

ГЕОЛОГІЯ РОДОВИЩ КОРИСНИХ КОПАЛИН

УДК 553.048

DOI: <http://doi.org/10.17721/1728-2713.109.10>

Микола БУРЛУЦЬКИЙ, канд. геол. наук

ORCID ID: 0009-0000-6718-3006

e-mail: Nikolay2205@i.ua

Державна служба геології та надр України, Київ, Україна

Станіслав ЛИТВИНЮК, канд. геол. наук

ORCID ID: 0000-0003-3763-2100

e-mail: lytvyniuksf@gmail.com

Державна комісія України по запасах корисних копалин, Київ, Україна

ГЕНЕЗІС ТА ГЕОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ
РІДКІСНОМЕТАЛІЧНОГО ЗРУДЕНІННЯ У БУРОМУ ВУГІЛЛІ ЗАКАРПАТТЯ

(Представлено членом редакційної колегії д-ром геол.-мінералог. наук, проф. В.М. Загнітком)

Вступ. 17 січня 2025 року набув чинності Закон України № 4154-IX, який регулює оновлення Загальнодержавної програми розвитку мінерально-сировинної бази України на період до 2030 року та надає визначення стосовно корисних копалин та компонентів стратегічного та критичного значення. З врахуванням законодавчих змін у сфері геологічного вивчення та надрокористування, сучасні дослідження спрямовані у тому числі на вивчення комплексного освоєння вугільних родовищ із вилученням супутніх корисних копалин та компонентів. Зокрема, розглядаються можливості видобутку рідкоземельних та інших цінних компонентів із бурого вугілля та відходів його використання у закарпатському регіоні України.

Методи. Методика досліджень генезису рідкіснометалічного зруденіння зосереджена на сучасних аналітичних методах, таких як мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS). Широко використовувалося моделювання процесів, що описують поведінку рідкісних і рідкоземельних металів під час вулканотворення та вплив різних факторів на їхній розподіл. Проведено оцінку потенціалу видобутку цих металів з бурого вугілля як додаткового джерела цінних елементів.

Результати. За результатами досліджень встановлено, що кількісні та якісні відмінності у складі мікроелементів визначаються специфікою вулканічної та гідротермальної діяльності у різних районах Закарпаття, а також особливостями палеогеографічних умов формування окремих буровугільних родовищ.

Дослідження форм накопичення мікроелементів у вугіллі має важливе значення не тільки для вирішення деяких генетичних питань, але і дає змогу оцінити перспективність вугілля на той чи інший промислово цінний елемент. Завдяки використанню методів математичної статистики, зокрема коефіцієнтів рангової кореляції, вдалося спрогнозувати коло елементів, накопичення яких відбувається синхронно, що відкриває нові перспективи у комплексному використанні закарпатського вугілля. Зіставлення вмістів мікроелементів у вугіллі з кларками в земній корі переконливо свідчать про виняткову роль органічної речовини в концентруванні рідкісних і рідкоземельних елементів.

Висновки. Отримані результати свідчать про те, що буровугільні пласти Закарпаття збагачуються рідкісними та рідкоземельними металами, такими як германій, індій, галій, стронцій, скандій, ітрій, ітербій, лантан, під впливом кількох факторів: 1) гідротермальні процеси: Закарпаття має активну геотектонічну історію, яка сприяла циркуляції гідротермальних розчинів через осадові породи, що привело до їх збагачення рідкісними та рідкоземельними металами; 2) постосадові зміни: органічна речовина бурого вугілля може поглинати і накопичувати метали під час діагенезу та катагенезу; 3) вмісні породи: присутність вулканогенних порід у регіоні є додатковим джерелом, зокрема і рідкісних та рідкоземельних металів.

Розуміння генезису та геохімічних особливостей рідкіснометалічного зруденіння у бурому вугіллі Закарпаття є ключовим для ефективного використання цих ресурсів.

Подальші дослідження в цій галузі сприятимуть розробці нових методів видобутку та переробки, а також глибшому розумінню геологічних процесів, що приводять до формування таких унікальних покладів. Комплексний підхід, що включає геохімічний, мінералогічний, екологічний та економічний аналізи, дозволить не лише зрозуміти механізми зруденіння, але й оцінити перспективи використання цих ресурсів у майбутньому.

Ключові слова: критична мінеральна сировина, германій, буровугільні родовища, рідкоземельні та рідкісні метали.

Вступ

Критерієм ефективності та оптимальності використання мінеральних ресурсів можна вважати максимальне задоволення потреб суспільства в конкретних видах сировини при визначених затратах та за умови дотримання екологічних нормативів. Водночас мають враховуватись чинники економічного, екологічного та соціального характеру, як-от: задоволення поточних і перспективних потреб у конкретному ресурсі, рівень поточних витрат при виробництві й споживанні продукту; порівняльний економічний ефект, отримуваний за різних варіантів використання надр; тенденції науково-технічного прогресу в освоєнні й використанні ресурсів надр; проведення заходів щодо збереження ресурсів для майбутніх поколінь; мінімізація шкідливих впливів гірничого виробництва на довкілля тощо. Розв'язання проблеми раціонального використання мінерально-сировинних ресурсів потребує подальшого вдосконалення техніки і технології видобування, переробки і споживання ресурсів

при оптимальному поєднанні адміністративних, правових та екологічних заходів (Сивий М. та ін., 2013).

У 2025 р. вносяться певні зміни до законодавства, зокрема набув чинності Закон України № 4154-IX "Про внесення змін до деяких законодавчих актів України щодо оновлення Загальнодержавної програми розвитку мінерально-сировинної бази України на період до 2030 року та регулювання деяких питань стосовно корисних копалин та компонентів стратегічного та критичного значення" (далі – Закон). Закон актуалізує програму розвитку мінерально-сировинної бази України, затверджену понад 10 років тому – ще у 2011 р. Також Закон передбачає внесення змін до Кодексу України про надра в частині корисних копалин, які мають стратегічне і критичне значення для сталого розвитку економіки та обороноздатності держави.

У програмі більше уваги приділено стратегічним і критичним мінеральним ресурсам, таким як рідкісноземельні елементи (приріст ресурсів до 338,6 тис. т), зокрема

такі стратегічні корисні копалини, як літій, ніобій, германій та інші елементи.

Це свідчить про зміну пріоритетів у бік стратегічно важливих матеріалів, необхідних для високотехнологічних галузей (зокрема, електроніки, акумуляторів, оборонної промисловості).

Наша країна вже уклала низку меморандумів про взаєморозуміння між Європейським Союзом та Україною щодо стратегічного партнерства у сфері мінеральної сировини, а також меморандум про взаєморозуміння між урядами України та Сполучених Штатів Америки щодо співробітництва для того, щоб посилити ланцюги постачання в секторі критичних мінеральних ресурсів для енергетики, національної безпеки та економічного розвитку. Слід зазначити, що Україна на цей час має 22 з 50 стратегічних матеріалів, визначених США як критично важливі, а також 24 з-поміж 34, визнаних критичними у ЄС (Баряцька, 2020).

Видобуток германію та рідкісних і рідкоземельних елементів (РЗЕ) з вугілля, зокрема і з бурого, є перспективним напрямом у сучасній геології та видобувній промисловості. Різні країни світу розробляють та впроваджують технології для ефективного вилучення цих цінних компонентів. Розробка новітніх технологій для видобутку германію та рідкісних і рідкоземельних елементів з вугілля, зокрема бурого, є актуальною темою в таких країнах, як США, Німеччина та Китай.

