

УДК 553.493:550.42

МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ ТОНШТЕЙНОВ В УГЛЯХ ЧЕРНОГОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ МИНУСИНСКОГО БАСЕЙНА

Вергунов Алексей Викторович,
alexeivergunov@rambler.ru

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

Актуальность работы обусловлена необходимостью определения роли пирокластического материала в формировании геохимического фона редких элементов в угле.

Цель: изучить минералогические и геохимические особенности тонштейнов и вмещающих углей черногорской свиты Черногорского месторождения Минусинского бассейна.

Объекты: тонштейны и вмещающие угли черногорской свиты Черногорского месторождения Минусинского бассейна.

Методы: опробование угольных пластов Черногорского месторождения Минусинского бассейна; химический состав определен методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS), атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES), инструментальным нейтронно-активационным анализом; минеральный состав изучен методами оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии.

Результаты. Рассмотрены минеральные и геохимические особенности тонштейнов черногорской свиты Черногорского месторождения Минусинского угольного бассейна. Каолинит является преобладающим в составе изученных тонштейнов. В меньшем количестве встречаются кварц, полевые шпаты, фосфаты. Комплексный минералого-геохимический подход позволил восстановить состав пирокластического материала, из которого сформировались изученные тонштейны. Наибольшее распространение в угольных пластах Черногорского месторождения имеют тонштейны, образовавшиеся из пеллов кислого состава. Также отмечается присутствие тонштейнов, сформированных с участием пирокластике кислого состава щелочного ряда. Редко встречаются разности, сформированные из пирокластике среднего и основного составов. На основе выявленных тонштейнов восстановлена последовательность изменения состава пирокластического материала, поступавшего в процессе торфонакопления. В ходе исследования установлено, что пирокластический материал оказал существенное влияние на накопление группы литофильных редких металлов, в том числе аномально высоких содержаний РЗЭ, Zr, Hf, Nb, Y, Th.

Ключевые слова:

Уголь, тонштейны, геохимия, вулканогенная пирокластика, Минусинский бассейн.

Введение

Вулканогенный пепловый материал широко распространен в составе угленосных отложений Минусинского бассейна. Впервые на наличие вулканогенного материала в виде тонких прослоев туфов в углях Минусинского бассейна указывал В.М. Богомазов [1].

Впоследствии А.В. Ван при изучении Бейского и Изыхского разрезов Минусинского бассейна установил значительное количество пирокластического материала. В отложениях черногорской свиты бассейна пирокластический материал диагностирован в виде туфов и туффигов [2]. В работе И.Б. Волковой впервые для бассейна были описаны каолиновые прослои в угольных пластах под термином «тонштейны». В исследовании приводилось мнение о водноосадочном генезисе изученных тонштейнов [3]. Л.А. Адмакин провел детальные исследования тонштейнов Минусинского бассейна [4]. Исследования ограничили каолиновыми прослоями, выявленными в угольных пластах черногорской свиты – Гигант, Мощный, Великан. Л.А. Адмакин провел типизацию выявленных тонштейнов и изучил их минеральный состав, а также на основании петрографо-геохимических критериев установил, что тонштейны образовались из пирокластического материала кислого (риолитового) состава.

С.И. Арбузов и В.В. Ершов доказали, что пепловый материал сыграл значительную роль в обогащении углей Сибири редкими металлами [5]. На примере пластов Двухаршинного и Великан-I Черногорского ме-

сторождения было установлено, что вулканогенный материал способен формировать достаточно контрастные аномалии редких металлов в углях вблизи тонштейнов. Было установлено, что набор элементов, которыми обогащены вмещающие тонштейны угли, характерен для кислой или щелочной пирокластике [6].

В то же время о наличии в Минусинском бассейне тонштейнов, образовавшихся из пирокластике щелочного ряда, ранее не сообщалось.

Данная работа посвящена восстановлению состава пирокластического материала, послужившего источником для формирования тонштейнов, а также редких металлов, которыми обогащены угольные пласты черногорской свиты Черногорского месторождения

Геология региона

Минусинский каменноугольный бассейн расположен в южной части Центрально-Сибирского региона. В геологическом плане он приурочен к межгорному Минусинскому прогибу и ограничен с запада, востока и юга структурами Кузнецкого Алатау, Восточного и западного Саяна [7]. Угленосная формация бассейна представлена отложениями от нижнего карбона до верхней перми (рис. 1).

Строение угленосной толщи

Черногорское месторождение находится в северо-западной части Минусинского угольного бассейна. Оно является одним из основных промышленных ме-

сторождений бассейна. Продуктивная толща сложена ниже-верхнекаменноугольными отложениями от соленозерской свиты до нижних горизонтов белоярской включительно (рис. 1).

В черногорской свите выделяется две подсвиты. Нижняя представлена мощной пачкой песчаников, выше которой расположены алевролиты с прослоями песчаников, 12 угольными пластами и пропластками

[7]. Верхняя подсвита – самая угленасыщенная часть разреза продуктивной толщи и содержит промышленные запасы углей. Подсвита состоит из алевролитов с прослоями песчаников, линзами конгломератов, гравелитов. В разрезе отмечается значительное количество прослоев углистых аргиллитов и до 12–15 угольных пластов и пропластков. Мощность нижней подсвиты 90–110 м, верхней – 140–150 м [7].

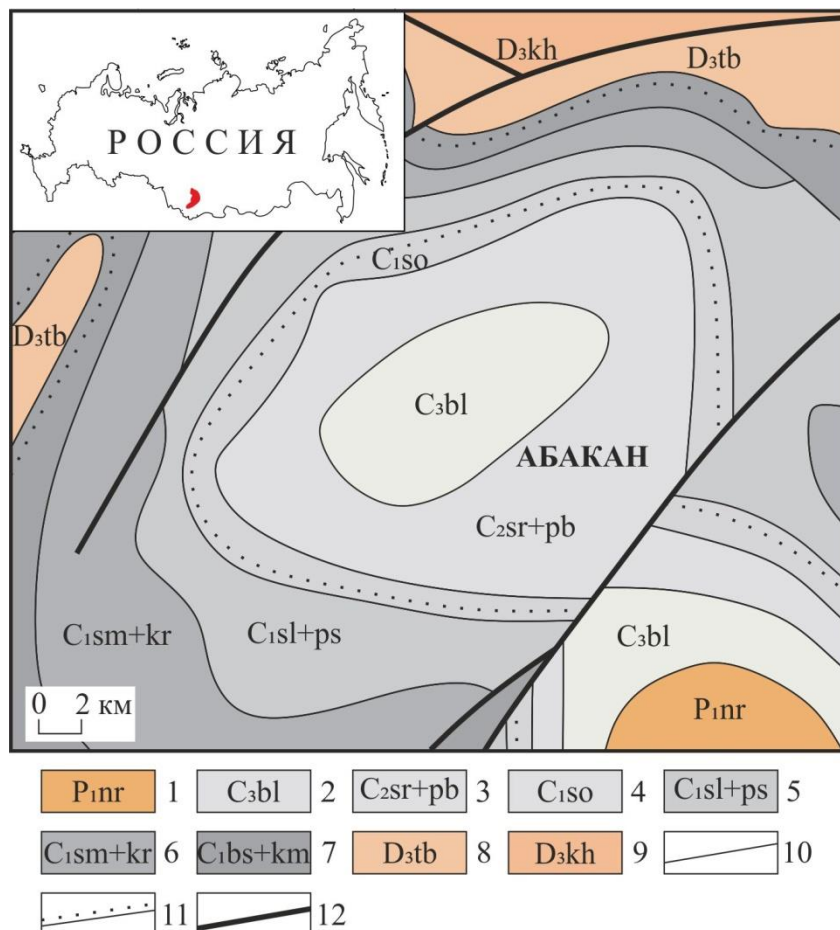


Рис. 1. Геологическая карта Черногорского месторождения [8]: 1 – пермские отложения: нарылковская свита; 2–7 – отложения карбонового возраста: 2 – белоярская свита, 3 – сарская, черногорская и побережная свиты объединенные, 4 – серпуховский ярус, соленозерская свита, 5 – визейский ярус, соломенская, ямкинская, байновская свиты объединенные, 6 – турнейский ярус, самохвальская и кривинская свиты объединенные, 7 – быстринская, алтайская и камышитинская свиты объединенные; 8, 9 – отложения девонского возраста: 8 – фаменский ярус, тубинская свита, 9 – франкий ярус, кохайская свита; 10, 11 – геологические границы: 10 – согласного залегания, 11 – несогласного залегания; 12 – разрывные нарушения

Fig. 1. Geological map of the Chernogorskoye deposit [8]: 1 – Permian sediments: Narylkovskaya suite; 2–7 – Carboniferous sediments: 2 – Beloyarskaya suite, 3 – Sarskaya, Chernogorskaya and Poberezhnaya combined suites, 4 – Serpukhovian stage, Solenoozerskaya suite, 5 – Vizean stage, Solomenskaya, Yamkinskaya, Baynovskaya combined suites, 6 – Tournaisian stage, Samokhvalskaya and Krivinskaya combined suites, 7 – Bystryanskaya, Altayskaya and Kamyshtinskaya combined suites; 8, 9 – Devonian sediments: 8 – Famennian stage, Tubinskaya suite, 9 – Frasnian stage, Kokhayskaya suite; 10, 11 – geologic boundaries: 10 – concordant bedding, 11 – discordant bedding; 12 – faults

Продуктивная толща содержит 48–50 угольных пластов и пропластков, из них 10 промышленного значения. Наибольшую промышленную ценность представляют пласты Великан-I-II, Мощный, Новый, Двухаршинный, Совхозный.

