые сверхлегкие источники рентгеновского излучения МОХТЕК: характеристики производительности. *АНАЛИТИКА*. 2012; 5(6): 36–40.  
**Kornabi S., Morris S., Smit Dzh.** MOXTEK's new ultralight art photo Sources: performance specifications. *Analytics*. 2012; 5(6): 36–40.
21. **Ревенко А. Г., Суворова Д. С., Худоногова Е. В.** Исследование возможности применения фильтров при рентгенофлуоресцентном анализе в длинноволновой области. *Аналитика и контроль*. 2018; 22(2):117–127.  
**Revenko A. G., Suvorova D. S., Hudonogova E. V.** Investigation of filter applicability for XRF analysis in the longwave range. *Analytics and Control*. 2018; 22(2):117–127.
22. **Campbell W. J., Carl H. F.** Determination of Germanium in Coal and Coal Ash. *Analytical Chemistry*. 1957; 29(7):1009–1017.
23. **Cooper J. A., Wheeler B. D., Wolfe G. J. et al.** Determination of sulfur, ash, and fly ash using multielement tube-excited X-ray fluorescence analysis. *Advances in X-Ray Analysis*. 1976; 20:431–436.
24. **Auermann R., Russ J. C., Shen R. B.** Routine energy dispersive analysis of sulfur in coal. *Advances in X-Ray Analysis*. 1979; 23:65–69.
25. **Brown F. V., Jones S. A.** On-Site Determination of Ash in Coal Utilizing a Portable XRF Analyzer. *Advances in X-Ray Analysis*. 1979; 23:57–63. doi: 10.1154/S0376030800006121
26. **Dziunikowski B., Stochalski A.** Rapid determination of coal ash content by means of X-ray fluorescence and scattering. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1983; 77(1):159–165.
27. **Dziunikowski B., A. Stochalski.** Determination of the ash content of coal by multi-element x-ray fluorescence analysis. *X-Ray Spectrometry*. 1984; 13(4):151–152.
28. **Murphy T. E., Christensen P. A., Behrns R. J., Jaquier, D. R.** Fly ash analysis by complementary atomic absorption spectrometry and energy dispersive X-ray spectrometry. *Analytical Chemistry*. 1984; 56(13):2534–2537.
29. **Rao N. V., C. V. Raghavaiah, G. Satyanarayana, D. L. Sastry.** Elemental analysis of coal ash using energy-dispersive X-ray fluorescence. *X-Ray Spectrometry*. 1987; 16(3):147–148.
30. **Chuparina E. V., Chubarov V. M. & Paradina, L. P.** A comparative determination of major components in coal power plant wastes by wavelength dispersive X-ray fluorescence using pellet and fused bead specimens. *Applied Radiation and Isotopes*, 2019; 152:162–167.
31. **Чупарина Е. В., Парадина Л. Ф.** Определение элементного состава продуктов сжигания углей рентгенофлуоресцентным методом. *Аналитика и контроль*. 2017; 21(3): 216–222.  
**Chuparina E. V., Paradina L. F.** X-Ray fluorescence determination of coal combustion products elements composition. *Analytics and Control*. 2017; 21(3): 216–222.
32. **Лосев Н. Ф.** Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный метод анализа. М.: Наука, 1969. 336 с.  
**Losev N. F.** Quantitative X-Ray fluorescence analysis method. Moscow, Nauka Publ. 1969; 336 p.
33. **Павлинский Г. В.** Основы физики рентгеновского излучения. М.: Физматлит, 2007. 240 с.  
**Pavlinskij G. V.** Fundamentals of X-ray physics. Moscow, Fizmatlit Publ. 2007; 240 p.
34. **Финкельштейн А. Л., Афонин В. П.** Расчёт интенсивности рентгеновской флуоресценции. Методы рентгеноспектрального анализа. Новосибирск: Наука, 1986. С. 5–11.  
**Finkel'shtejn A. L., Afonin V. P.** Calculation of X-ray fluorescence intensity. *Metody rentgenospektral'nogo analiza. – Methods*

- of X-ray spectral analysis. Novosibirsk, Nauka Publ. 1986; pp. 5–11.
35. Краснолуцкий В. П., Лосев Н. Ф., Полуянова Г. И. Применение рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением излучения для определения микросодержаний элементов в угле. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 1995; 61(9):21–23.