Американські дослідники активно працюють над методами вилучення рідкісних елементів з вугільних відходів. Зокрема розглядаються процеси термічного горіння відходів вуглевидобутку з подальшим вилученням цінних компонентів. Розроблено класифікацію відходів вуглевидобутку за їх небезпекою та потенціалом для вторинного використання.

У Німеччині також досліджують інноваційні підходи до використання відходів вуглевидобутку, зокрема розглядаються технології, спрямовані на вилучення рідкісних елементів з відходів, що утворюються під час видобутку та переробки вугілля. Так, у Нижньорейнському басейні проводяться дослідження щодо вилучення германію з бурого вугілля. Технології включають пірометалургійні та гідрометалургійні методи, які дадуть змогу отримувати германій з відходів вугільної промисловості. Завдяки цьому можна не лише зменшити екологічний вплив відходів, але й отримати додаткові джерела цінних матеріалів.

Китай є провідним виробником германію у світі. Країна активно розвиває технології вилучення германію з вугілля та його відходів. Зокрема, досліджуються методи вилучення германію з бурого вугілля, яке є перспективним джерелом цього елементу. За прогнозами до 2030 р. попит на германій становитиме 320–400 т на рік, що стимулює розвиток відповідних технологій.

Таким чином, у США, Німеччині та Китаї активно розробляють та впроваджують новітні технології для видобутку германію та рідкісних елементів з вугілля та його відходів, що сприяє ефективному використанню ресурсів та зменшенню екологічного навантаження.

В Україні також проводять дослідження щодо вилучення рідкісних та рідкоземельних елементів з вугілля та його відходів, зокрема в Інституті геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова НАН України аналізується досвід використання попереднього збагачення залізних руд, що може бути застосовано і для вугілля.

Для пошуку, розвідки та видобутку германію, рідкісних і рідкоземельних елементів з вугілля, зокрема бурого, а також розробки новітніх технологій щодо вилучення цих цінних компонентів не останню роль відіграють питання

щодо вивчення генезису та геохімічних особливостей рідкіснометалічного зруденіння у бурому вугіллі.

Метою роботи є визначення генезису рідкіснометалічного зруденіння, встановлення її просторової локалізації, аналізу впливу вулканічних та гідротермальних процесів на формування бурого вугілля та рідкіснометалічної мінералізації в ньому, що є вкрай важливим для визначення методів пошуку та розвідки рідкісних та рідкоземельних металів, а також, у подальшому, використання методів та новітніх технологій вилучення зазначених цінних компонентів з бурого вугілля Закарпаття. Варто зазначити, що рідкіснометалічне зруденіння у бурому вугіллі є важливим об'єктом досліджень через його економічне значення та унікальні геохімічні характеристики.

Асоціація германію з рідкісними та рідкоземельними елементами у родовищах такого геолого-промислового типу може підвищити їх економічну цінність та комплексність використання родовищ бурого вугілля.

Огляд останніх досліджень і публікацій. Питання умов утворення родовищ бурого вугілля Закарпаття, генезису рідкіснометалічного зруденіння, аналізу впливу вулканічних і гідротермальних процесів на формування бурого вугілля та рідкіснометалічної мінералізації в ньому, а також проблеми вилучення германію, інших рідкісних та рідкоземельних металів вивчала низка вітчизняних і закордонних дослідників.

Питання щодо рідкіснометалічного зруденіння в осадових басейнах України, а також геохімії рідкісних елементів у вугіллі Закарпаття вивчали вітчизняні науковці: Гончарук О.В. (Гончарук, 2017); Іваненко П.І. (Іваненко, 2018); Сидоренко М.Г. (Сидоренко, 2019); Петров В.С. (Петров та ін., 2020). Проблеми вилучення цінних компонентів з вугілля, в тому числі і германія, та використання їх як критичної сировини досліджувалися у працях вітчизняних фахівців (Бучинська І.В. та ін., 2023); (Блайда І.А. та ін., 2011); (Булат А.Ф., та ін., 2021).

Вивченню питання генезису та геохімічних особливостей рідкіснометалічного зруденіння у бурому вугіллі присвячені й роботи закордонних авторів: Smith J.A. (Smith, J.A., et al., 2015); Müller C. (Müller C. et al., 2017); Wang, P. (Wang et al., 2019); Zhao, C (Zhao et al., 2021).

Основні висновки попередніх досліджень:

- у бурому вугіллі Закарпаття зафіксовано аномально високі концентрації германію, галію, лантану, ітрію, індію та інших рідкісних та рідкоземельних елементів;
- генезис рідкіснометалічного збагачення бурого вугілля може бути пов'язаний із вулканічною та гідротермальною активністю;
- дослідження геохімії бурого вугілля свідчать про суттєвий вплив локальних тектонічних структур.

Попри значний внесок вищезазначених досліджень, залишається відкритим питання про точні механізми формування рідкіснометалічних аномалій, їхній взаємозв'язок із стратиграфією вугілля та можливі шляхи подальшого використання таких родовищ. Це підкреслює необхідність нових геохімічних і мінералогічних досліджень із використанням сучасних методів аналізу для вирішення вказаних завдань.

Методи

Дослідження рідкісних, розсіяних і кольорових металів у бурому вугіллі Закарпаття у 1960–1980 рр. здійснювали різні структурні підрозділи колишнього Міністерства геології УРСР. За період польових робіт, проведених Закарпатською геологорозвідувальною партією Інституту мінеральних ресурсів (Смирнов та ін., 1966), було відібрано і проаналізовано понад 3000 проб вугілля

і вуглевмісних осадових і вулканогенних порід. Переважну кількість проб відібрано з кернавого матеріалу родовищ Бегань, Березинка, Рокосово, Новоселиця, Крива, а також у гірничих виробках родовища Ільниця (шахта № 33) та Горбки (шахта № 29-біс).

З вуглевмісних відкладів відбиралися зразки, що характеризують мікроскопічно відмінні літологічні різновиди, у разі великої потужності монотонного буровугільного пласта – відбиралася серія проб з інтервалом 1–2 м. У вугільних пластах, за можливості, випробувалися підшва, середина і покрівля пласта. Всі відібрані проби спрямовувалися до спектральної лабораторії КДУ ім. Шевченка. Напівкількісний спектральний аналіз проводився на 32 елементи.

Кількісні хімічні визначення германію, молібдену, берилію, літію, галію, інших рідкісних та рідкоземельних металів виконано в аналітичних лабораторіях Інституту мінеральних ресурсів (м. Сімферополь) та дослідного заводу Інституту загальної неорганічної хімії (м. Одеса).

Випробувальні роботи з вивчення германієносності бурого вугілля Закарпатська геологорозвідувальна експедиція розпочала на початку 1957 р. і проводила паралельно з пошуково-розвідувальними роботами на вугіллі. У 1960 р. Київський геологорозвідувальний трест склав звіт "Про результати пошуково-випробувальних робіт на германій", виконаних Закарпатською геологорозвідувальною експедицією на території Станіславської та Закарпатської областей УРСР протягом 1958–1959 рр. У звіті наведено результати по 2300 пробах спектрального аналізу та 100 пробах вугілля та порід, що вміщують вугілля. Водночас надаються відомості про спектрографічне визначення рідкісних та розсіяних елементів, зокрема берилію, галію, скандію, ітрію, ітербію, лантану, що трапляються в золі вугілля та вмісних породах. У журналах спектральних аналізів звіту подано деталізацію щодо 25 хімічних елементів. Таку кількість вибрано не випадково, адже відповідно до чинних на той час "Тимчасових вказівок щодо випробування і підрахунку запасів германію та інших рідкісних елементів у родовищах вугілля" всі проби потрібно було піддавати напівкількісному спектральному аналізу з обов'язковою деталізацією по 30 хімічних елементах.