Максимальную угленасыщенность имеет черногорская свита. Она содержит 22 угольных пласта и

пропластка общей мощностью 26–30 м. В верхнечерногорской подсвите расположены рабочие пласты угля (рис. 2). Они группируются по трем основным горизонтам: нижний горизонт сложен угольными пластами Гигант-I-III, с междупластиями, выполненными алевролитами или мелкозернистыми песчаниками. Средний охватывает серию сближенных пластов

угля – Мощный, Безымянный, Великан-I-II, переслаивающихся с углистыми аргиллитами, алевролитами и единичными прослоями песчаников. Третий горизонт охватывает интервал от почвы пласта Двухаршинный до кровли пласта Непостоянный и представлен чередующимися алевролитами и песчаниками [7].

Положение тонштейнов в угольных пластах

В ходе полевых исследований в угольных отложениях черногорской свиты Черногорского месторождения диагностировано 25 тонштейнов. Характерной особенностью таких породных прослоев является четкий контакт с вмещающим углем, а также светлосерая окраска прослоев на фоне темного угля. Благодаря этим особенностям тонштейны легко выявить при визуальной диагностике разрезов угольных пластов. Мощность выявленных тонштейнов составила от 0,3–6 см. При идентификации угольных пластов Гигант-I и Великан-II используются тонштейны, являющиеся реперными для данных пластов. На рис. 3 приведена схема расположения тонштейнов в угольных пластах Черногорского месторождения.

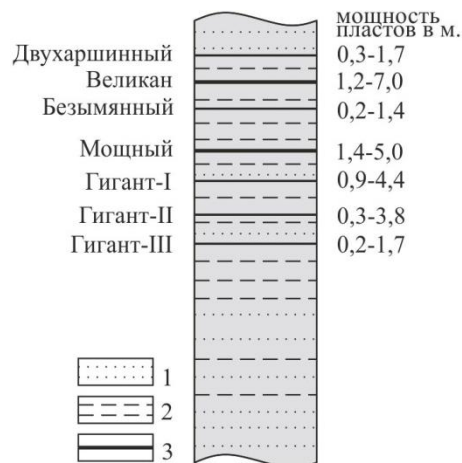


Рис. 2. Схема размещения угольных пластов в разрезе угленосных отложений Черногорского месторождения: 1 – песчаники; 2 – алевролиты, аргиллиты; 3 – уголь

Fig. 2. Layout of coal seams in the section of coal-bearing deposits of the Chernogorskoe field: 1 – sandstones; 2 – aleurolite, argillite; 3 – coal

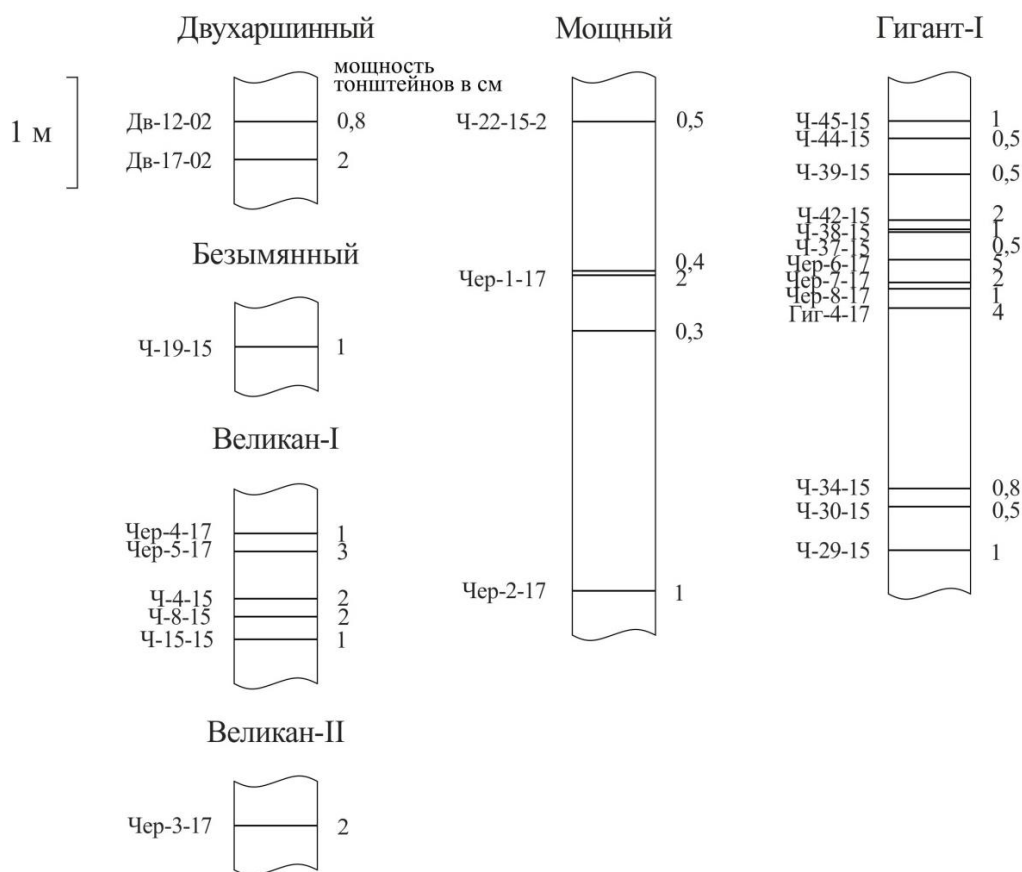


Рис. 3. Схема размещения тонштейнов в угольных пластах Черногорского месторождения

Fig. 3. Layout of tonsteins in the coal beds of the Chernogorskoe deposit

Методы исследования

Материалом для исследования послужили тонштейны и вмещающие их угли черногорской свиты Черногорского месторождения Минусинского бассейна. Для исследования было отобрано 25 тонштей-

нов мощностью от 0,3 до 6 см. Отдельные породные прослои опробованы в нескольких сечениях для выявления латеральной изменчивости минерального и химического состава.

Для изучения характера распределения минералов в тонштейнах, анализа их текстурно-структурных

особенностей выполнено петрографическое изучение шлифов. Диагностика состава глинистого вещества тонштейнов проводилась с помощью рентгенофазового анализа на порошковом дифрактометре Bruker D2 Phaser в Международном инновационном научно-образовательном центре (МИНОЦ) «Урановая геология» в отделении геологии ТПУ (исполнитель А.В. Вергунов) и в лаборатории седиментологии АО «ТомскНИПИнефть» с использованием рентгеновского дифрактометра RIGAKU Ultima IV с реализацией съемки рентгенограмм в геометрии Брегга-Брентано (исполнитель Ю.М. Лопушняк).

Определение элементного состава тонштейнов и вмещающих их углей произведено с применением нейтронно-активационного анализа (ИНАА), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

ИНАА проводился в ядерно-геохимической лаборатории МИНОЦ «Урановая геология» на базе исследовательского ядерного реактора ИРТ-Т НИ ТПУ (аналитик А.Ф. Судыко).

ICP-MS и ICP-AES выполнен в аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН, г. Владивосток (аналитик Н.В. Зарубина) и в химико-аналитическом центре «Плазма», г. Томск (аналитик Н.В. Федюнина).

Анализ состава петрогенных элементов тонштейнов и золы угля выполнен РФА в лаборатории рентгеноспектральных методов анализа ИГМ СО РАН, г. Новосибирск (аналитик Н.Г. Карманова). Все лаборатории аккредитованы в системе аккредитации аналитических лабораторий Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии.

Определение содержания ртути в образцах выполнено методом беспламенной абсорбции на приборе РА-915+ с пиролитической приставкой ПИРО-915 (метод пиролиза).

Изучение микроминеральных форм элементов в образцах производилось на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N в МИНОЦ «Урановая геология» в отделении геологии ТПУ. Состав включений устанавливался с помощью энерго-дисперсионного спектрометра Bruker XFlash 4010/5010 для проведения рентгеноспектрального анализа.