  - Krasnoluckij V. P., Losev N. F., Polujanova G. I. Application of X-ray fluorescence analysis with total external reflection of radiation for determination of microcontents of elements in coal. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov – Industrial Laboratory. Diagnostics of Materials*. 1995; 61(9):21–23.
  36. Amartaivan T., Greaves E., Bernasconi G., Wobrauschek P. Total reflection X-ray fluorescence analysis of Mongolian coals. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1997; 220(2): 249–252.
  37. Алов Н. В., Шаранов П. Ю. Новые способы пробоподготовки угольных материалов для рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением. *Вестник Московского Университета. Серия 2. Химия*. 2015; 56(2):59–64.
  - Alov N. V., Sharanov P. Ju. New methods of sample preparation of carbon materials for X-ray fluorescence analysis with total external reflection. *Moscow University Chemistry Bulletin*. 2015; V. 56(2):59–64.
  38. Алов Н. В., Шаранов П. Ю. Совместное определение элементного состава и зольности угольных материалов методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением. *Журнал аналитической химии*. 2015; 70(12):1288–1296. doi: 10.7868/S0044450215120026
  - Alov N. V., Sharanov P. Ju. Simultaneous determination of the elemental composition and ash content of carbon materials by total reflection X-Ray fluorescence. *Journal of analytical chemistry*. 2015; 70(12):1288–1296. doi: 10.7868/S0044450215120026
  39. Шаранов П. Ю., Алов Н. В. Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением твердотельных объектов металлургической промышленности. *Журнал аналитической химии*. 2018; 73(11):868–876.
  - Sharanov P. Ju., Alov N. V. Total reflection X-Ray fluorescence analysis of solid metallurgical samples. *Journal of analytical chemistry*. 2018; 73(11):868–876.
  40. Шаранов П. Ю., Алов Н. В., Золотов Ю. А. Невожденные суспензии в твердотельном рентгенофлуоресцентном анализе с полным внешним отражением. *Доклады Академии наук*. 2016; 467(3):308–308.
  - Sharanov P. Y., Alov N. V., Zolotov Y. A. Nonaqueous suspension-sin in total reflection X-Ray fluorescence analysis of solids. *Doklady akademii nauk. – Doklady chemistry*. 2016; 467(3):308–308.
  41. Шаранов П. Ю. Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением твердотельных объектов с использованием суспензий: диссертация. 2019. 24 с.
  - Sharanov P. Y. X-ray fluorescence analysis with total external reflection of solid objects using suspensions: PhD thesis. 2019. 24 p.
  42. Gerwinski W., Goetz D. Multielement analysis of standard reference materials with total reflection X-ray fluorescence (TXRF). *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 1987; 327:690–693
  43. Fermo P., Cariati F., Pozzi A., Demartin F., Tettamanti M., Collina E., Lasagni M., Pitea D., Puglisi O., Russo U. The analytical characterization of municipal solid waste incinerator fly ash: methods and preliminary results. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 1999; 365:666–673.
  44. Detcheva A. K., Mitsiev S. E., Vassileva P. S., Jordanov J. H., Karadjov M. G., Ivanova E. Total reflection X-ray fluorescence analysis of fly ash from Bulgarian coal-fired power plants. *Chemical Papers*. 2015; 69:650–654.
  45. Rodella N., Bosio A., Dalipi R., Zacco A., Borgese L., Depero L., Bontempi E. Waste silica sources as heavy metal stabilizers for municipal solid waste incineration fly ash. *Arabian Journal of Chemistry*. 2017; 10: S3676–S3681.
  46. Haberl J., Fromm S., Schuster M. Digestions vs. suspensions: the influence of sample preparation on precision and accuracy in total-reflection X-ray fluorescence analysis by the example of waste incineration fly ash. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2019; 154:82–90.
  47. Bolortuya D., Zuzaan P., Gustova M. V. et al. Study of the correlation between the coal calorific value and coal ash content using X-ray fluorescence analysis. *Physics of Particles and Nuclei Letters*. 2013; 10:723–726. <https://doi.org/10.1134/S1547477114010099121>
  48. Kumari P., Singh A. K., Wood D. A., Hazra B. Predictions of gross calorific value of Indian coals from their moisture and ash content. *Journal of the Geological Society of India*. 2019; 93(4):437–442.