Варто зазначити, що автори цієї статті у 2024 р. відібрали проби на родовищі лігнітів в Ільниці, що єдине нині працює у Закарпатті. Дослідження здійснено за МВВ 081-0665-09 у Центральній лабораторії ДП "Українська геологічна компанія" та лабораторії Київського національного університету імені Тараса Шевченка. При цьому підвищені вмісти на зазначеному родовищі лігнітів відмічено по таких хімічних елементах як Ti, Mo, V, Sr.

Результати

В Україні розвідані поклади бурого вугілля зосереджені у Дніпровському буровугільному басейні та трьох вугленосних площах: Придністровській, Прикарпатській і Закарпатській. Також відомі відокремлені родовища у Дніпровсько-Донецькій западині.

На сьогодні загальний обсяг розвіданих запасів бурого вугілля перевищує 8,5 млрд т, з них балансові запаси становлять 2 932,5 млн т, прогнозні – 5 081,8 млн т.

Україна має напрацьовані технології та значний досвід видобування бурого вугілля як відкритим, так і підземним способом. В окремі роки його в країні добували до 12 млн т. Починаючи з 1990 р. видобуток скорочувався швидкими темпами і нині фактично призупинений. Незначний обсяг вугілля (200...300 тис. т/рік) видобували до останнього часу лише на окремих родовищах Олександрійського геолого-промислового району.

Причинами зниження обсягів видобутку є передусім недостатні інвестиції в галузь, фізичне старіння обладнання та відсутність електростанцій, які працюють на буровугільній сировині. У той же час ціна бурого вугілля майже у 2,5 раза нижча за ціну еквівалентного за теплоємністю обсягу нафти та у 1,3 раза – газу.

Буре вугілля, напрями використання, джерело отримання рідкісних та рідкоземельних металів. Доцільність використання бурого вугілля в тепловій енергетиці на цей час підтверджується екологічною чистотою, яку забезпечують сучасні технології виробництва енергії з бурого вугілля.

До недавнього часу (2010–2013 рр.) отримання електроенергії з буровугільної сировини становило у Чехії – 63 %, Польщі – 42 %, Німеччині – 27 %. Починаючи з 2000 р. в Німеччині електрична енергія з цього виду палива стала найдешевшою і навіть конкурувала з атомною електроенергією.

Дослідження використання бурого вугілля в Україні показали доцільність збільшення його видобутку в країні переважно для виробництва електроенергії, паливних брикетів, гірського воску, вуглелужних реагентів, сорбентів і гумінових препаратів.

До останнього основним напрямом використання бурого вугілля в Україні було виробництво брикетів і використання їх як побутового палива. Основним споживачем брикетів є сільське населення України. Частину вугілля направляли на ТЕЦ для виробництва технологічної пари й попутно – електроенергії. Водночас важливо враховувати небезпечні геологічні процеси (Vyzhva et al., 2010). Незначну частину використовували для вилучення бітуму й виробництва вуглелужних реагентів на Семенівському заводі гірського воску. До 2003 р. вугілля й брикети поставлялись на Ладижинську теплоелектростанцію, нині поставки призупинені.

У бурому вугіллі Олександрійського гірничопромислового району встановлено підвищений вміст германію (2,5...5,0 г/т). Постійно присутні також підвищені концентрації рідкоземельних елементів (лантан – до 40 г/т, ітрій – до 10 г/т, ітербій – до 20 г/т, церій – до 40 г/т), що свідчить про рідкоземельну спеціалізацію вугілля родовищ.

Науковці Одеського відділу інженерної академії України запропонували плазмохімічну технологію отримання синтетичного рідкого палива з бурого вугілля. Собівартість такого палива нижча, ніж отриманого з нафтової сировини. Водночас моторні палива (бензин, дизельне паливо), отримані з бурого вугілля, за фізико-хімічними властивостями аналогічні, отриманим з нафти, і спалювання їх у двигунах внутрішнього згоряння не потребує їхньої модифікації. Плазмохімічна технологія переробки вуглеводневої сировини за сукупністю параметрів не має світових аналогів. Основні технологічні процеси нової технології досліджені й випробувані на пілотних установках. Запаси бурого вугілля, потужності вугледобувних шахт і розрізів, підприємств з первинної переробки вугілля дозволяють на цій сировинній і виробничій базі організувати виготовлення синтетичного рідкого палива обсягом 5 млн т/рік з перспективою поетапного нарощування видобутку вугілля й виробництва палива.

Що стосується накопичення рідкісних та рідкоземельних елементів у вугіллі. М.В. Гольдшмідт та К. Петерс (Гольдшмідт, 1938) вперше намітили шляхи, що ведуть до концентрування мікроелементів у вугіллі:

1. Накопичення під час життєдіяльності рослин. Таке накопичення дуже характерне для бору – мікроелемента, що відіграє значну роль у житті багатьох рослин.

2. Накопичення під час зітлювання та розкладання рослинного матеріалу: Після відмирання рослин

відбувається вимивання легкорозчинних неорганічних частин, у зв'язку з чим накопичуються (відносно загальної кількості неорганічної речовини) складніші розчинні компоненти. Таким шляхом можливе концентрування берилію, ітрію, інших рідкісноземельних елементів.

3. Накопичення після поховання пластів рослинної речовини, що вуглефікується, пов'язане з впливом підземних вод, що містять рідкісні елементи (епігенетичне накопичення).

Сьогодні велике значення надається можливому концентруванню рідкісних і розсіяних елементів у торф'яно-болотну стадію, причому, судячи з експериментальних даних та спостережень над природними об'єктами, цей процес відіграє вирішальну роль у сингенетичному накопиченні мікроелементів.

Цілком природно, що в процесі розвитку басейну вугленаконичення хімічні елементи привносяться розчинами і осаджуються органічною речовиною як у торф'яному болоті, так і вже сформованому пласті, і тому рідкісне протиставлення сингенетичності та епігенетичності зрудинення у вугіллі не було правомірним. Можна говорити про переважну роль того чи іншого. Так, під час вивчення третинного бурого вугілля Карловарського родовища встановили, що найбільш високі вмісти берилію зумовлені сорбцією цього елемента з циркулюючих ґрунтових вод вугільного пласта та зони порушень у прилеглих гранітах, що служать джерелом цього рідкісного елемента.

На ділянках, де вугільні пласти залягають у водонепроникних породах, вміст берилію на один-два порядки нижчий. Звідси випливає цілком обґрунтований висновок про епігенетичне накопичення берилію в карловарському вугіллі: Інший приклад – розподіл берилію на одному з американських вугільних родовищ.

Американські дослідники вказують, що в цьому разі мало місце сингенетичне накопичення берилію або завдяки прижиттєвій акумуляції цього елемента рослинами-торфоутворювачами, або шляхом адсорбції з розчинів у торфо-болотну стадію.

Наведений приклад яскраво показує, що накопичення навіть одного й того ж елемента залежно від геологічних умов у районі може відбуватися різними шляхами. Однак поза залежністю від переважної ролі того чи іншого способу накопичення існує низка умов, що визначають саму можливість досягнення надзвичайно високих вмістів мікроелементів у вугіллі. Такими загальними факторами є:

1. Висока сорбційна активність рослинної речовини, що вуглефікується, та бурого вугілля.