Минеральный состав тонштейнов

В результате исследования было установлено, что основным породообразующим минералом тонштейнов Черногорского месторождения является каолинит (56–57 %). В образцах он представлен преимущественно в виде скрытокристаллической основной массы, псевдоморфоз по слюдам и полевым шпатам, а также в виде кристаллов. В составе тонштейнов также присутствуют кварц, апатит, гояцит, полевые шпаты.

Присутствие апатита, а также высокие концентрации минералов гояцит-горсейскит-крандаллит-флоренсит являются свидетельством вулканического вклада при формировании породы [9–12]. Указанные минералы диагностировались в некоторых тонштейнах мира [13–15].

В составе изученных тонштейнов обнаружено наличие эпигенетических минералов, таких как сидерит, кальцит и хлорит.

Химический состав тонштейнов

По результатам анализа химического состава тонштейнов Черногорского месторождения установлено, что содержание SiO_2 в них изменяется от 17,94 до 61,38 % (табл. 1). Концентрация Al_2O_3 колеблется в пределах 19,03–43,61 %. Согласно данным показателям, изученные тонштейны можно условно разделить на две группы. К первой группе относятся прослой, близкие по составу к каолиниту, что выражается в обогащении их SiO_2 (45,77–61,38 %) и Al_2O_3 (33,76–43,61 %). Ко второй – тонштейны с малым содержанием SiO_2 (17,94–41,88 %) и Al_2O_3 (19,03–33,65 %). Тонштейны второй группы характеризуются повышенным содержанием Ca и P. Подобная закономерность и группировка тонштейнов была выявлена ранее для тонштейнов черногорской свиты Бейского месторождения Минусинского бассейна [16].

Значение алюмокремниевого модуля ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) для каолинита составляет 1,18. Для изученных прослоев отношение SiO_2 к Al_2O_3 изменяется от 0,94 до 1,82.

Величина титанового модуля ($\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) для изученных образцов изменяется в пределах 0,007–0,081. Такой диапазон отношения TiO_2 к Al_2O_3 характерен как для тонштейнов Минусинского бассейна [4, 16, 17], так и для тонштейнов мира [18, 19].

Величина титанового модуля успешно применяется при идентификации первичного состава пирокластического материала, из которого сформировались тонштейны. Согласно данным Д.А. Спирса и Р. Канариса-Сотириу [20], тонштейны, образованные из риолитовой пирокластике, характеризуются величиной $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ меньше 0,02, из основной – больше 0,06. Величина титанового модуля для пирокластике среднего и щелочного составов находится в пределах от 0,02 до 0,06. Согласно этим показателям, среди тонштейнов Черногорского месторождения можно выделить три группы прослоев. К первой группе относятся прослой с низким значением $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0,007–0,020), ко второй – с промежуточным (0,023–0,048), к третьей – с высоким значением титанового модуля (0,061–0,081). Такой разброс величины титанового модуля может свидетельствовать о разнообразном составе исходной пирокластике, сформировавшей тонштейны.

По сравнению со средним составом глинистых сланцев изученные тонштейны в целом отличаются повышенным содержанием PЗЭ, Cu, Zn, Ga, As, Sr, Y, Zr, Nb, Sn, Ba, Hf, Ta, W, Hg, Pb, Th, U (табл. 2). В то же время концентрация микроэлементов в тонштейнах Черногорского месторождения неоднородна, что объясняется различным составом исходной пирокластике.

Для идентификации состава пирокластического материала используется комплекс методов, основывающихся на малоподвижных в зоне гипергенеза химических элементах. Помимо титанового модуля, комплекс методов включает в себя диаграмму Дж.А. Винчестера и Р.А. Флойда ($\text{Nb}/\text{Y}-\text{Zr}/\text{TiO}_2$), нормирование PЗЭ, исследование содержания и соотношения радиоактивных элементов [23].

Таблица 1. Породообразующие оксиды (вес. %) в тонштейнах Черногорского месторождения

Table 1. Rock-forming oxides (wt. %) in tonsteins of the Chernogorskoe deposit

Оксид Oxide	ДВ-02	ДВ-17-02	Чер-4-17	Чер-5-17	Ч-4-15	Ч-8-15	Ч-15-15	Чер-3-17	Ч-22-15-2	Чер-1-17	Чер-2-17	Ч-45-15
SiO ₂	52,32	52,22	30,17	17,94	41,48	53,57	54,08	53,43	48,76	51,09	52,78	32,05
TiO ₂	0,29	1,15	1,29	0,56	1,09	0,80	1,56	1,25	0,63	1,40	0,85	0,23
Al ₂ O ₃	41,92	41,63	21,19	19,03	33,65	35,16	41,49	42,20	40,34	41,34	42,95	32,38
Fe ₂ O ₃	3,83	0,36	5,00	15,12	9,15	3,83	0,58	0,52	1,06	4,31	1,28	1,58
MnO	0,10	0,01	0,15	0,32	0,16	0,05	0,01	0,01	0,01	0,08	0,01	0,02
MgO	0,88	0,20	7,41	11,62	5,14	2,01	0,38	0,37	0,43	0,34	0,35	0,56
CaO	0,25	2,03	25,55	28,40	7,19	1,93	0,42	0,42	4,53	0,28	0,18	15,00
Na ₂ O	0,15	0,42	0,16	0,16	0,13	0,42	0,17	0,24	0,32	0,24	0,23	0,37
K ₂ O	0,09	0,14	0,29	0,05	0,28	0,84	0,35	0,30	0,16	0,21	0,22	0,30
P ₂ O ₅	0,09	1,58	8,47	6,55	0,17	0,09	0,23	0,28	2,88	0,12	0,20	14,90
ППП/LOI	46,48	25,34	24,04	37,10	25,78	19,45	22,53	25,24	50,08	26,73	30,84	35,69
Сумма/Sum	99,92	99,73	99,68	99,78	98,42	98,71	99,26	99,02	99,15	99,39	99,03	97,39
TiO ₂ /Al ₂ O ₃	0,007	0,028	0,061	0,029	0,032	0,023	0,037	0,030	0,016	0,034	0,020	0,007
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	1,25	1,25	1,42	0,94	1,23	1,52	1,30	1,27	1,21	1,24	1,23	0,99
Оксид Oxide	Ч-44-15	Ч-39-15	Ч-42-15	Чер-6-17	Чер-7-17	Чер-8-17	Гиг-4-17	Ч-38-15	Ч-34-15	Ч-30-15	Ч-29-15	
SiO ₂	55,72	61,38	56,51	56,48	52,98	54,98	53,54	41,88	51,06	53,08	51,86	
TiO ₂	0,35	0,49	0,39	1,90	0,82	0,31	1,03	2,69	1,32	0,50	3,21	
Al ₂ O ₃	34,61	33,76	38,62	39,28	43,07	42,77	43,61	33,33	42,16	43,61	42,04	
Fe ₂ O ₃	5,59	1,84	1,88	0,67	1,16	0,45	0,79	2,47	1,58	1,01	1,06	
MnO	0,04	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,01	0,02	0,01	
MgO	1,95	1,07	0,79	0,15	0,34	0,16	0,25	0,43	0,48	0,35	0,34	
CaO	0,46	0,15	0,21	0,10	0,14	0,11	0,15	10,90	1,35	0,32	0,30	
Na ₂ O	0,57	0,41	0,24	0,23	0,26	0,25	0,25	0,60	0,35	0,46	0,31	
K ₂ O	0,50	0,79	0,49	0,15	0,26	0,25	0,17	0,17	0,14	0,18	0,19	
P ₂ O ₅	0,06	0,05	0,05	0,09	0,07	0,05	0,12	6,34	0,77	0,06	0,11	
ППП/LOI	49,83	30,21	25,47	25,31	28,09	28,12	29,83	68,11	40,81	57,64	35,24	
Сумма/Sum	99,86	99,96	99,20	99,08	99,09	99,33	99,90	98,83	99,21	99,59	99,43	
TiO ₂ /Al ₂ O ₃	0,010	0,015	0,010	0,048	0,019	0,007	0,024	0,081	0,031	0,012	0,076	
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	1,61	1,82	1,46	1,44	1,23	1,29	1,23	1,26	1,21	1,22	1,23	