  49. Mahapatra D. A review on steam coal analysis-calorific value. *American International Journal of Research in Science, Technology, Engineering & Mathematics* 2016; 143–152.
  50. Tickner J. & Roach G. Characterisation of coal and minerals using Compton profile analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2004; 213:507–510.
  51. Vijayan V., S. N. Behera, V. S. Ramamurthy et al. Elemental Composition of Fly Ash from a Coal-Fired Thermal Power Plant: a Study Using PIXE and EDXRF. *X-Ray Spectrometry*. 1997; 26(2):65–68.
  52. Arikon P., Zararsiz A., Efe N. Determination of Ash and Sulfur in Coal Via Off-line Calibration of XRF. *Applied Spectroscopy Reviews*. 1996; 31(1–2):167–178. doi: 10.1080/05704929608000567
  53. Arvelakis S., Frandsen F. J. Study on analysis and characterization methods for ash material from incineration plants. *Fuel*. 2005; 84(14–15):1725–1738.
  54. Cakir C., Budak G., Karabulut A., Sahin Y. Analysis of trace elements in different three region coals in Erzurum (Turkey): a study using EDXRF. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 2003; 76:101–106.
  55. Cechak T., Thinov L. Sulfur content measurement in coal by X-ray fluorescence method. *Radiation Physics and Chemistry*. 2001; 61:759–761.
  56. Ertugrul M., Kobya M., Dogan O. Radioisotope X-ray fluorescence analysis of some elements in fly ash of Afsin-Elbistan power plants. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1996; 203(1):119–123.
  57. Goodarzi F. Mineralogy, elemental composition and modes of occurrence of elements in Canadian feed-coals. *Fuel*. 2002; 81(9):1199–1213.
  58. Jaksic M., Orlic I., Valkovic V. X-ray fluorescence spectroscopy with composite secondary target excitation. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1986; 104(1):37–41.
  59. Renault J. Rapid determination of ash in coal by Compton scattering, Ca and Fe X-ray fluorescence. *Advances in X-Ray Analysis*. 1979; 23:45–55.
  60. Rindby A., Engström P., Janssens K. The use of a scanning X-ray microprobe for simultaneous XRF/XRD studies of fly-ash particles. *Journal of Synchrotron Radiation*. 1997; 4(4):228–235.
  61. Thorne L., McCormick G., Downing B. & Price B. Some aspects of the analysis of coal by X-ray fluorescence spectroscopy. *Fuel*. 1983; 62(9):1053–1057.
  62. Furuya K., Kato Y., Kikuchi T., Gohshi Y. State analysis of sulfur in coal and coal fly ash by double-crystal X-ray fluorescence spectrometry. *Microchimica Acta*. 1983; 80(3):263–270.
  63. Gao X., Ding H. L., Wu Z. L. et al. Analysis on leaching characteristics of iron in coal fly ash under ammonia-based wet flue gas desulfurization (WFGD) conditions. *Energy & Fuels*. 2009; 23(12):5916–5919.
  64. Bettinelli M., Taina P. Rapid analysis of coal fly ash by x-ray fluorescence spectrometry. *X-Ray Spectrometry*. 1990; 19(5):227–232.
  65. Dale L. S., Matulis C. E. Application of the coherent-to-incoherent intensity ratio to the measurement of mineral matter in coals. *X-Ray Spectrometry*. 1987; 16 (3): 113–121.
  66. Huggins F. E. Overview of analytical methods for inorganic constituents in coal. *International Journal of Coal Geology*. 2002; 50(1–4):169–214.
  67. Паньков С. Д., Смагунова А. Н., Панькова Л. М. Рентгенофлуоресцентный анализ твёрдого топлива при производстве глинозёма. *Заводская лаборатория*. 1987; 53(11):91–93.
  - Pan'kov S. D., Smagunova A. N., Pan'kova L. M. X-ray fluorescence analysis of solid fuel in the production of alumina. *Zavodskaja laboratorija – Industrial Laboratory*. 1987; 53(11): 91–93.
  68. Бариева Э. Р., Королев Э. А., Ескин А. А., Ханипова Р. Р. Оценка перспективы использования углистых сланцев в качестве альтернативного энергетического топлива. *Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики*. 2014; (3–4):94–100.