2. Міграція мікроелементів у розчиненому стані.

3. Наявність досить потужного джерела рідкісних та розсіяних елементів у безпосередній близькості від басейну вугленакопичення.

Встановлено, що реакційна здатність вугілля, отже і його сорбційні можливості, падають зі збільшенням ступеня вуглефікації.

Родовища бурого вугілля Закарпаття. Закарпаття характеризується складною геологічною будовою, що зумовлює різноманітність корисних копалин, включаючи буре вугілля, різні види будівельних матеріалів, ртуть, алуніт, рідкісні та рідкоземельні метали.

У Закарпатському вугленосному районі відомо понад 20 невеликих родовищ і проявів бурого вугілля і лігнітів, приурочених до неогенових відкладів у Чоп-Мукачівській та Солотвинській западинах.

У Державному балансі запасів враховано три родовища бурого вугілля (Ільницьке, Лохівське і Кривське) та одне родовище германієвмісних лігнітів (Біганське).

Загальні запаси бурого вугілля й лігнітів становлять понад 39 млн т. Вміст германію у лігнітах Біганського

родовища сягає у середньому 182 г/т. Це єдине в Україні розвідане родовище цього цінного для промисловості напівпровідників хімічного елемента. З родовищ бурого вугілля розробляється лише Ільницьке, на якому відкритим способом ведеться видобуток сировини. Запаси родовища перевищують 27 млн т (Сивий М. та ін., 2013).

Основна частина Закарпатської вугленосної площі розташована на території Ужгородського, Мукачівського, Хустського та Берегівського районів. Усі родовища та прояви вугілля в Закарпатті пов'язані з відкладами неогенового віку. Відклади неогену залягають з кутовим та стратиграфічним неузгодженням на утвореннях палеозою, мезозою та палеогену.

Свого часу видобуток бурого вугілля здійснювали невеликі штольні з максимальною добовою продуктивністю 40–50 т у районі селищ Ільниця, Вилок, Крива, Шаян.

За своїм стратиграфічним положенням вугленосні відклади Закарпатської площі можна розділити на чотири групи: 1) вугленосні відклади тортонського віку; 2) вугленосні відклади середнього сармату; 3) вугленосні відклади паннона; 4) вугленосні відклади левантіна.

Протяжність площі до 100 км за ширини 10 км. Кількість промислових пластів змінюється від 1 до 5. Потужність їх змінюється від 0,7–1,0 м до 5–7 м і становлять здебільшого 1–2 м. Глибина залягання промислових пластів змінюється в широких межах – від кількох метрів до 200–300 м. Іноді пласти вугілля виходять на поверхню.

Генезис рідкіснометалічного зрудинення в бурому вугіллі Закарпаття. Як вже зазначалося вище, дослідження рідкісних, розсіяних і кольорових металів у бурому вугіллі Закарпаття, їх генезису, а також можливого впливу на їх кількісний і якісний склад вулканічної та поствулканічної діяльності, що широко проявилися в неогеновий час, проводили різні структурні підрозділи (геологічні партії, експедиції) колишнього Міністерства геології УРСР (Смирнов і др., 1966); (Левицький, 1960).

Поширеність мікроелементів досліджували не тільки в бурому вугіллі (лігнітах), а й у вуглевмісних породах, що дало змогу виявити комплекс мікроелементів, які концентруються в закарпатському бурому вугіллі.

Варто зазначити, що правильне ув'язування процесів накопичення вугленосно-осадових товщ і вулканізму неможливе без чітких уявлень про стратиграфію, тектоніку і магматизм.

Питання визначення генезису рідкіснометалічного зрудинення потребує вивчення палеогеографічних умов у період формування вугленосних відкладів, встановлення областей зносу та характеру вивітрювання порід, що розмиваються.

Кількісні та якісні відмінності у складі мікроелементів, як встановлено в результаті проведених досліджень, визначаються специфікою вулканічної та гідротермальної діяльності у різних районах Закарпаття, а також особливостями палеогеографічних умов формування окремих боровугільних родовищ.

Завдяки використанню методів математичної статистики, зокрема коефіцієнтів рангової кореляції, вдалося намітити коло елементів, накопичення яких відбувається синхронно, що відкриває нові перспективи у комплексному використанні закарпатського вугілля.

Зіставлення вмісту мікроелементів у вугіллі з кларками в земній корі переконливо свідчать про виняткову роль органічної речовини в концентруванні рідкісних і розсіяних елементів.

Відомі в Закарпатті вугільні родовища зазвичай невеликі за розмірами і здебільшого представлені бурим вугіллям з початковим ступенем обвуглювання, тому використання їх для енергетичних цілей не завжди буває

видним. Тим часом у вугіллі деяких закарпатських родовищ встановлено підвищені вмісти рідкісних, розсіяних та рідкоземельних елементів, причому концентрація деяких з них становить промисловий інтерес.

Якщо врахувати, що утворення переважної більшості родовищ та вуглепроявлень Закарпаття відбувалось одночасно з активною вулканічною діяльністю, то стає зрозумілим необхідність і актуальність зв'язку між вулканізмом і накопиченням у бурому вугіллі зазначених елементів. У загальному вигляді цю проблему поставив Перельман О.К. (Перельман, 1964), що намітив наступний ланцюг явищ: вулканізм і надходження вуглекислого газу в атмосферу, посилення фотосинтезу і біологічного кругообігу атомів – формування потужної кислої кори вивітрювання і винесення з неї рухомих елементів – вуглеутворення в болотах і накопичення у вугіллі рідкісних елементів, вилужених з кори вивітрювання.

Виявлення закономірностей накопичення мікроелементів в органічних утвореннях під час вулканічної діяльності дозволить цілеспрямовано вести пошуки родовищ бурого вугілля (лігнітів) із підвищеними концентраціями рідкісних, розсіяних, а також рідкоземельних елементів.

Петрографічні дослідження міоценового вугілля Закарпаття (Хмарський, 1960) показали, що буре вугілля тут представлене лігнітами, тьмяно-блискучим штрихуватим вугіллям, напівматовим штрихуватим і матовим глинистим різновидом. Низький ступінь вуглефікації сприяв епігенетичному накопиченню рідкісних, розсіяних та кольорових металів у вугіллі закарпатських родовищ. Іншою важливою умовою концентрування мікроелементів у вугіллі є їх форма перенесення у водах, що живили торф'яне болото або омивали вугільний пласт після його поховання.

Виділяють дві основні форми накопичення, зокрема рідкісних та розсіяних елементів у вугіллі: органічну та неорганічну, мінеральну.

Дослідження форм накопичення мікроелементів у вугіллі має важливе значення не тільки для вирішення деяких генетичних питань, але і дає змогу дати оцінку перспективності вугілля на той чи інший промислово цінний елемент.

Проведені аналізи показують, що ряди рідкісних і розсіяних елементів характеризується переважно накопиченням в органічній фракції вугілля (германій, молібден, уран, берилій, бор, мідь, рідкісноземельні метали, миш'як, срібло, хром), інші ж пов'язані зазвичай із зольною частиною (титан, галій, літій, стронцій, барій). І, нарешті, третя група виявляє нестійку форму накопичення – у різних родовищах, отже й у різних умовах, форма міграції цих елементів неоднакова, переважає то органічна, то мінеральна форма. Прямітньо, що в цю групу потрапляють переважно кольорові метали та елементи зі змінною валентністю, рухливість та умови осадження яких сильно залежать від фізико-хімічних умов середовища.