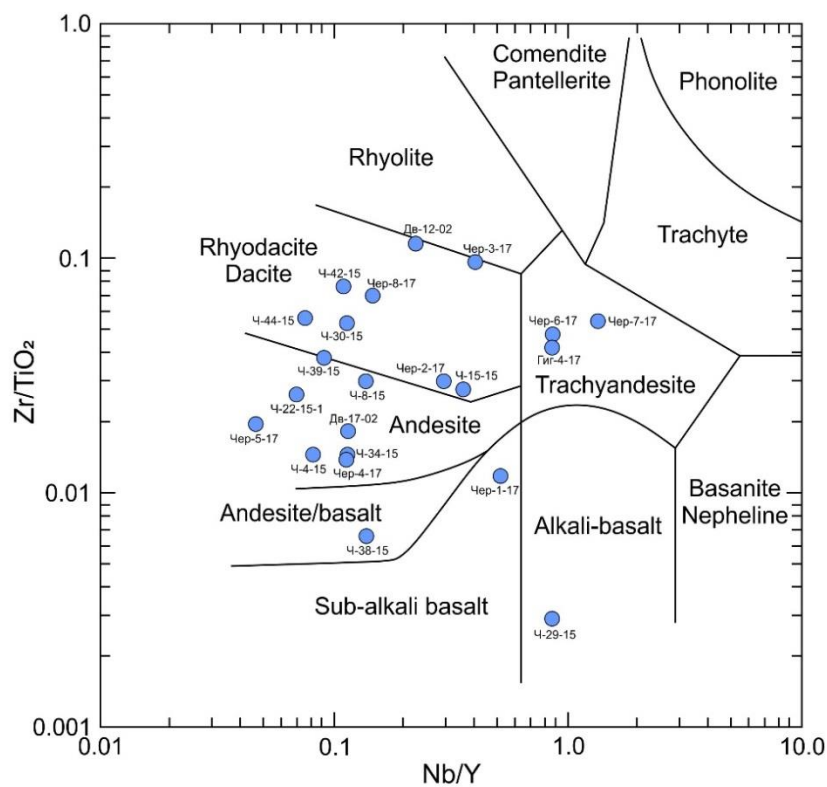


Рис. 4. Классификационная диаграмма тонштейнов Черногорского месторождения [24]

Fig. 4. Discriminant diagram of tonsteins of the Chernogorskoe deposit [24]

Таблица 2. Содержание химических элементов в тонштейнах Черногорского месторождения, г/т

Table 2. Content of chemical elements in the Chernogorskoe deposit, ppm

Элементы Elements	Кларк глинистых сланцев [21] Clark for shales [21]	риодацит rhyodacite				андезит andesite	базальт basalt	щелочные alkaline			
		ДВ-12-02	Ч-42-15	Чер-8-17	Ч-30-15	Чер-4-17	Ч-29-15	Ч-4-15	Ч-8-15	Ч-15-15	ДВ-17-02
Be	2,8	1,47	0,53	0,59	1,48	2,26	0,28	1,02	1,29	1,01	1,17
Sc	15	1,19	3,13	3,4	13,3	48,9	12,8	9,74	7,83	9,31	3,83
V	120	6,2	16,8	6,67	14,2	84,2	20,2	6,54	26,2	17,8	7,97
Cr	76	35,5	37,6	15,8	22	45	14,2	13,9	47,1	23,2	21,5
Co	19	16,6	2,55	1,01	1,81	36,7	1,31	3,96	5,52	2,47	5,9
Ni	47	41,2	13,3	10,9	24,3	84,3	8,26	14,9	42,7	33,8	76,6
Cu	36	–	–	45,6	92,3	50,5	49,6	–	–	–	–
Zn	52	33,2	19,8	11,5	38,8	94,2	50	83,1	204	59,3	21,5
Ga	16	45,4	25,4	29,8	29	19,2	39,1	21,6	28,2	61,4	48,4
As	9	–	3,7	1,4	2,42	20,5	0,72	20,4	14,7	28,7	–
Rb	130	3,17	15,5	6,99	4,91	5,44	5,09	5,4	20,6	7,7	3,46
Sr	240	98	61	65	195	1367	142	152	76	144	865
Y	31	8,4	29,1	24,3	21,2	92,5	9,8	61,3	54	79,6	48,9
Zr	190	206	177	129	161	109	56	95	143	258	126
Nb	11	1,86	3,14	3,53	2,38	10,37	8,26	4,93	7,26	28,1	5,55
Mo	1,6	2,37	1,14	–	1,6	2,73	1,09	1,18	1,29	1,61	1,83
Cd	1	0,52	1,01	0,47	0,81	0,33	0,81	0,43	0,9	1,51	0,68
Sn	3,5	9,8	3,21	10,38	5,12	1,58	3,12	4,75	5,62	5,93	5,63
Sb	1	–	0,3	0,51	0,18	0,98	0,04	0,33	0,62	0,17	–
Cs	10	0,17	1,96	2,53	1	0,13	0,32	0,23	0,96	0,32	0,2
Ba	460	162	178	208	474	698	721	1278	425	442	614
La	48	8,6	98	44,8	22,9	57,9	5,1	119	103	84,3	65,7
Ce	75	26,7	166	102	108	104	19	250	215	181	118
Pr	10	3,1	17,2	11,27	15,1	11,8	2,45	29,8	24,9	21,5	13,1
Nd	36	14,8	60,5	41,6	66,6	47,1	11,8	112	85,1	85,3	46,7
Sm	8	4,1	9,92	8,13	12,4	9,18	3,4	20,6	16,8	18,3	11,1
Eu	1,2	0,54	1,67	1,01	2,18	3,03	0,71	2,19	2,45	3,62	1,86
Gd	5,8	3	8,41	7,08	10,6	12	2,68	17,3	14,7	18,1	11,9
Tb	0,8	0,45	1,04	0,89	1,05	1,92	0,37	2,33	2,11	2,56	1,69
Dy	4,4	2,49	5,74	5,64	5,94	11,9	2,28	11,6	11,4	16,4	7,63
Ho	0,7	0,32	1,12	1,07	1,14	2,55	0,34	2,42	2,14	3,32	1,63
Er	1,9	1,11	3	3,18	2,41	7,31	1,57	6,56	5,51	7,53	3,81
Tm	0,6	0,16	0,39	0,45	0,38	0,93	0,2	0,86	0,87	1,07	0,49
Yb	2,5	1,05	2,74	3,13	2,1	5,39	1,25	5,13	5,35	7,23	2,76
Lu	0,4	0,15	0,36	0,43	0,32	0,8	0,19	0,8	0,74	1,01	0,45
Hf	5	6,8	5,2	5	6,5	4,2	2,6	3,5	4,9	11,4	3,7
Ta	1,4	3,4	1,5	0,5	1,7	0,02	1,3	2,7	2	5,2	2,1
W	2,6	1,15	2,14	1,99	1,44	0,99	2,23	1,97	1,88	2,98	3,79
Au	0,0065	–	0,0287	33,7	0,0349	0,0017	0,0326	0,0329	0,0171	0,0084	–
Hg, ppb	89	967	418	20	–	94	51	175	431	77	753
Pb	14	29,3	31,5	17,8	39	17,3	9,4	38,6	88,7	21,8	19,7
Th	10	148	23,8	18,4	20,6	7	6,6	21,7	26,7	26,9	26,1
U	4,5	4,1	8,6	7,6	3,3	2,3	1,6	5,5	6,6	11,1	1,7
∑РЗЭ	195	67	376	230	251	276	51	582	490	451	287
Th/U	2,2	35,7	2,8	2,4	6,3	3	4,2	4	4	2,4	15,2
Eu/Eu*	–	0,47	0,56	0,41	0,58	0,88	0,72	0,35	0,48	0,61	0,5

значение (value) $Eu/Eu^ = Eu_N / [(Sm_N)(Gd_N)^{1/2}]$ по (according to) [22].

Как видно на рис. 4, большинство образцов тонштейнов Черногорского месторождения занимают поля классификационной диаграммы, соответствующие риодацитам и андезитам. К полно трахиандезитов относятся три образца. Использование диаграммы имеет ограничения, так как элементы, на отношении которых основана диаграмма, имеют различную подвижность в условиях палеоболота. Так, ниобий и цирконий в процессе преобразования пеплового материала выносятся значительно, чем титан и иттрий. Корректировки данных с учетом выносимого вещества из прошлая в уголь показывают, что результаты

интерпретации для исследованных проб смещаются в сторону возрастания щелочности и кислотности [23].

Дополнительным критерием восстановления состава пеллов является нормирование РЗЭ. На рис. 5, а показаны графики нормирования РЗЭ на хондрит для тонштейнов Черногорского месторождения. Нормированные на хондрит графики распределения РЗЭ для большинства изученных образцов характеризуются отчетливой отрицательной европиевой аномалией. Ее величина варьирует в пределах 0,35–0,65. На кривых распределения РЗЭ отмечается преобладание легких РЗЭ над тяжелыми. Подобные графики распределе-

ния с отрицательной европиевой аномалией характерны для пирокластике кислого состава.

Среди изученных тонштейнов выделены разности, нормированные графики которых имеют сложную конфигурацию со слабо выраженной отрицательной

европиевой аномалией (рис. 5, б). Такие графики распределения могут свидетельствовать о вкладе пирокластического материала среднего или основного состава при формировании прослоя.