- Barieva Je. R., Korolev Je. A., Eskin A. A., Hanipova R. R. Assessment of the prospects for the use of coal shale as an alternative energy fuel. *Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Problemy jenergetiki. – Power engineering: research, equipment, technology*. 2014; (3-4):94–100.
69. Подгаецкий А. В., Новикова Н. Г., Бедретдинова Э. А., Лавриненко А. А. Определение содержания благородных металлов в бурых углях Назаровского месторождения комплексом спектральных методов. *Химия твердого топлива*, 2014; (5):35–40.
- Podgaeckii A. V., Novikova N. G., Bedretdinova Je. A., Lavrinenko A. A. Determination of noble metal concentrations in brown coals from the Nazarovskoe deposit using a set of spectrometric methods. *Solid fuel chemistry*. 2014; (5):35–40.
70. Cherkashina T. Y., Bolortuya D., Revenko A. G., Zuzaan P. Development of X-ray fluorescence technique for the uranium determination in Mongolian coal, coal ash, and phosphate ore. *Аналитика и контроль*. 2014; 18(4):404–410.
71. Эпштейн С. А., Мендель И. М., Харахан М. Л. Определение макроэлементов в углях. *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*. 2015; 3:151–160.
- Epshtejn S. A., Mendel' I. M., Harahan M. L. Determination of macroelements in coal. *Gornyj informacionno-analiticheskij bjulleten' (nauchno-tehnicheskij zhurnal)*. – *Mining informational and analytical bulletin (scientific and technical journal)*. 2015; 3:151–160.
72. Шамрай Е. И., Таскин А. В., Иванников С. И., Юдаков А. А. Исследование возможностей комплексной переработки отходов предприятий энергетики Приморского края. *Современные наукоёмкие технологии*. 2017; 3:68–75.
- Shamraj E. I., Taskin A. V., Ivannikov S. I., Judakov A. A. Feasibility study complex processing waste of energy enterprises in Primorsky kraj. *Sovremennye naukoemkie tehnologii – Modern high technologies*. 2017; 3:68–75.
73. Джумаян Н. Р., Наставкин А. В. Мацеральный и химический составы бурых углей Мугунского месторождения. *Химия твердого топлива*. 2019; 4:3–8.
- Dzhumajan N. R., Nastavkin A. V. Maceral and chemical compositions of brown coals from the Mugunsk deposit. *Solid fuel chemistry*. 2019; 4:3–8. doi: 10.1134/S0023117719040054
74. Шевелев Г. А., Василенко Л. И., Каменская Э. Н. и др. Благородные и редкие металлы в некоторых месторождениях угля Казахстана. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2019; 85(1-2):38–44.
- Shevelev G. A., Vasilenko L. I., Kamenskaja E. N. et al. Noble and rare metals in some coal deposits of Kazakhstan. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov – Industrial Laboratory. Diagnostics of Materials*. 2019; 85(1-2):38–44.
75. Chubarov V. M., Amosova A. A., Finkelshtein A. L. Determination of iron and sulfur valence state in coal ashes by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometric technique. *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*. 2020; 163:105745.
76. Ульянова Е. В., Малинникова О. Н., Пашичев, Б. Н., Долгова М. О. Связь включений железа и серы в ископаемых углях с их склонностью к газодинамическим явлениям. *Химия твердого топлива*. 2020; 2:50–54.
- Ul'janova E. V., Malinnikova O. N., Pashichev, B. N., Dolgova M. O. Relationship of iron and sulfur inclusions in fossil coals with their tendency to gas-dynamic phenomena. *Solid fuel chemistry*. 2020; 2:50–54.
77. Михеева Е. А., Блинов А. В. Потенциально опасные элементы и иттрий в угле Каратаевского разреза, Иркутский бассейн. *Геодинамика и тектонофизика*. 2022; 13(2):0611.
- Miheeva E. A., Blinov A. V. The concentration of potentially hazardous elements and yttrium in coal from the Karataevsky mine, Irkutsk basin. *Geodynamics & Tectonophysics*. 2022; 13(2):0611.
78. Suarez-Fernandez G. P., Vega J. M. G., Fuertes A. B. et al. Analysis of major, minor and trace elements in coal by radioisotope X-ray fluorescence spectrometry. *Fuel*. 2001; 80(2):255–261.