Так, ванадій, хром, нікель, галій, берилій, цинк, свинець, олово переносяться головним чином у формі суспензій і лише частково в розчин. Особливо чітко це виявляється у ванадію, хрому, галію, нікелю. Вирішальну роль у пересуванні останніх грає адсорбція цих елементів міцелами глинистих частинок, гідроксидами заліза, марганцю, алюмінію.

У міді, урану, молібдену і частково ванадію і хрому сполуки вищих ступенів окиснення за умов високоокисно-відновного потенціалу майже гідролізуються, що сприяє їх міграції у розчиненому стані. Навпаки, висока гідролізованість високоокислених сполук таких

елементів, як кобальт, нікель, свинець та інші важкі елементи, значно обмежує їхню рухливість.

Активна вулканічна та поствулканічна діяльність у міоцені Закарпаття не лише сприяли накопиченню вугілля (масова загибель рослинності), а й стала потужним джерелом багатьох рідкісних та розсіяних елементів, що концентруються у вугіллі. Разом з тим широкий прояв гідротермальної діяльності, що торкнулася вулканічних порід, розвинених в областях зносу, певним чином позначився на якісному та кількісному складі мікроелементів у бурому вугіллі. Кислий характер гідротермальних розчинів зумовив переведення в рухомий стан таких рідкісних та розсіяних елементів, які у звичайних поверхневих умовах земної кори інертні чи малорухливі.

Середні та кислі лави Вигорлат-Гутинського хребта, зміна яких відбувалася синхронно з накопиченням відкладів ільницької світи, зумовили надходження у вугільні пласти характерного комплексу мікроелементів.

Винесення рідкісних і розсіяних елементів з вулканічних порід могло відбуватися подвійним чином: за рахунок хімічного вивітрювання і завдяки впливу високоактивних гідротерм. Очевидно, що вирішальну роль у мобілізації мікроелементів грали гідротермальні розчини.

Між тим, дуже слабкий винос характерний для ванадію, хрому та титану, а такі елементи як галій та цирконій зовсім не переходять у розчин.

Проте відзначається зростання у сірчано-кислому середовищі рухливості такого інертного мігранта, як берилій. Під час алуїтизації – процесі, що широко проявився на Закарпатті – із середніх та кислих лав виносяться мідь, кобальт, нікель, молібден, індій, галій, хром, рідкісні землі. Очевидно, що подібні явища спостерігалися і в міоцені Закарпаття.

Деякою відмінністю можна вважати малу рухливість галію і, можливо, хрому. Мікроелементи, що перейшли в розчин, надходили разом з поверхневими водами в басейни вуглезакопичення, де осаджувалися рослинною речовиною, що розкладається. Перенесення розчинених мікроелементів здійснювалось також підземними водами. Взаємодія збагачених рідкісними елементами поданих вод із гуміновими кислотами вже сформованих та похованих вугільних пластів призвела до епігенетичного концентрування мікроелементів.

Низький ступінь метаморфізації верхньоміоценового вугілля Закарпаття, активна поствулканічна діяльність та висока проникність вуглевмісних порід (алевроліти, піски, пухкі туффіти) сприяли епігенетичному накопиченню багатьох рідкісних та розсіяних елементів. Про це свідчить розподіл вмісту мікроелементів щодо різних частин вугільного пласту (Ільницьке родовище). Найбільш збагаченими є підошва і покрівля пласта.

Вміст же мікроелементів в центральній частині в кількох разів, іноді в десятки, нижчий, ніж у периферичних ділянках родовища.

Дещо інша картина спостерігається в алмаському вугіллі Беганського родовища. Надзвичайно висока концентрація германію, порівняно підвищені вмісти свинцю та миш'яку пояснюються специфікою гідротермальної діяльності в середньому сарматі.

У доалмаський час рудоносні термальні розчини призвели до утворення Беганського барит-поліметалічного родовища. Пізніша, ймовірно, алмаська гідротермальна діяльність виявилася в алуїтизації великих обсягів вулканогенних порід.

Утворення вторинних кварцитів супроводжувалось виномом більшості рідкісних, розсіяних і кольорових

металів з наступним осадженням їх у басейнах вугленакопичення, розташованих поруч із полями алунізації.

Слід зазначити, що кількість германію у вугільних пластах зменшується в міру віддалення від ділянок, де гідротермальна діяльність виявилася найінтенсивніше.

Розподіл цього елемента за потужністю пласта не підпорядковується будь-яким певним закономірностям, як це було встановлено для верхньопліоценового вугілля. Найімовірніше, що накопичення германію та інших мікроелементів у вугіллі Біганського родовища відбувалося в торф'яно-болотну стадію.

Аналіз отриманих даних переконливо свідчить про безперечний вплив вулканічної та гідротермальної діяльності на формування рідкіснометалічного зруденіння як у верхньопліоценовому, так і в середньосарматському вугіллі Закарпаття.

Специфіка прояву та геохімічна індивідуалізованість вулканічної та гідротермальної діяльності в середньому сарматі та верхньому пліоцені зумовили й певні відмінності як у кількісному, так і в якісному складі мікроелементів у вугіллі різних родовищ.

Геохімічні особливості рідкіснометалічного зруденіння бурого вугілля Закарпаття. При узагальненні та систематизації численних даних спектрального та хімічного аналізів з'ясувалося, що кожне конкретне родовище чи певна група родовищ має специфічний кількісний та якісний склад мікроелементів.

З геохімічного погляду це пояснюється лише тим, що міграція і накопичення хімічних елементів контролюється як кристалохімічними властивостями атомів (внутрішні чинники), так і фізико-хімічними умовами середовища (зовнішні чинники).

Зовнішні фактори, що визначаються геологічною та палеогеографічною обстановкою, змінюються у просторі та часі, а тому окремі буровугільні родовища Закарпаття характеризувались різними умовами накопичення рідкісних та розсіяних елементів.

Серед найбільш повно вивчених буровугільних родовищ Закарпаття можна виділити дві різновікові групи: верхньопліоценову (Березинка, Ільниця, Рокосово та ін.) та середньосарматську (родовище в районі с. Мала Бігань).

Верхньопліоценові родовища просторово тяжіють до Вигорлат-Гутинського хребта; їх формування відбувалося на фоні та за участю активної вулканічної діяльності.

Біганське родовище розташоване із західної частини Закарпаття, в межах Берегово-Біганської рудної зони. Накопичення середньосарматського бурого вугілля

відбувалося синхронно з широким проявом гідротермальної діяльності, яка привела не тільки до утворення поліметалічного (Берегово) і барит-поліметалічного (Бігань) родовищ, але й певним чином позначилася на складі рідкісних, розсіяних та кольорових металів у вугіллі.

Літологічні дослідження вугленосних товщ вказують на різний речовий склад порід, що розмивалися в алмазський та ільницький час.

Вивітрювання різнотипних по мінеральному та хімічному складу порід призводило до винесення з них певних комплексів мікроелементів.

Таким чином, специфіка вулканічної та поствулканічної діяльності у верхньому пліоцені та середньому сарматі, а також особливості речовинного складу порід, що складали області зносу, зумовили різний у кількісному та якісному співвідношенні склад мікроелементів у досліджуваному бурому вугіллі.

Справді, зіставлення середніх вмістів рідкісних, розсіяних і кольорових металів у верхньопліоценовому вугіллі показує, що Ільницьке родовище збіднене порівняно з вугіллям ільницької світи такими елементами, як молібден, скандій, нікель, кобальт, ітрій, ітербій, лантан, мідь, ванадій (табл. 1).