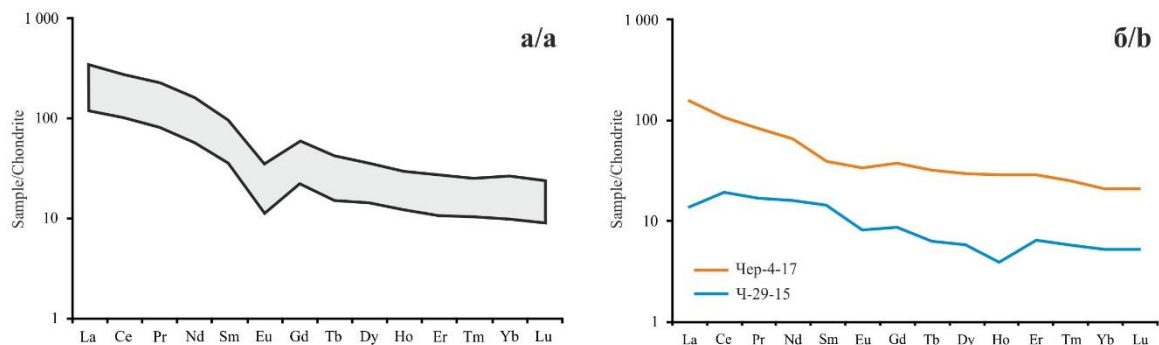


Рис. 5. Нормированные графики распределения РЗЭ в тонштейнах Черногорского месторождения: а) тонштейны кислого состава; б) тонштейны среднего и основного состава. Нормировано на хондрит [25]

Fig. 5. Chondrite-normalized REE patterns in tonsteins of the Chernogorskoe deposit: а) felsics tonsteins; б) intermediate and mafics tonsteins. Chondrite data from [25]

Обсуждение результатов

Наибольшее распространение в угольных пластах Черногорского месторождения имеют тонштейны, которые образовались с участием пирокластике кислого состава. Для таких прослоев характерны высокие концентрации тория. В связи с тем, что этот элемент отличается низкой миграционной способностью в зоне гипергенеза, его концентрация в тонштейнах сопоставима с исходными породами. В то же время с высокой концентрацией Th связана повышенная радиоактивность прослоев. Она регистрируется при гамма-каротаже, а также при применении малогабаритного радиометрического оборудования в горных выработках. Еще одной отличительной особенностью тонштейнов, сформированных из пеплов кислого состава, является низкое значение титанового модуля. В большинстве случаев такие тонштейны соответствуют полям риолитов, риодацитов на диаграмме Винчестера и Флойда. На графиках распределения РЗЭ, нормированных на хондрит, отмечается ярко выраженная отрицательная европиевая аномалия.

Среди изученных тонштейнов были выделены разности, образованные из пирокластике щелочного ряда. Для таких пород характерна высокая концентрация Y, Zr, Nb, Hf, Ta, Th, РЗЭ. Они характеризуются повышенным значением титанового модуля по сравнению с породами кислого состава. Графики распределения РЗЭ, нормированных на хондрит, характеризуются отрицательной европиевой аномалией. Классификационная диаграмма Винчестера и Флойда применима для таких пород не во всех случаях. Иногда среди тонштейнов, образованных из пирокластике щелочного ряда, диагностируются разности с высокой концентрацией P, Sr, и Ba, а в их минеральном составе присутствуют фосфаты (апатит, гоэцит). Так, в угольном пласте Двухаршинный диагностировано два тонштейна (Дв-12-02, Дв-17-02). Тонштейн Дв-12-02 образовался из пирокластике риолитового со-

става. Концентрация тория в породном прослое составляет 68 г/т, а в золе угля на контакте с тонштейном – 99 г/т над и 269 г/т под прослоем. Концентрация РЗЭ в тонштейне – 67 г/т, в золе угля над прослоем – 0,24 %, под ним – 0,07 %. Содержание циркония в золе угля, вмещающего прослой, составляет 942–1330 г/т (рис. 6). Тонштейн Дв-17-02 сформировался при участии пирокластике кислого состава щелочного ряда. Данный прослой имеет меньшую концентрацию тория – 26 г/т, а зола угля, вмещающего тонштейн, также имеет меньшие его концентрации, чем зола угля на контакте с тонштейном Дв-12-02. Однако значение суммы РЗЭ в прослое достигает 287 г/т, а в золе под прослоем – 0,38 %. Концентрация циркония в золе угля непосредственно на контакте с тонштейном составляет 0,2 %, а на удалении от прослоя (2 см) увеличивается до 0,4 %. Схема накопления ниобия в золе угля такая же, как и циркония. Наибольшие значения достигают 170 г/т (рис. 6). В углях раннепермского возраста Кузнецкого и Минусинского бассейна известны редкометалльно-угольные месторождения, связанные с пирокластикой кислого состава щелочного ряда [26, 27].

Наличие высокой концентрации тория для риолитовой пирокластике и более значительное накопление РЗЭ, Zr и Nb для кислой пирокластике щелочного ряда может служить индикатором при восстановлении исходного состава тонштейнов, а также для выявления пеплового материала в угле, представленного в рассеянном виде.

Тонштейны в месторождении представлены также разностями среднего и основного состава. Такие разности характеризуются высоким значением титанового модуля, а на классификационной диаграмме Zr/TiO₂-Nb/Y занимают поля андезитов, базальтов. Для таких тонштейнов характерна относительно низкая концентрация Th – 8 г/т. Отличительной чертой является кривая распределения РЗЭ, нормированных

на хондрит. Нормированные кривые таких разновидностей тонштейнов характеризуются незначительным преобладанием легких РЗЭ над тяжелыми и отсутствием отрицательной Eu аномалии.

В пласте Великан-I выявлено три тонштейна (Ч-4-15, Ч-8-15, Ч-15-15). Они расположены на близком рас-

стоянии друг от друга и образуют пачку. Эти прослои сформировались из кислой пирокластике. Зола углей, находящихся на контакте с указанными тонштейнами, характеризуется аномально высоким содержанием РЗЭ – 0,16 %, Ga – 929 г/т, Y – 568 г/т, Zr – 2,5 %, Nb – 0,1 %, Hf – 615 г/т, Ta – 75 г/т, Th – 87 г/т, U – 93 г/т.

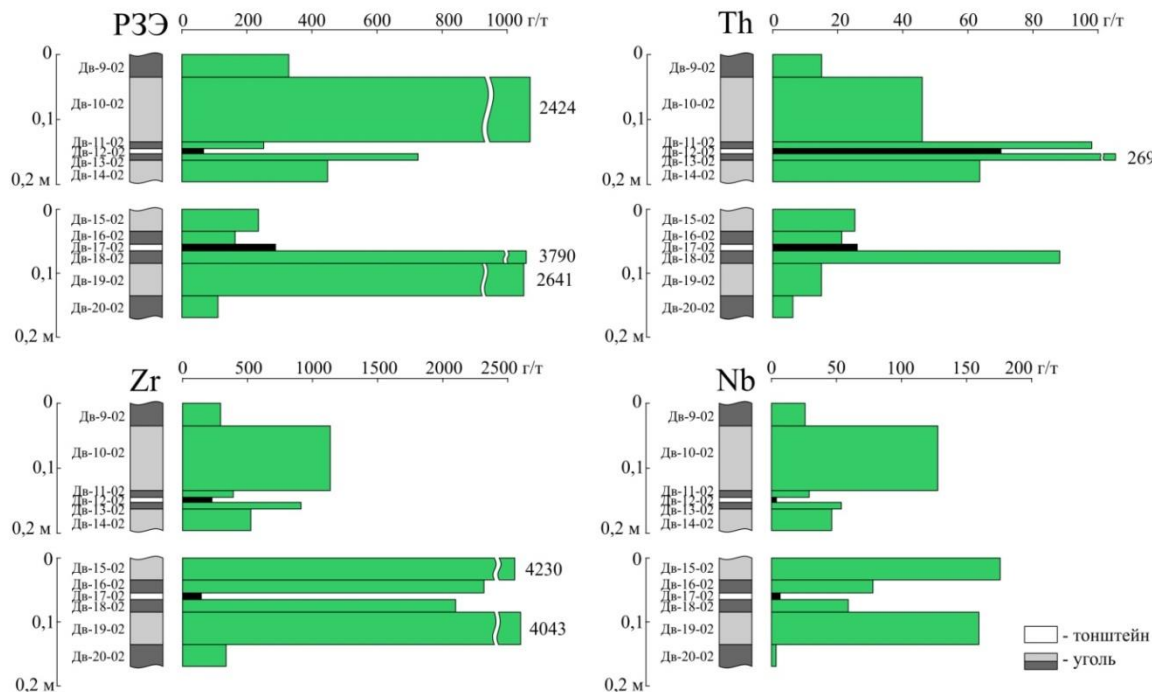


Рис. 6. Распределение РЗЭ, Th, Zr, Nb в золе угля в вертикальном разрезе пласта Двухаршинный
 Fig. 6. REE, Th, Zr, Nb distribution in coal ash in a vertical cross-section of the Dvukharshinny seam