79. Tiwari M., Sahu S. K., Bhangare R. C. et al. Elemental characterization of coal, fly ash, and bottom ash using an energy dispersive X-ray fluorescence technique. *Applied Radiation and Isotopes*. 2014; 90:53–57. doi: 10.1016/j.apradiso.2014.03.002
80. Ward C. R., Spears D. A., Booth C. A. et al. Mineral matter and trace elements in coals of the Gunndah Basin, New South Wales, Australia. *International Journal of Coal Geology*. 1999; 40(4): 281–308.
81. Yang J. Concentrations and modes of occurrence of trace elements in the Late Permian coals from the Puan Coalfield, southwestern Guizhou, China. *Environmental geochemistry and health*, 2006; 28(6):567–576.
82. Zhang X. X., Duan D. Y., Tian B. et al. Research on the triboelectrostatic separation of minerals from coal. *Procedia Earth and Planetary Science*. 2009; 1(1):845–850.
83. Гамов М. И., Наставкин А. В., Труфанов А. В., Шарова Т. В. Генетические особенности рудоносности бурых углей Приморья. *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки*. 2012; 4:93–98.
- Gamov M. I., Nastavkin A. V., Trufanov A. V., Sharova T. V. The genetic features of metalliferous of brown coals of Primorsky kraj. *Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Severo-Kavkazskij region. Serija: Estestvennye nauki. – Bulletin of higher education institutes. North Caucasus region. Natural sciences*. 2012; 4:93–98.
84. Кравченко В. Н., Кунилова И. В. Вещественный состав золы от сжигания углей как основа выбора технологии переработки. *Минералы: строение, свойства, методы исследования*. 2021;12:82.
- Kravchenko V. N., Kunilova I. V. The material composition of ash from coal combustion as the basis for the choice of processing technology. *Mineraly: stroenie, svojstva, metody issledovanija – Minerals: structure, properties, research methods*. 2021; 12:82.
85. Маслов О. Д., Цэрэнпил Ш., Норов Н. и др. Извлечение урана из золошлаковых продуктов сжигания углей Монголии. *Химия твердого топлива*. 2010; 6:71–76.
- Maslov O. D., Cjerjenpil Sh., Norov N. et al. Uranium recovery from coal ash dumps of Mongolia. *Solid fuel chemistry*. 2010; 6:71–76.
86. Kucukonder A., Çam H., Kucukonder E., Sogut O. Qualitative and quantitative analysis of lignite coal and its ash samples taken from Soma-Darkale region. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 2003; 77(3):329–333.
87. Pandey H. D., Prasad M. S. Application of the X-ray backscattering technique for rapid determination of ash content in coke. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 1983; 38(10):1371–1372.
88. Mills J. C., K. E. Turner, P. W. Roller, C. B. Belcher. Direct determination of trace elements in coal: Wavelength-dispersive X-ray spectrometry with matrix correction using Compton scattered radiation. *X-Ray Spectrometry*. 1981; 10(3):131–137.
89. Zuzaan P. et al. Some Results of a Study to Determine Coal Quality and Elements Contents. *Proceedings of the 3rd International School on Contemporary Physics (ISCP-3), Ulaanbaatar*. 2005; 100–103.
90. Garbaskas M. F., Wong J. XRF analysis of trace titanium in coal using fundamental parameters. *X-Ray Spectrometry*. 1983; 12(3):118–120.
91. Alvarez M., Alvarado J., Cristiano A. et al. Radioisotope X-ray fluorescence analysis of vanadium in petroleum coke samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1990; 144(5):327–334.
92. Baimonda D., Bernasconi G., Haselberger N. et al. Trace element XRF analysis of Mongolian coals. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1994; 185(1):27–34.
93. Dogan O., Kobya M. Elemental analysis of trace elements in fly ash sample of Yatag an thermal power plants using EDXRF. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 2006; 101:146–150. doi:10.1016/j.jqsrt.2005.11.072
94. Dai S., Finkelmann R. B. Coal as a promising source of critical elements: Progress and future prospects. *International Journal of Coal Geology*. 2018; 186:155–164.
95. Smoliński A., Stempin M., Howaniec N. Determination of rare earth elements in combustion ashes from selected Polish coal mines by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2016; 116: 63–74.

Статья получена 15.10.2022

Принята к публикации 14.11. 2022