У той же час вугілля Біганського родовища значно збагачене германієм: середній вміст цього елемента в них набагато вищий, ніж у вугіллі Березинського, Ільницького, Рокосовського та інших верхньопліоценових родовищ.

Слід зазначити також підвищені концентрації свинцю в Біганському вугіллі; у вугіллі інших родовищ цей елемент виявляється дуже рідко.

Не викликає сумніву, що настільки надзвичайно високі вмісти германію і свинцю генетично пов'язані з барит-поліметалічним родовищем, що розташоване в безпосередній близькості від буровугільного басейну.

Формування рудних жил відбувалося, очевидно, або одночасно з вугленакопиченням, або передувало йому.

Серед верхньопліоценових буровугільних родовищ також відзначаються певні відмінності у вмісті рідкісних та розсіяних елементів, що зумовлено, мабуть, ступенем віддаленості басейну вугленакопичення від Вигорлат-Гутинського хребта. Найбільш збагачені мікроелементами буре вугілля Ільницького родовища, що утворилося в Іршавській лагуні, майже з усіх боків оточене вулканічними породами хребта.

Таблиця 1

Результати атомно-емісійного аналізу Ільницького родовища (< – відповідає прочерку)

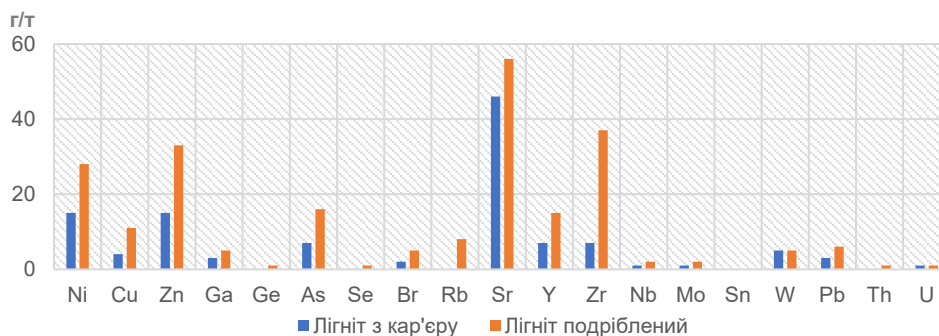
№ч/ч	№проби	Матеріал проби	Ti	Mn	V	Zr	Ba	Cr	Zn	Ni	Cu	Co	Pb	Sn	Ag	Mo	Ge	Nb	Y	Yb	L	Ce	Sc	Li	Sr	Cd	Be	Зольність, %
1	1	на золу	1750	496	71	<50	<400	<10	20	<5	8	11	<5	<2	0,05	<1	<2	<15	<10	<1	<30	<40	<10	<15	88	<5	<3	19,96
		на суху речовину	349	99	14	<10	<100	<2	4	<1	1,6	2,2	<1	<0,5	0,01	<0,2	<0,5	<3	<2	<0,2	<6	<8	<2	<3	17,56	<1	<0,6	
2	2	на золу	2220	563	109	<50	<400	<10	29	<5	<5	8	5	<2	0,05	2	<2	<15	<10	<1	<30	<40	<10	<15	72	<5	<3	12,97
		на суху речовину	288	73	14	<10	<100	<2	3,8	<1	<1	1	0,65	<0,5	0,01	0,26	<0,5	<3	<2	<0,2	<6	<8	<2	<3	9,338	<1	<0,6	

Дослідження виконано в лабораторії ННІ "Інститут геології" КНУ ім. Т. Шевченка

Таблиця 2

Результати аналізу складу зразків лігнітів Ільницького родовища (кольором відзначено підвищені концентрації)

№	Проба	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Sn	W	Pb	Th	U
1	Лігніт з кар'єру	6533	15	4	15	3	0	7	0	2	0	46	7	7	1	1	0	5	3	0	1
2	Лігніт подріблений	18109	28	11	33	5	1	16	1	5	8	56	15	37	2	2	0	5	6	1	1
Межа визначення, г/т,		200	20	15	15	10	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	-	100	5	5	5



Дослідження виконано в Центральній лабораторії ДП "Українська геологічна компанія"

Теплий та вологий клімат сприяв інтенсивному хімічному вивітрюванню лав та туфів, а майже повна замкнутість лагуни зумовила осаження багатьох мікроелементів на порівняно великій ділянці.

На противагу Ільницькому формування Рокосівського родовища відбувалося при переважанні фізичного вивітрювання порід зносу, про що свідчить велика кількість зерен ромбічного піроксену у важкій фракції вуглевмісних порід на Ільницькому родовищі – 20 %, на Рокосівському – до 80 і навіть 90 %.

Очевидно, важливе значення для переважаючого тієї чи іншої форми вивітрювання мала поствулканічна діяльність. Підйоми гідротерми змішувалися з поверхневими водами і посилювали їх активність, що призводило до інтенсифікації хімічного вивітрювання.

Таким чином, порівняно нижчі вмісти мікроелементів у рокосівському вугіллі зумовлені панівною роллю фізичного вивітрювання порід, розвинених в областях зносу в період формування родовища.

Привертає увагу постійність середнього вмісту галію у всіх вивчених буровугільних родовищах. Це свідчить про певну інертність галію в екзогенних умовах, зокрема в процесі вуглезакопичення.

Ще однією цікавою особливістю є можливість синхронного накопичення у вугіллі низки рідкісних та розсіяних елементів. Вперше це було відмічено, зокрема при побудові літолого-геохімічних колонок свердловин, а згодом – при зіставленні узагальнених даних за кількома, найбільш повно випробуваними родовищами.

У вітчизняній та зарубіжній літературі, присвяченій дослідженню рідкісних та розсіяних елементів у вугіллі, також нерідко зазначається, що підвищеним вмістам одного елемента відповідають найвищі концентрації іншого.

Отже, у процесі вуглеутворення цілком можливе виникнення умов, сприятливих для спільного накопичення цілої низки мікроелементів.

Методи математичної статистики, зокрема кореляційний аналіз, дають змогу об'єктивно вирішувати багато геохімічних завдань, у тому числі проблему парагенезису елементів.

При оцінці стійкості зв'язку враховували суттєвість коефіцієнта рангової кореляції (не значущий, значущий, дуже значущий) та наявність залежності між певними парами елементів у всіх трьох родовищах. Виходячи з цього, можна виділити три групи:

1. Пари елементів, що характеризуються досить стійким зв'язком: Y-Yb, Be-Y, Be-Yb, Be-Mo, Mo-Yb, V-Zr.
2. Пара елементів, що характеризуються менш стійким зв'язком: Be-Ni, Be-Zr, Be-V, Mo-Y, Mo-Ni, V-Yb.
3. Пари елементів, що характеризуються нестійким зв'язком: Mo-Zr, Cu-Ni, Cu-Y, Yb-Zr, Yb-Ni.

Особняком стоїть Ga, вміст якого в золах вугілля не корелюється із вмістом жодного з мікроелементів.

Таким чином, методи кореляційного аналізу дали змогу досить точно об'єктивно встановити комплекс мікроелементів, що спільно накопичуються у вугіллі: Be-Mo-Y-Yb, Zr-V.

Цікаво відзначити, що отримані дані про синхронність накопичення деяких мікроелементів добре узгоджуються з рядом геохімічної рухливості в процесі вуглеутворення: Ge-Be-Mo-La-Y-Sc-Co-Ni-Sn-Zr-V-Zn-Cr-Ga-Pb.