Для пласта Гигант отмечено наличие наибольшего числа тонштейнов из всех пластов черногорской свиты данного месторождения. Тонштейн Ч-42-15 образовался из пирокластике кислого состава. Зола угля на контакте с этим прослоем обогащена РЗЭ – 706 г/т, Ga – 424 г/т, Y – 338 г/т, Zr – 0,4 %, Nb – 335 г/т, Hf – 109 г/т, Ta – 30 г/т, Th – 396 г/т, U – 165 г/т. Тонштейны Ч-34-15 и Ч-30-15 также сформировались из кислой пирокластике. Они находятся на небольшом расстоянии друг от друга (15 см), а зола угля, находяще-

гося между ними, характеризуется аномально высокими концентрациями РЗЭ – 0,2 %, Ga – 204 г/т, Y – 187 г/т, Zr – 0,4 %, Nb – 170 г/т, Hf – 107 г/т, Ta – 4 г/т, Th – 80 г/т, U – 39 г/т.

При исследованиях микроминерального состава тонштейнов встречаются кристаллы цирконов, иногда со следами коррозии [16]. РЗЭ встречаются в форме агрегатов и отдельных кристаллов, подверженных растворению. Такие образования обогащены РЗЭ, Th и P (рис. 7).

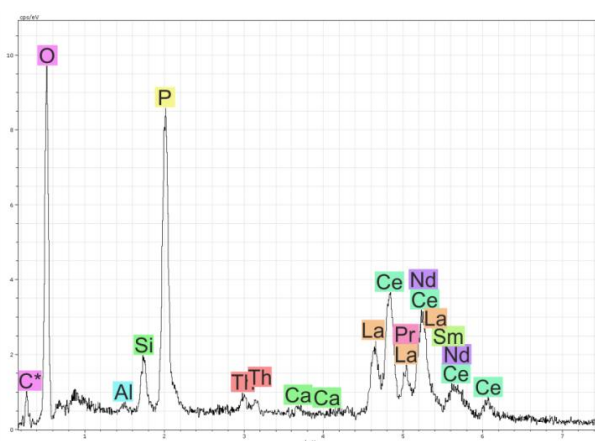
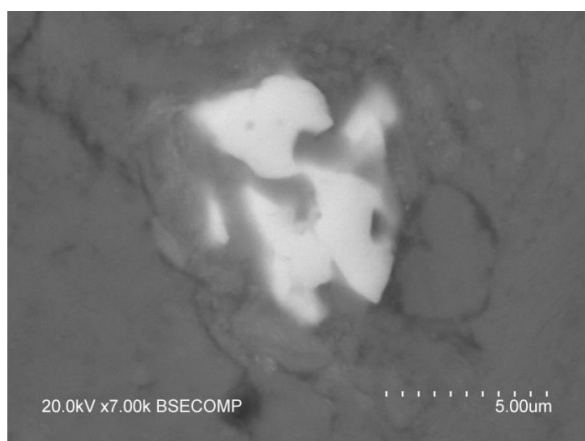


Рис. 7. Фосфат РЗЭ в тонштейне
 Fig. 7. REE phosphate in tonstein

Торий в тонштейнах встречается в составе фосфатов (рис. 8). Формы минералов, подверженных выщелачиванию, которые диагностируются в составе тон-

штейнов, свидетельствуют о перераспределении вещества из пеплового прослоя во вмещающее пространство.

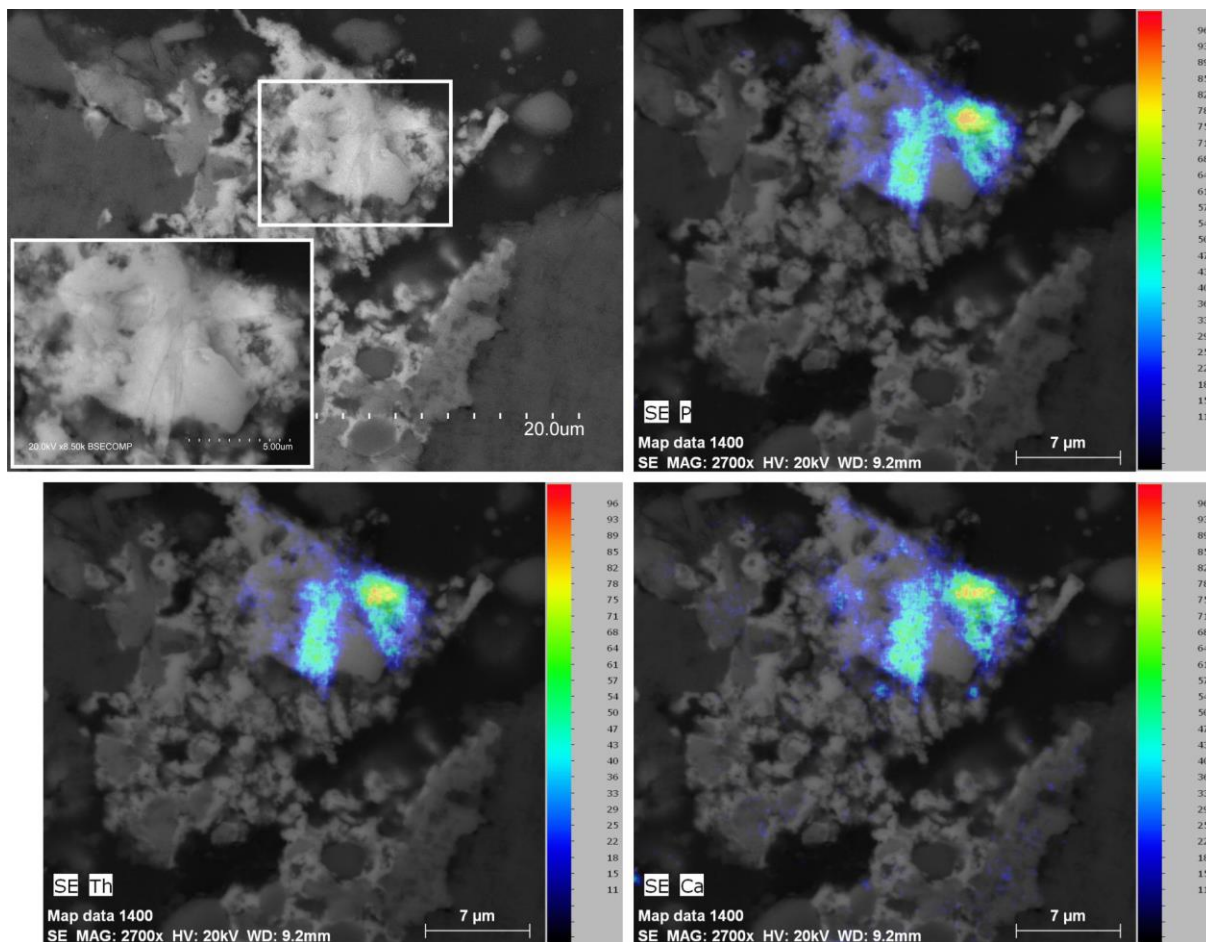


Рис. 8. Фосфат тория в тонштейне
Fig. 8. Thorium phosphate in tonstein

Используя минералого-геохимические особенности тонштейнов, обнаруженных в пластах Черногорского месторождения, можно восстановить цикличность изменения состава пеплового материала, поступавшего в палеоболотную среду. Нижняя часть пласта Гигант характеризуется наличием пеплового материала среднего состава, щелочность которого возрастает вверх по разрезу. Затем состав пирокластике изменяется до кислого, также с повышением щелочности в верхней части пласта.

В пласте Мощный, находящемся выше по разрезу, отмечается наличие кислой пирокластике, состав которой вверх по разрезу изменяется до среднего, а также характеризуется повышенной щелочностью.

В вышележащем пласте Великан наблюдается наличие пеплов кислого состава щелочного ряда, со снижением щелочности вверх по разрезу. В верхней части пласта состав пирокластике изменяется до среднего. Угольные пласты, лежащие выше (Безмянный, Двухаршинный) и в некоторых случаях имеющие следы повышенной щелочности, характеризуются наличием пеплов кислого состава.

Заключение

В ходе исследования было установлено, что тонштейны Черногорского месторождения обладают минералого-геохимическими особенностями, свидетельствующими об их вулканогенной апопепловой природе. Каолинит является преобладающим минералом в составе изученных тонштейнов. В меньшем количестве встречаются кварц, полевые шпаты, фосфаты.