У цьому ряду елементи, що стоять зліва, є більш активними та зв'язуються переважно з органічною частиною вугілля.

Дискусія і висновки

Закарпаття, як один із регіонів України, відомий своїми покладами бурого вугілля, що містять рідкісні метали, привертає увагу науковців до вивчення процесів їхнього формування та розподілу.

Отримані результати свідчать про те, що буровугільні пласти Закарпаття збагачуються рідкісними та рідкоземельними металами, такими як германій, індій, галій, стронцій, скандій, ітрій, ітербій, лантан під впливом кількох факторів:

1. Гідротермальні процеси: Закарпаття має активну геотектонічну історію, яка сприяла циркуляції гідротермальних розчинів через осадові породи, що привело до збагачення рідкісними металами.
2. Постосадові зміни: органічна речовина бурого вугілля може поглинати і накопичувати метали під час діагенезу та катагенезу.
3. Вмісні породи: присутність вулканогенних порід у регіоні є додатковим джерелом рідкісних металів.

Дослідження геохімії бурого вугілля також свідчать про суттєвий вплив локальних тектонічних структур. Розуміння генезису та геохімічних особливостей рідкісно-металічного зруденіння у бурому вугіллі Закарпаття є ключовим для ефективного використання цих ресурсів.

Подальші дослідження в цій галузі сприятимуть розробці нових методів видобутку та переробки, а також глибшому розумінню геологічних процесів, що приводять до формування таких унікальних покладів.

Комплексний підхід, що включає геохімічний, мінералогічний, екологічний та економічний аналізи, дасть змогу не лише зрозуміти механізми зруденіння, але й оцінити перспективи використання цих ресурсів у майбутньому.

Внесок авторів: Микола Бурлуцький – концептуалізація, формулювання ідеї і визначення наступних завдань досліджень, методологія, написання (оригінальна чернетка, перегляд і редагування); Станіслав Литвинюк – валідація даних, кінцева обробка матеріалів, написання (перегляд і редагування).

Список використаних джерел

- Баряцька, Н. В. (2020). Поняття критичної мінеральної сировини – інструмент стимулювання розвитку надрокористування в Україні. *Мінеральні ресурси України*, 2, 13–18.
- Блайда, І. А., Васильєва, Т. В., Слюсаренко, Л. І., Хитрич, В. Ф., Барба, І. М., & Васильєва, Н. Ю. (2011). Вилучення германію з відходів свинцево-цинкового виробництва хімічними і мікробіологічними методами. *Хімія металів і сплавів*, 4, 206–211.
- Буллат, А. Ф., & Баранов, В. А. (2021). Аналіз стану германієносності вугілля України. У *Матеріали XIX Міжнародної конференції молодих вчених. Геотехнічні проблеми розробки родовищ*, Дніпро, 7–9.
- Бучинська, І. В., Матрофайло, М. М., Побережський, А. В., & Ступка, О. О. (2023). Германій Львівсько-Волинського басейну як можливе джерело критичної мінеральної сировини України. У *Збірник тез Всеукраїнської наукової конференції Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка Національної академії наук України*, 12–13 жовтня 2022 р. (с.11–14).
- Гольдшмидт, В. М. (1938). *Сборник статей по геохимии редких элементов*. Москва, Ленинград.
- Гончарук, О. В. (2017). *Мінералогія та геохімія рідкісних елементів у вугленосних відкладеннях Закарпаття*. ДонНТУ.
- Загальнодержавна програма розвитку мінерально-сировинної бази України на період до 2030 року від 21 квітня 2011 року. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/3268-17>
- Іваненко, П. І. (2018). *Геохімія рідкісних елементів у вугіллі Закарпаття*. Видавництво Ужгородського національного університету.
- Левицкий, Б. П. (1960). *Отчет о результатах поисково-опробовательских работ на германий, произведенных Закарпатской экспедицией на территории Станиславской и Закарпатской областей УССР в 1958–1959 гг.* Киев. геол.-развед. трест.
- Перельман, А. И. (1964). *Атомы в природе*. Москва.
- Петров, В. С., & Коваленко, О. М. (2020). *Рідкіснометалеве зруденіння в осадових басейнах України*. Наукова думка.
- Сивий, М., Паранько, І., & Іванов, І. (2013). *Географія мінеральних ресурсів України*. Простір М.
- Сидоренко, М. Г. (2019). *Геохімічні дослідження бурого вугілля Закарпаття*. Видавництво Львівського національного університету.
- Смирнов, Б. И., Лазаренко, Е. А., Левицкий, Б. П., Новикова, З. Т., & Шеремета, В. Г. (1966). *Отчет по научно-исследовательской теме: Влияние вулканических и гидротермальных процессов на формирование закарпатских углей и редкометалльной минерализации в них*. Институт минеральных ресурсов. Закарпатская геологоразведочная партия.
- Хмарский, Н. З. (1960). Петрографическая характеристика миоценовых углей Закарпатия и некоторые вопросы их генезиса. *Научные записки Днепропетровского государственного университета*, 59.
- Müller, C., & Fuchs, H. (2017). *Rare Metal Enrichment in Lignite Deposits: Case Studies from Central Europe*. Elsevier.
- Smith, J. A., & Brown, L. K. (2015). *Geochemistry of Rare Earth Elements in Brown Coal Deposits: A Global Perspective*. Springer.
- Vyzhva, S. A., Deineko, S. I., Demidov, V. K., & Astashkina, O. A. (2010, May). Dynamic geologic-geophysical model of chalky layer and dispersible soils on territory of the RNPP site. In 9th EAGE International Conference on Geoinformatics-Theoretical and Applied Aspects (pp. cp-184). European Association of Geoscientists & Engineers.
- Wang, P., & Zhao, L. (2019). *Geochemical Characteristics of Trace Elements in Coal: A Focus on Rare Metals*. Taylor & Francis.
- Zhao, C., & Li, X. (2021). *Coal-Bearing Deposits as Potential Sources of Rare Metals: An International Review*. CRC Press.