С использованием комплекса критериев удалось восстановить состав исходного пирокластического материала, из которого были сформированы тонштейны. Большинство изученных тонштейнов являются продуктами преобразования кислой пирокластике. Среди этих прослоев выявлены разности щелочного ряда. В малой степени распространены тонштейны, образовавшиеся из пеплов среднего и основного составов.

Исследования показали, что с пирокластическим материалом в углях Черногорского месторождения связано накопление группы литофильных редких металлов, в том числе аномально высокие содержания РЗЭ, Zr, Hf, Nb, Y, Th.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-35-90010.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богомазов В.М. Стратиграфия и условия образования доугленосных и угленосных отложений карбона и перми Минусинского бассейна // Вопросы геологии угленосных отложений азиатской части СССР. – М.; Л.: Изд-во Академии наук СССР, 1961. – С. 79–116.
2. Ван А.В. Вулканогенный пепел в угленосных отложениях верхнего палеозоя Средней Сибири // Литология и полезные ископаемые. – 1972. – № 1. – С. 40–51.
3. Волкова И.Б. Тонштейны в угольных пластах Минусинского бассейна // Угольные бассейны и условия их формирования: Тез. докладов VI Всесоюз. геол. угольн. совещ. – Львов, 1980. – С. 121–122.
4. Адмакин Л.А. Типы тонштейнов в угольных пластах Минусинского бассейна // Литология и полезные ископаемые. – 1992. – № 2. – С. 49–56.
5. Арбузов С.И., Ершов В.В. Геохимия редких элементов в углях Сибири. – Томск: ИД «Д-Принт», 2007. – 468 с.
6. Comments on the geochemistry of rare-earth elements (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) with examples from coals of north Asia (Siberia, Russian Far East, North China, Mongolia, and Kazakhstan) / S.I. Arbutov, I.Y. Chekryzhov, R.B. Finkelman, Y.Z. Sun, C.L. Zhao, S.S. P'enok, M.G. Blokhin, N.V. Zarubina // International Journal of Coal Geology. – 2019. – V. 206. – P. 106–120.
7. Угольная база России. Т. 3. Угольные бассейны и месторождения Восточной Сибири. – М.: ООО «Геоинформцентр», 2002. – 488 с.
8. Государственная геологическая карта РФ. Масштаб 1:1000000 (третье поколение). Серия Алтае-Саянская. Лист N46 – Абакан. – СПб.: Картографическая фабрика Всероссийского научно-исследовательского геологического института, 2008.
9. Geologic setting and characterization of coals and the modes of occurrence of selected elements from the Franklin coal zone, Puget Group, John Henry No. 1 mine, King County, Washington, USA / M.E. Brownfield, R.H. Affolter, J.D. Cathcart, S.Y. Johnson, I.K. Brownfield, C.A. Rice // International Journal of Coal Geology. – 2005. – V. 63. – P. 247–275.
10. A preliminary study of mineralogy and geochemistry of four coal samples from northern Iran / F. Goodarzi, H. Sanei, L.D. Stasiuk, H. Bagheri-Sadeghi, J. Reyes // International Journal of Coal Geology. – 2006. – V. 65. – P. 35–50.
11. Mardon S.M., Hower J.C. Impact of coal properties on coal combustion by-product quality: examples from a Kentucky power plant // International Journal of Coal Geology. – 2004. – V. 59. – P. 153–169.
12. Mineralogy of the volcanic influenced Great Northern coal seam in the Sydney Basin, Australia / L. Zhao, C.R. Ward, D. French, I.T. Graham // International Journal of Coal Geology. – 2012. – V. 94. – P. 94–110.
13. Spears D.A., Duff P.McL.D., Caine P.M. The West Waterberg tonstein, South Africa // International Journal of Coal Geology. – 1988. – V. 9. – P. 221–233.
14. Bohor B.F., Triplehorn D.M. Altered volcanic ash layers in coal bearing sequences // Tonsteins: altered volcanic ash layers in coal-bearing sequences. – 1993. – V. 285 (Special Paper). – 42 p.
15. Rao P.D., Walsh D.E. Nature and distribution of phosphorus minerals in Cook Inlet coals, Alaska // International Journal of Coal Geology. – 1997. – V. 33. – P. 19–42.
16. Вергунов А.В., Арбузов С.И., Соболенко В.М. Минералогия и геохимия тонштейнов в углях Бейского месторождения Минусинского бассейна // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330. – № 2. – С. 155–166.
17. An unusual occurrence of ferroan magnesite in a tonstein from the Minusinsk Basin in Siberia, Russia / L.N. Thompson, R.B. Finkelman, S.I. Arbutov, D.H. French // Chemical Geology. – 2021. – V. 568. URL: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120131> (дата обращения 15.05.2021).
18. Altered volcanic ashes in coal and coal-bearing sequences: a review of their nature and significance / S. Dai, C.R. Ward, I.T. Graham, D. French, J.C. Hower, L. Zhao, X. Wang // Earth-Science Reviews. – 2017. – V. 175. – P. 44–74.
19. Spears D.A., Arbutov S.I. A geochemical and mineralogical update on two major tonsteins in the UK Carboniferous Coal Measures // International Journal of Coal Geology. – 2019. – V. 210. URL: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.05.006> (дата обращения 15.05.2021).
20. Spears D.A., Kanaris-Sotiriou R. A geochemical and mineralogical investigation of some British and other European tonsteins // Sedimentology. – 1979. – V. 26. – P. 407–425.
21. Grigorev N.A. Average concentrations of chemical elements in rocks of the upper continental crust // Geochemistry International. – 2003. – V. 41. – № 7. – P. 711–718.
22. Taylor S.R., McLennan S.M. The continental crust: its composition and evolution. – Oxford: Blackwell Scientific, 1985. – 312 p.
23. Минералого-геохимическая идентификация продуктов эксплозивного вулканизма в углях Минусинского бассейна / С.И. Арбузов, С.С. Ильенко, А.В. Вергунов, М.В. Шалдыбин, В.М. Соболенко, П.Е. Некрасов // Петрология магматических и метаморфических комплексов. Вып. 9. Материалы IX Всероссийской петрографической конференции с международным участием. – Томск: Изд-во Томского ЦНТИ, 2017. – С. 35–37.
24. Winchester J.A., Floyd P.A. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements // Chemical Geology. – 1977. – V. 20. – P. 325–343.
25. McDonough W.F., Sun S.-s. The composition of the Earth // Chemical Geology. – 1995. – V. 120. – P. 223–253.
26. Geochemistry, mineralogy and genesis of rare metal (Nb-Ta-Zr-Hf-Y-REE-Ga) coals of the seam XI in the south of Kuznetsk Basin, Russia / S.I. Arbutov, D.A. Spears, A.V. Vergunov, S.S. P'enok, A.M. Mezhibor, V.P. Ivanov, N.A. Zarubina // Ore Geology Reviews. – 2019. – V. 113. URL: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103073> (дата обращения 15.05.2021).
27. Вергунов А.В., Арбузов С.И., Еремеева В.В. Минералогия, геохимия и генезис редкометалльного Zr-Nb-Hf-Ta-P3Э-Ga оруденения в пласте XXX Минусинского бассейна // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 7. – С. 49–62.

Поступила 26.05.2021 г.

Информация об авторах

Вергунов А.В., инженер-исследователь отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 553.493:550.42

MINERALOGY AND GEOCHEMISTRY OF TONSTEINS IN COALS OF CHERNOGORSKOE DEPOSIT OF THE MINUSINSK BASIN

Alexey V. Vergunov,
alexeivergunov@rambler.ru

National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

The relevance of the research is determined by the necessity for assessment of volcanic pyroclastic material impact on formation of geochemical background of rare elements in coal.

The main aim of the research is to study the mineralogical and geochemical features of tonsteins and enclosing coals of chernogorskaya suite in the Chernogorskoe coal deposit (Minusinsk coal basin).

Objects of the research are tonsteins and enclosing coals of chernogorskaya suite in the Chernogorskoe coal deposit (Minusinsk coal basin).

Methods: sampling of coal seams of chernogorskaya suite in the Chernogorskoe coal deposit; chemical composition is estimated with inductively coupled plasma mass-spectrometry, instrumental neutron activation analysis, x-ray fluorescence methods; mineral composition is defined with optical microscopy, scanning electron microscopy, x-ray diffractometry.

Results. The paper studies mineralogical and geochemical characteristics of the tonsteins in chernogorskaya suite of the Chernogorskoe coal deposit (Minusinsk coal basin). Kaolinite is predominant in the composition of the studied tonsteins. Quartz, feldspar, and phosphates are found in smaller amounts. Integrated mineral and geochemical analysis allow determining the composition of the initial ash material, which served as a source for formation of tonsteins. Tonsteins formed from felsic volcanogenic pyroclastics are predominant. Tonsteins of felsic alkali-type volcanic genesis are less widespread. Tonsteins formed from intermediate and mafic volcanic material are rare. On the basis of the identified tonsteins, the sequence of changes in the composition of the pyroclastic material received during peat accumulation was restored. The study found that the pyroclastic material had a significant impact on accumulation of a group of lithophilic rare metals, including abnormally high concentrations of REE, Zr, Hf, Nb, Y, and Th.

Key words:

Coal, tonstein, geochemistry, volcanogenic pyroclastics, Minusinsk basin.

The reported study was funded by the RFBR, project number 19-35-90010.

REFERENCES

- Bogomazov V.M. Stratigrafiya i usloviya obrazovaniya douglenosnykh i ugleunosnykh otlozheniy karbona i permi Minusinskogo basseyna [Stratigraphy and conditions for the formation of pre-carboniferous and coal-bearing carbon and permian deposits of the Minusinsk basin]. *Voprosy geologii ugleunosnykh otlozheniy aziatskoy chasti SSSR* [Geology of coal-bearing sediments in the Asian part of the USSR]. Moscow, Leningrad, Academy of Sciences of the USSR Publ., 1961. pp. 79–116.
- Van A.V. Vulkanogenny pepel v ugleunosnykh otlozheniyakh verkhnego paleozoya Sredney Sibiri [Volcanogenic ash in coal-bearing sediments of the Upper Paleozoic of Middle Siberia]. *Lithology and mineral*, 1972, no. 1, pp. 40–51.
- Volkova I.B. Tonshteyny v ugolnykh plastakh Minusinskogo basseyna [Tonsteins in coal beds of the Minusinsk basin]. *Ugolnye basseyny i usloviya ikh formirovaniya. Tezisy dokladov VI Vsesoyuznogo geologicheskogo ugolnogo soveshchaniya* [Coal basins and their formation conditions. Proc. of the VI All-Union geological coal meeting]. Lvov, 1980. pp. 121–122.
- Admakin L.A. Tipy tonshteynov v ugolnykh plastakh Minusinskogo basseyna [Types of tonsteins in coal beds of the Minusinsk basin]. *Lithology and minerals*, 1992, no. 2, pp. 49–56.
- Arbuzov S.I., Ershov V.V. *Geokhimiya redkikh elementov v uglyakh Sibiri* [Geochemistry of rare elements in coals of Siberia]. Tomsk, D-Print Publ. house, 2007. 468 p.
- Arbuzov S.I., Cherkryzhov I.Y., Finkelman R.B., Sun Y.Z., Zhao C.L., Il'enok S.S., Blokhin M.G., Zarubina N.V. Comments on the geochemistry of rare-earth elements (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) with examples from coals of north Asia (Siberia, Russian far East, North China, Mongolia, and Kazakhstan). *International Journal of Coal Geology*, 2019, vol. 206, pp. 106–120.
- Ugolnaya baza Rossii. T. 3. *Ugolnye basseyny i mestorozhdeniya Vostochnoy Sibiri* [Coal base of Russia. Vol. III. Coal basins and deposits of Eastern Siberia]. Moscow, Geoinformtsentr Publ., 2002. 488 p.
- Gosudarstvennaya geologicheskaya karta RF. *Masshtab 1:1000000 (treyte pokolenie). Seriya Altaye-Sayanskaya. List N46, Abakan* [State geological map of the Russian Federation. Scale 1:1000000 (third generation). Series Altai-Sayan. Sheet N-46, Abakan]. St-Petersburg, Cartridge factory Russian Geological Research Institute, 2008.
- Brownfield M.E., Affolter R.H., Cathcart J.D., Johnson S.Y., Brownfield I.K., Rice C.A. Geologic setting and characterization of coals and the modes of occurrence of selected elements from the Franklin coal zone, Puget Group, John Henry No. 1 mine, King County, Washington, USA. *International Journal of Coal Geology*, 2005, vol. 63, pp. 247–275.
- Goodarzi F., Sanei H., Stasiuk L.D., Bagheri-Sadeghi H., Reyes J. A preliminary study of mineralogy and geochemistry of four coal samples from northern Iran. *International Journal of Coal Geology*, 2006, vol. 65, pp. 35–50.
- Mardon S.M., Hower J.C. Impact of coal properties on coal combustion by-product quality: examples from a Kentucky power plant. *International Journal of Coal Geology*, 2004, vol. 59, pp. 153–169.
- Zhao L., Ward C.R., French D., Graham I.T. Mineralogy of the volcanic influenced Great Northern coal seam in the Sydney Basin, Australia. *International Journal of Coal Geology*, 2012, vol. 94, pp. 94–110.
- Spears D.A., Duff P.McL.D., Caine P.M. The West Waterberg tonstein, South Africa. *International Journal of Coal Geology*, 1988, vol. 9, pp. 221–233.
- Bohor B.F., Triplehorn D.M. Tonsteins: altered volcanic ash layers in coal bearing sequences. *Geological Society of America*, 1993, vol. 285 Special Paper, pp. 42.
- Rao P.D., Walsh D.E. Nature and distribution of phosphorus minerals in Cook Inlet coals, Alaska. *International Journal of Coal Geology*, 1997, vol. 33, pp. 19–42.
- Vergunov A.V., Arbuzov S.I., Sobolenko V.M. Mineralogy and geochemistry of tonsteins in the Beysk coal deposit of the Minusinsk coal basin. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*.

- Geo Assets Engineering*, 2019, vol. 330, no. 2, pp. 155–166. In Rus.
17. Thompson L.N., Finkelman R.B., Arbuzov S.I., French D.H. An unusual occurrence of ferroan magnesite in a tonstein from the Minusinsk Basin in Siberia, Russia. *Chemical Geology*, 2021, vol. 568. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120131> (accessed 15 May 2021).
 18. Dai S., Ward C.R., Graham I.T., French D., Hower J.C., Zhao L., Wang X. Altered volcanic ashes in coal and coal-bearing sequences: a review of their nature and significance. *Earth-Science Reviews*, 2017, vol. 175, pp. 44–74.
 19. Spears D.A., Arbuzov S.I. A geochemical and mineralogical update on two major tonsteins in the UK Carboniferous Coal Measures. *International Journal of Coal Geology*, 2019, vol. 210. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.05.006> (accessed 15 May 2021).
 20. Spears D.A., Kanaris-Sotiriou R. A geochemical and mineralogical investigation of some British and other European tonsteins. *Sedimentology*, 1979, vol. 26, pp. 407–425.
 21. Grigorev N.A. Average concentrations of chemical elements in rocks of the upper continental crust. *Geochemistry International*, 2003, vol. 41, no. 7, pp. 711–718.
 22. Taylor S.R., McLennan S.M. *The Continental crust: its composition and evolution*. Oxford, Blackwell Scientific, 1985. 312 p.
 23. Arbuzov S.I., Ilenok S.S., Vergunov A.V., Shaldybin M.V., Sobolenko V.M., Nekrasov P.E. Mineralogo-geokhimicheskaya identifikatsiya produktov eksplozivnogo vulkanizma v uglyakh Minusinskogo basseyna [Mineralogical and geochemical identification of products of explosive volcanism in the coals of the Minusinsk basin]. *Petrologiya magmaticheskikh i metamorficheskikh kompleksov. Vyp. 9. Materialy IX Vserossiyskoy petrograficheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiyem* [Petrology of magmatic and metamorphic complexes. Iss. 9. Materials of the IX All-Russian Petrographic Conference with international participation]. Tomsk, Tomsk scientific and technical information center Publ., 2017. pp. 35–37.
 24. Winchester J.A., Floyd P.A. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chemical Geology*, 1977, vol. 20, pp. 325–343.
 25. McDonough W.F., Sun S.-s. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 1995, vol. 120, pp. 223–253.
 26. Arbuzov S.I., Spears D.A., Vergunov A.V., Ilenok S.S., Mezhibor A.M., Ivanov V.P., Zarubina N.A. Geochemistry, mineralogy and genesis of rare metal (Nb-Ta-Zr-Hf-Y-REE-Ga) coals of the seam XI in the south of Kuznetsk Basin, Russia. *Ore Geology Reviews*, 2019, vol. 113. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103073> (accessed 15 May 2021).
 27. Vergunov A.V., Arbuzov S.I., Eremeeva V.V. Mineralogy, geochemistry and genesis of rare metal Zr-Nb-Hf-Ta-REE-Ga mineralization of the seam XXX of Minusinsk basin. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2020, vol. 331, no. 7, pp. 49–62. In Rus.

Received: 26 May 2021.

Information about the authors

Alexey V. Vergunov, research engineer, National Research Tomsk Polytechnic University.