References

- Bariatska, N.V. (2020). The concept of critical mineral raw materials – a tool for stimulating the development of subsoil use in Ukraine. *Mineral resources of Ukraine*, 2, 13–18 [in Ukrainian].
- Blyda I. A., Vasylieva T. V., Slysarenko L. I., Khytrych V. F., Barba I. M., & Vasylieva N. Yu. (2011). Extraction of germanium from lead-zinc production waste by chemical and microbiological methods. *Chemistry of metals and alloys*, 4, 206–211 [in Ukrainian].
- Buchynska I.V., Matrofailo M.M., Poberezhskyi A.V., Stupka O.O., & Lazar G.I. (2023). Distribution of germanium in coal of the LvivVolyn coal basin. *Geological magazine*, 4, 35–49. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2023.4.284910> [in Ukrainian].
- Bulat A. F., & Baranov V. A. (2021). Analysis of the germanium content of Ukrainian coal. In *Proceedings of the XIX International Conference of Young Scientists. Geotechnical problems of deposit development* (pp. 7–9). Dnipro [in Ukrainian].
- Goldshmidt V.M. (1938). *Collection of articles on the geochemistry of rare elements*. M., Leningrad [in Russian].
- Goncharuk O.V. (2017). *Mineralogy and geochemistry of rare elements in the coal-bearing deposits of Zacarpattia*. DonNTU [in Ukrainian].
- Ivanenko P.I. (2018). *Geochemistry of rare elements in the Vugilla of Transcarpathia*. Uzhgorod: University of Uzhgorod National University [in Ukrainian].
- Khmarsky N.Z. (1960). Petrographic characteristics of Miocene coals of Zacarpattia and some questions of their genesis. *"Scientific Notes" of Dnepropetrovsk State University*, 59 [in Russian].
- Levytskyi B. P. (1960). *Report on the results of prospecting and testing for germanium, carried out by the Transcarpathian Expedition on the territory of the Stanislavsky and Transcarpathian regions of the Ukrainian SSR in 1958–1959*, (T. 1). Kyiv. geol.-exploration trust [in Russian].
- Müller, C., & Fuchs, H. (2017). *Rare Metal Enrichment in Lignite Deposits: Case Studies from Central Europe*. Elsevier.
- Perelman A.I. (1964). *Atoms in nature*. M. [in Russian]
- Petrov V.S., & Kovalenko O.M. (2020). *Rare metal mineralization in siege basins of Ukraine*. Kiev: Naukova Dumka [in Ukrainian].
- Sidorenko M.G. (2019). *Geochemical studies of brown vugill in Transcarpathia*. Lviv: Education of the Lviv National University [in Ukrainian].
- Siviy M., Paranko I., & Ivanov I. (2013). *Geography of mineral resources of Ukraine: monograph*. Lviv: Prostr M. [in Ukrainian].
- Smirnov B.I., Lazarenko E.A., Levitsky B.P., Novikova Z.T., & Sheremeta V.G. (1966). *Report on the research topic: The influence of volcanic and hydrothermal processes on the formation of Transcarpathian coals and rare metal mineralization in them*. Simferopol: Institute of Mineral Resources. Transcarpathian geological exploration party [in Russian].
- Smith, J.A., & Brown, L.K. (2015). *Geochemistry of Rare Earth Elements in Brown Coal Deposits: A Global Perspective*. Springer.
- The national program for the development of the mineral and raw material base of Ukraine for the period up to 2030 from April 21, 2011 [in Ukrainian].
- Vyzhva, S. A., Deineko, S. I., Demidov, V. K., & Astashkina, O. A. (2010, May). Dynamic geologic-geophysical model of chalky layer and dispersible soils on territory of the RNPP site. In 9th EAGE International Conference on Geoinformatics-Theoretical and Applied Aspects (pp. cp-184). European Association of Geoscientists & Engineers.
- Wang P., & Zhao L. (2019). *Geochemical Characteristics of Trace Elements in Coal: A Focus on Rare Metals*. Taylor & Francis.
- Zhao C., & Li X. (2021). *Coal-Bearing Deposits as Potential Sources of Rare Metals: An International Review*. CRC Press.

Отримано редакцією журналу / Received: 24.03.25

Прорецензовано / Revised: 04.04.25

Схвалено до друку / Accepted: 23.04.25

Mykola BURLUTSKYY, PhD (Geol.)

ORCID ID: 0009-0000-6718-3006

e-mail: Nikolay2205@ua

State Geology and Subsoil Service of Ukraine, Kyiv, Ukraine

Stanislav LYTUVNIUK, PhD (Geol.)

ORCID ID: 0000-0003-3763-2100

e-mail: lytvyniuksf@gmail.com

State Commission of Ukraine on Mineral Resources, Kyiv, Ukraine

GENESIS AND GEOCHEMICAL FEATURES OF RARE METAL MINERALIZATION IN THE BROWN COAL OF TRANSCARPATIA

Background. On January 17, 2025, Law of Ukraine No 4154-IX "On Amendments to Certain Legislative Acts of Ukraine Regarding Updating the State Program for the Development of Mineral and Raw Materials Base of Ukraine for the Period Until 2030 and Regulation of Certain Issues Regarding Minerals and Components of Strategic and Critical Importance", amending the Code of Ukraine on Subsoil and the National Program for the Development of the Mineral and Raw materials Base of Ukraine for the Period Until 2030 was passed.

Current research is aimed at the complex study of coal deposits development with extraction of associated minerals and components. In addition, the possibility of obtaining rare earth and other valuable components from brown coal and stockpiles is being considered.

Transcarpathia, as one of the regions of Ukraine, known for its deposits of brown coal, which contain rare metals and rare earth elements, attracts attention of scientists.

Methods. The research on the genesis of rare metal mineralization, analysis of the influence of volcanic and hydrothermal processes on the formation of brown coal and rare metal mineralization is focused on:

• **analytical methods: use of modern analytical methods, such as inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), to determine the concentration of rare metals;**

- *modeling processes: development of models to describe the behavior of rare metals during carbonization and the influence of various factors on their distribution;*
- *economic assessment: assessment of the potential of the extraction of rare metals from brown coal as an additional reservoir of valuable elements.*

It should be noted that rare metal mineralization in brown coal is an important object of investigation due to its economic significance and unique geochemical characteristics.

During the period of field work, the Transcarpathian Geological Survey Party of the Institute of Mineral Resources selected and analyzed >3000 samples of brown coal and carbonaceous sedimentary materials and volcanic rocks. What is important is the number of samples collected from core material (Began, Berezinka, Rokosovo, Novoselytsya, Kriva), as well as from Girnichy extractions (Illytsia - mine No. 33, Gorbki – mine No. 29-bis).

Based on the results of various analyses, it was established that some rare and rare earth metals are associated with organic parts of coal, some are concentrated in the ash part and thereby enrich terrigenous material with microelements, which gradually become present in brown coal.

R e s u l t s . *The clear and simple differences in the storage of microelements, as established by analyses, are determined by the specificity of volcanic and hydrothermal activity in various regions of Transcarpathia, and by the peculiarities of paleogeographic formation of coal deposits.*

The study of the forms of accumulation of microelements in brown coal is of great importance not only for the development of certain genesis, but also allows us to assess the prospects of brown coal for its industrial value.

Recently, a number of methods of mathematical statistics, including coefficients of rank correlation, have been able to identify a number of elements, the accumulation of which is generated synchronously, which opens up new prospects for a complex history of Transcarpathian brown coal.

The combination of microelements in brown coal and clark in the earth's crust clearly indicates the role of organic matter in concentrating rare metals and rare earth elements.

C o n c l u s i o n s . *The results show that the brown coal seams of Transcarpathia are rich in rare and rare earth metals such as germanium, indium, gallium, strontium, scandium, niobium, terbium, lanthanum under the influence of several factors:*

1. Hydrothermal processes: Transcarpathia has an active geotectonic history, which resulted from the circulation of hydrothermal vents through sedimentary rocks, which led to the enrichment by rare metals.

2. Post-sedimentary changes: Organic brown coal deposits can become clayey and accumulate metals during diagenesis and catagenesis.

3. Local rocks: The presence of volcanic rocks in the region is an additional source of rare metals.

Investigations into the geochemistry of brown coal also indicate the ongoing influence of local tectonic structures.

The understanding of the genesis and geochemical features of rare metal mineralization in the brown coal of Transcarpathia is the key for the effective development of these resources.

Further study will involve the development of new methods of extraction and processing, as well as the deeper understanding of geological processes that lead to the formation of such unique deposits.

A comprehensive approach, including geochemical, mineralogical, ecological, and economic analyses, will allow not only understanding the mechanisms of mineralization, but also assessing the prospects for using these resources in the future.

K e y w o r d s : *critical mineral ore, germanium, drilling and coal deposits, rare earth and rare metals, volcanic and hydrothermal activity.*

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних; у написанні рукопису; в рішенні про публікацію результатів.

The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; in the decision to publish the results.